(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 526 923 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**25.02.2009 Patentblatt 2009/09**

(21) Anmeldenummer: **03765002.5**

(22) Anmeldetag: **16.07.2003**

(51) Int Cl.:
***B05D 7/00*** *(2006.01)* ***C08J 7/04*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
**PCT/EP2003/007709**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
**WO 2004/009251 (29.01.2004 Gazette 2004/05)**

(54) **STRAHLUNGSHÄRTBARE LACKSYSTEME MIT TIEFTEMPERATURELASTISCHER UNTERSCHICHT**

RADIATION-CURABLE PAINT SYSTEMS HAVING A LOWER LAYER WITH LOW-TEMPERATURE ELASTICITY

SYSTEMES DE PEINTURES DURCISSABLES PAR RAYONNEMENT COMPORTANT UNE COUCHE INFERIEURE ELASTIQUE A BASSE TEMPERATURE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **23.07.2002 DE 10233521**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**04.05.2005 Patentblatt 2005/18**

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
- **DIETSCHE, Frank**
  **69198 Schriesheim (DE)**
- **JAWOREK, Thomas**
  **67169 Kallstadt (DE)**
- **SCHWALM, Reinhold**
  **67157 Wachenheim (DE)**
- **WEBER, Martin**
  **67487 Maikammer (DE)**
- **STEININGER, Helmut**
  **67551 Worms (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**DE-A- 19 956 483**
**US-A- 5 146 531**
**US-A- 5 492 733**
**US-A- 5 939 188**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 526 923 B1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften von hochkratzfesten strahlungshärtbaren Lacksystemen, nach diesem Verfahren erhältliche Lackierungen und die Verwendung solcher Lackierungen.

**[0002]** Eine hohe Kratzfestigkeit ist eine weitverbreitete Forderung an Lacke. Dazu werden beispielsweise in der Automobilindustrie Kunststoffteile mit einer kratzfesten Klarlackierung überzogen, bei denen es sich zum einen um thermisch härtende, sog. Ein- oder Zwei-Komponenten-PU-Lacke handeln kann, oder zum anderen bevorzugt um Klarlacke, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung härten. Bei harten Lackierungen stellt sich jedoch häufig das Problem, daß ein in der Lackierung initierter Mikroriß sich sehr örtlich definiert durch die Lackierung in das Substrat, auf das der Lack aufgebracht wird, fortpflanzt, wie es z.B. in der DE-A1 199 56 483 beschrieben ist.

**[0003]** DE-A1 199 56 483 beschreibt lackierte Kunststofformteile, die auf einer Kunststoffschicht aus mindestens einem Pfropfpolymerisat aus einer kautschukelastischen Pfropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $T_g$ unter 10 °C und einer Pfropfauflage mit einer $T_g$ von mehr als 30 °C, mindestens eine Lackierung mit bestimmten Eigenschaften aufweisen. Eine Kautschukphase befindet sich somit im Substrat verteilt.

**[0004]** Nachteilig an dem beschriebenen Verfahren ist, daß derlei Pfropfpolymerisate nur unzureichend an den Decklack kovalent anbinden können, da nur über den Volumenbruch der elastomeren Komponente des Blends gepfropft werden kann. Insbesondere ist es für einen hochbruchsicheren Lackaufbau wichtig, kleine Mikrorisse durch eine kontinuierliche Elastomerschicht am Ausbreiten zu hindern. DE-A1 199 20 801 beschreibt spezielle mehrschichtige Klarlackierungen, bei denen jede Klarlackschicht strahlungshärtbar ist wobei eine Schicht durch anorganischer Nanopartikel kratzfest ausgerüstet wird.

**[0005]** DE-A1 100 27 268 beschreibt spezielle mehrschichtige Klarlackierungen, in denen die Härtung in einem Schritt mittels thermischer Vernetzung von Polyolen auf Basis von Acrylatcopolymeren mit Triazinvernetzer erfolgt, dies kann gleichzeitig oder aufeinanderfolgend geschehen.

**[0006]** WO 99/26732 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat ein Beschichtungsmittel und eine Klarlackschicht aufgebracht werden.

**[0007]** Nachteilig an diesen genannten Schriften ist, daß auch bei Anwendung der dort offenbarten technischen Lehre die Kratzfestigkeit, insbesondere die Problematik der Rißbildung im Lack, nicht den heutigen Anforderungen zu genügen vermag.

**[0008]** Es bestand daher die Aufgabe, eine Lackierung zu entwickeln, die eine sehr hohe Kratzfestigkeit mit einer guten Haftung zum Substrat bei gleichzeitig verringerter Rißfortpflanzung in das Substrat aufweist.

**[0009]** Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Mehrschichtlackierung auf einem Substrat, enthaltend mindestens ein strahlungshärtbares Lacksystem (F) und mindestens eine zwischen Substrat und strahlungshärtbarem Lacksystem (F) befindliche elastische Zwischenschicht (D) mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) von -20 °C oder niedriger (gemessen im Frequenzbereich bis 1000 Hz) .

**[0010]** Ein in einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung in einem außen befindlichen Lacksystem (F) entstandener Riß pflanzt sich bei in den beschriebenen Verwendungen typischen Belastungen nicht durch die elastische Zwischenschicht (D) hindurch fort, so daß das Substrat, auf dem die Mehrschichtlackierung aufgebracht ist, nicht geschädigt wird und seine charakteristischen mechanischen Eigenschaften behält.

**[0011]** Eine solche erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung kann weitere Schichten enthalten. Beispielsweise besteht eine erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung aus folgenden Schichten, die typischerweise folgendermaßen angeordnet sein können:

(F) mindestens ein strahlungshärtbares Lacksystem,
(E) gegebenenfalls mindestens eine pigmentierte und/oder mit Effektstoffen versehene Schicht,
(D) mindestens eine elastische Zwischenschicht (D) mit einer Glasübergangstemperatur ($T_g$) von -20 °C oder niedriger,
(C) gegebenenfalls mindestens eine Schicht, ausgewählt aus der Gruppe Primer, Basislack, Grundierung, pigmentierter oder mit Effektstoffen versehener Lack und Substrat 2,
(B) gegebenenfalls mindestens einer elastischen Zwischenschicht, falls Schicht (C) ein Substrat 2 ist sowie
(A) Substrat 1 mit einer Zähigkeit nach DIN EN ISO 179/1fU bei 23 °C und 50 % Feuchtigkeit von mindestens 20 kJ/m$^2$.

**[0012]** Der Aufbau einer solchen Mehrschichtlackierung ist dabei in der Regel in der angegebenen Reihenfolge, so daß sich das Substrat 1 (A) vereinbarungsgemäß unten, das strahlungshärtbare Lacksystem (F) oben und die elastische Zwischenschicht (D) dazwischen befindet.

**[0013]** Substrate 1 und/oder 2 in den Schichten (A) und/oder (C) können beispielsweise sein Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Metalle oder beschichtete Metalle, bevorzugt sind Papier, Kunststoffe oder Metalle, besonders bevorzugt sind Kunststoffe und ganz besonders bevorzugt transparente Kunststoffe.

**[0014]** Als Kunststoffe werden dabei die dem Fachmann an sich bekannten technischen Kunststoffe verstanden mit Zähigkeiten gem. DIN EN ISO 179/1fU bei 23 °C und 50 % Feuchtigkeit von mindestens 20, bevorzugt mindestens 25 $kJ/m^2$, z.B. Polymere und Copolymere, die (Meth)acrylsäureester, Vinylaromatische Verbindungen, z.B. Styrol, Divinylbenzol, Vinylester, z.B. Vinylacetat, halogenierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, konjugierte ungesättigte Verbindungen, z.B. Butadien, Isopren, Chloropren, α,β-ungesättigte Nitrile, z.B. Acrylnitril, einfach ungesättigte Verbindungen, z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, cyclische einfach ungesättigte Verbindungen, z.B. Cyclopenten, Cyclohexen, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactame, wie z.B. N-Vinylcaprolactam, Vinylether, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, iso-Propylvinylether, n-Butylvinylether in einpolymerisierter Form enthalten.

**[0015]** Namentlich genannt seien Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polybutadien, Polyester, Polyamide, Polyether, Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polyvinylacetal, Polyacrylnitril, Polyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Alkydharze, Epoxidharze oder Polyurethane, deren Block- oder Pfropfcopolymere und Blends davon.

**[0016]** Insbesondere genannt seien ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF, UP-Kunststoffe (Kurzzeichen gemäß DIN 7728) und aliphatische Polyketone.

**[0017]** Die genannten Kunststoffe können bevorzugt auch coronisiert sein. Die Substrate können wahlweise pigmentiert oder unpigmentiert sein.

**[0018]** Bevorzugte Substrate sind Polyolefine, wie z.B. PP(Polypropylen), das wahlweise isotaktisch, syndiotaktisch oder ataktisch und wahlweise nicht-orientiert oder durch uni- oder bisaxiales Recken orientiert sein kann, SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymere), PC (Polycarbonate), PMMA (Polymethylmethacrylate), PBT (Poly(butylenterephthalat)e), PA (Polyamide), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymere) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere), sowie deren physikalische Mischungen (Blends). Besonders bevorzugt sind PP, SAN, ABS, ASA sowie Blends von ABS oder ASA mit PA oder PBT oder PC.

**[0019]** Substrate 1 in Schicht (A) können auch gleiche oder unterschiedliche, aufeinander laminierte Substrate, beispielsweise laminierte Kunststoffe sein.

**[0020]** Die Substrate 1 und 2 in den Schichten (A) und (C) können gleich oder verschieden sein.

**[0021]** Es können jeweils ein oder mehrere Substrate 1 und/oder 2 in den Schichten (A) und/oder (C) vorhanden sein, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt eines.

**[0022]** Enthält Schicht (C) mindestens ein Substrat 2, so kann es sich dabei bevorzugt um eine Folie handeln, beispielsweise eine Kunststoff- oder Metall- oder besonders bevorzugt eine Kunststoffolie handeln, die aus den angegebenen Kunststoffen gefertigt sein kann.

**[0023]** Eine solche Folie kann eine Dicke von 1 μm bis 2 mm aufweisen, bevorzugt 5 μm bis 1000 μm, besonders bevorzugt 5 μm bis 750 μm, ganz besonders bevorzugt 10 μm bis 500 μm und insbesondere 25 μm bis 300 μm.

**[0024]** Wenn Schicht (C) ein Substrat 2 enthält, so kann dies sinnvollerweise mit einer weiteren elastischen Zwischenschicht (B) mit dem Substrat (A) verbunden sein.

**[0025]** Eine solche Zwischenschicht weist die gleichen Merkmale auf wie die Zwischenschicht (D) (siehe unten) und kann von dieser verschieden oder gleich sein.

**[0026]** Typische Dicken der Schicht (B) reichen von 0,1 bis 1000 μm, bevorzugt 0,5 bis 500 μm, besonders bevorzugt von 1 bis 250 μm und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 100 μm.

**[0027]** Es können ein oder mehrere elastische Verbindungen in der Schicht (B) eingesetzt werden, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt eine.

**[0028]** Schicht (C) kann beispielsweise mindestens einen Primer, Basislack, Grundierungs-, pigmentierten oder mit Effektstoffen versehenen Lack enthalten, und/oder gegebenenfalls mindestens ein Substrat 2, das bereits oben beschrieben wurde.

**[0029]** Als farb- und/oder effektgebende Lacke in der Schicht (C) und/oder (E) kommen im Grunde alle für diese Zwecke üblichen und dem Fachmann bekannten Lacke in Betracht. Diese können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (dual-cure) härtbar sein. Es kann sich um konventionelle Basislacke, Wasserbasislacke, im wesentlichen lösemittel- und wasserfreie flüssige Basislacke (100%-Systeme), im wesentlichen lösemittel- und wasserfreie feste Basislacke (pigmentierte Pulverlacke) oder im wesentlichen lösemittelfreie pigmentierte Pulverlackdispersionen (Pulverslurry-Basislacke) handeln. Sie können thermisch oder DualCure-härtbar sein, und selbst- oder fremdvernetzend.

**[0030]** Dies können ein oder mehrer, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 bis 2 und ganz besonders bevorzugt ein farb- und/oder effektgebender Lack sein.

**[0031]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet im wesentlichen lösemittelfrei, daß der betreffende Beschichtungsstoff einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 2,0 Gew.-%, bevorzugt < 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1,0 Gew.-% hat. Es ist von ganz besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographi-

schen Nachweisgrenze liegt.

**[0032]** Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen Wasserbasislacke angewandt, wie sie aus den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, W095/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt sind.

**[0033]** Die vorstehend beschriebenen farb- und/oder effektgebenden Lacke können nicht nur der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen, sondern auch von farb- und/oder effektgebenden Kombinationseffektschichten dienen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter eine Lackierung zu verstehen, die in einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung mindestens zwei Funktionen erfüllt. Funktionen dieser Art sind insbesondere der Schutz vor Korrosion, die Haftvermittlung, die Absorption mechanischer Energie und die Farb- und/oder Effektgebung. Vor allem dient die Kombinationseffektschicht der Absorption mechanischer Energie sowie der Farb- und/ oder Effektgebung zugleich; sie erfüllt also die Funktionen einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung und einer Basislackierung. Vorzugsweise hat die Kombinationseffektschicht darüberhinaus noch Korrosionsschutzwirkung und/oder haftvermittelnde Wirkung.

**[0034]** Typische Dicken der Schicht (C) und/oder (E) reichen von 0,1 bis 2000 μm, bevorzugt 0,5 bis 1000 μm, besonders bevorzugt von 1 bis 500 μm, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 250 μm und insbesondere von 10 bis 100 μm.

**[0035]** Die in den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen einsetzbaren Lacke können farb- und/oder effektgebende Pigmente enthalten. Als farbgebende Pigmente sind alle lacküblichen Pigmente organischer oder anorganischer Natur geeignet. Beispiele für anorganische oder organische Farbpigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente.

**[0036]** Die Effektpigmente zeichnen sich insbesondere durch einen plättchenartigen Aufbau aus. Beispiele für Effektpigmente sind:

Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Vorteilhaft können, beispielsweise zur Verbesserung der Härte, UV-härtbare Pigmente und gegebenenfalls auch Füllstoffe eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um mit strahlungshärtbaren Verbindungen, z.B. acrylfunktionellen Silanen, gecoatete Pigmente/Füllstoffe, die somit in den Strahlenhärteprozeß mit einbezogen werden können.

**[0037]** In der Zwischenschicht (D) ist erfindungsgemäß mindestens eine Verbindung mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) von jeweils -20 °C oder niedriger enthalten, bevorzugt - 30 °C oder niedriger, besonders bevorzugt -40 °C oder niedriger, ganz besonders bevorzugt -50 °C oder niedriger und insbesondere -60 °C oder niedriger.

**[0038]** Die Glasübergangstemperatur Tg wurde mit Biegeschwingungsversuchen (gemäß DIN 53440 T1 bis T3) bei einer Frequenz von 0 bis 1000 Hz, bevorzugt 100 bis 1000 Hz bestimmt. Dabei liefert die Biegeschwingung die aus bruchmechanischer Sicht wichtige Tg bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten (Frequenzen).

**[0039]** Die Dicke ZS der erfindungsgemäß in der Mehrschichtlackierung enthaltenen Zwischenschicht (D) kann beispielsweise von 0,1 bis 1000 μm, bevorzugt 0,5 bis 500 μm, besonders bevorzugt von 1 bis 250 μm, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 50 μm und insbesondere von 10 bis 50 μm.

**[0040]** Beispielsweise als Verbindungen in der elastischen Zwischenschicht einsetzbar sind kautschukhaltige Polymere, ac-Resins, Polyacrylate mit einer Tg wie angegeben und Poly-iso-Butylene. Als kautschukhaltige Polymere kommen beispielsweise thermoplastische Elastomere in Betracht. Solche thermoplastischen Elastomere enthalten in der Regel mindestens eine elastomere Komponente (weiche Domäne) und mindestens eine thermoplastische Komponente (harte Domäne), die miteinander als Blend, Vulkanisat oder Blockpolymer verbunden sein können, bevorzugt als Blockpolymer.

**[0041]** Bei der elastomeren Komponente kann es sich um Styrol-Butadien-(SBR), Polyisopren- (IR), Polybutadien-(BR), Chloropren- (CR) Acrylnitril-Butadien- (NBR), Butyl- (Isobuten/Isopren-Copolymer, IIR), Butyl/α-Methylstyrol-Terpolymer, Ethylen/Propylen- (EPM), Ethylen/Propylen/Dien- (EPDM), Epichlorhydrin (CO), Epichlorhydrin/Ethylenoxid-(ECO) oder Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk (EVA/EVM) handeln, bevorzugt um Polybutadien-, Polyisopren-, Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk, besonders bevorzugt um Polybutadien- oder Polyisoprenkautschuk und ganz besonders bevorzugt um Polybutadienkautschuk handeln.

**[0042]** Die elastomere Komponente weist (in einem Blockpolymer bezogen auf den Block) in der Regel Molmassen von mindestens 80.000 g/mol auf, bevorzugt mindestens 100.000, besonders bevorzugt 100.000 bis 250.000 und ganz besonders bevorzugt 120.000 bis 230.000 g/mol.

**[0043]** Bei der thermoplastischen Komponente kann es sich beispielsweise um Polypropylen, bevorzugt isotaktisches Polypropylen, ein statistisches oder Blockcopolymer aus Propylen und Ethylen, HDPE, LDPE, LLDPE, EVA, Ethylen/

Methacrylat-Copolymere, Ethylen/Ethylacrylat-Copolymere, SAN, ABS, ASA, PMMA oder Polystyrol handeln, bevorzugt sind Polystyrol und Polypropylen und besonders bevorzugt ist Polystyrol.

**[0044]** Die thermoplastische Komponente weist (in einem Blockpolymer bezogen auf den Block) in der Regel Molmassen von bis zu 50.000 g/mol auf, bevorzugt 5.000 bis 40.000 und besonders bevorzugt 6.000 bis 20.000 g/mol.

**[0045]** In der Regel beträgt der Anteil der thermoplastischen Komponente am gesamten thermoplastischen Elastomer bis zu 50 Gew%, bevorzugt bis zu 40 und besonders bevorzugt bis zu 35 Gew%. Der Mindestgehalt an thermoplastischer Komponente beträgt in der Regel mindestens 8 Gew%, bevorzugt mindestens 20 und besonders bevorzugt mindestens 25 Gew%.

**[0046]** Bevorzugte thermoplastische Elastomere sind solche mit mindestens einem elastomeren Block Y und mindestens einem thermoplastischen Block Z der allgemeinen Form Z(-Y-Z)m, worin m eine positive ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 und insbesondere 1 bedeutet. Im letzeren Fall spricht man von sog. Triblock-Polymeren. Die Polymere können beispielsweise linear oder verzweigt, wie z.B. sternförmig, aufgebaut sein, bevorzugt linear.

**[0047]** Besonders bevorzugte thermoplastische Elastomere sind Styrololigoblockpolymere, ganz besonders bevorzugt sind Styrol-Triblockpolymere, bei denen der thermoplastische Block überwiegend, bevorzugt vollständig aus Styrol besteht. Insbesondere bevorzugt sind sog. Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren-Styrol (SIS), Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS) und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol (SEPS) Blockpolymere, die gegebenenfalls noch mit reaktiven Comonomeren wie z.B. Maleinsäureanhydrid funktionalisiert sein können. Die thermoplastischen Elastomere können weiterhin vollständig oder teilweise hydriert sein.

**[0048]** Die erfindungsgemäß einsetzbaren thermoplastischen Elastomere können darüberhinaus auch einen sog. Diblock-Anteil (Z-Y-)m enthalten, der bevorzugt bis zu 50 Gew%, besonders bevorzugt bis zu 40, ganz besonders bevorzugt bis zu 30 Gew% und insbesondere bis zu 20 Gew% betragen kann.

**[0049]** Weiterhin können die erfindungsgemäß einsetzbaren thermoplastischen Elastomere mit Mineralöl, Polystyrol, Polyolefinen, Füllstoffen oder Additiven, wie Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Antiozonantien versetzt werden.

**[0050]** Ganz besonders bevorzugt kommen als thermoplastische Elastomere die Kraton®-Marken der Firma Kraton Polymers U.S. LLC, Houston, Texas, USA und Vector®-Marken der Firma Dexco Polymer, Houston, Texas, USA in Frage. Insbesondere bevorzugt sind die Kraton D- und -G-Marken, bevorzugt die Kraton-D-Marken und besonders bevorzugt Kraton D1101, D1118, D4150, D1112, D-KS 225 ES, D1102, D1116, D1186 und D4123, sowie die Vector-Marken 7400, 8508 und 2518.

**[0051]** Als Polyacrylate kommen (Co)Polymere mit einer Tg wie angegeben in Frage.

**[0052]** Diese setzen sich in der Regel folgendermaßen zusammen:

Hauptmonomer 50 - 98 Gew%
Nebenmonomer 10 - 40 Gew%
Funktionalisiertes Monomer 0 - 20 Gew%,

mit der Maßgabe daß die Summe immer 100 Gew% beträgt.

**[0053]** Darin sind Hauptmonomere beispielsweise (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth) acrylsäure-n-propylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäure-iso-butylester, (Meth)acrylsäure-sek-butylester, (Meth)acrylsäure-n-pentylester, (Meth)acrylsäure-iso-pentylester, (Meth)acrylsäure-2-methyl-butylester, (Meth) acrylsäureamylester, (Meth)acrylsäure-n-hexylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylbutylester, (Meth)acrylsäurepentylester, (Meth)acrylsäure-n-heptylester, (Meth)acrylsäure-n-octylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäuren-decylester, (Meth)acrylsäureundecylester, (Meth)acrylsäuren-dodecylester, (Meth) acrylsäure-2-methoxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-ethoxyethylester, (Meth)acrylsäure-4-methoxybutylester, (Meth)acrylsäure-2-(2'-methoxyethoxy-) ethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-3-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-4-hydroxybutylester, Ethylenglykol(meth)acrylat, Propylenglykol(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,2-Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri (meth) acrylat, Trimethylolethantri(meth)acrylat, Pentaerythritol-tri- und -tetra(meth)acrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Methylvinylketon, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, *iso*-Propylvinylether, *n*-Butylvinylether, *sek*-Butylvinylether, *iso*-Butylvinylether, tert-Butylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, *n*-Octylvinylether, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclododecen, Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, α-Methylstyrol, Divinylbenzol, *tert.*-Butylstyrol sowie Gemische davon.

**[0054]** Als Nebenmonomere geeignet sind z.B.

**[0055]** (Meth)acrylsäure-iso-bornylester, (Meth)acrylsäuretridecylester, (Meth)acrylsäurelaurylester, (Meth)acrylsäurestearylester, (Meth)acrylsäure-10-cyclohexylundecylester, (Meth)acrylsäure-2-cyanethylester, (Meth) acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, (Meth)acrylsäureglycidylester, (Meth)acrylsäure-3-(trimethoxysilyl)propylester, (Meth)acrylsäure-2-(trimethoxysilyl)ethylester, N-(2-Hydroxyethyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl

(meth)acrylamid, N-Octyl(meth)acrylamid, Acrolein, (Meth)acrylnitril, Fumarsäurediiso-propylester, Fumarsäuredi-n-butylester, Fumarsäuredi-sek-butylester, Fumarsäurediamylester, Fumarsäuredi-2-ethylbutylester, Fumarsäuredi-n-octylester, Fumarsäuredi-2-ethylhexylester, Fumarsäuredidodecylester, Bis-(2-hydroxyethyl)-fumarat, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuredi-2-ethylhexylester, Maleinsäuredi-(2-hydroxyethyl)ester, Maleinsäurenitril, Maleinsäuredinitril, Vinylvalerat, Divinylether, 2-Chlorethylvinylether, α-Propiolacton, δ-Valerolacton, ε-Caprolacton, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, Allylessigsäure, Vinylessigsäure sowie Gemische davon.

**[0056]** Funktionalisierte Monomere sind beispielsweise solche, die Carboxyl-, Hydroxyl-, Epoxy-, Allyl-, Carbonsäureamid-, Amin-, Isocyanat-, Hydroxymethyl-, Methoxymethyl- oder Silyloxygruppen tragen. Dies können beispielsweise sein (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureformal, (Meth)acrylsäurehydroxymethylester, (Meth)acrylsäurebenzophenonglycidylester, (Meth)acrylsäure-2-sulfoethylester, (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, Fumarsäure, Fumarsäuremono-iso-propylester, Fumarsäuremono-*n*-hexylester, Fumarsäureamid, Fumarsäurediamid, Fumarsäurenitril, Fumarsäuredinitril, Crotonsäure, Crotonsäureglycidylester, Itaconsäure, Itaconsäurehalbester, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäurehalbester, Citraconsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureamid, Maleinsäurediamid, N-Methylolmaleinsäureamid, Vinylsuccinimid, Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, Natriumvinylsulfonat, Tetraallyloxyethan, Diallylphthalat, Diallylsuccinat, Tetraallylethan, Tetraallyloxysilan, Allylglycidylether, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Diketen, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren wasserlöslichen Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze wie beispielsweise: Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure oder Itaconsäure sowie Gemische davon.

**[0057]** Um die angegebene $T_g$ zu erhalten, weisen diese in der Regel einen hohen Anteil n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat auf, bevorzugt mindestens 50 Gew%.

**[0058]** Das gewichtsmittlere Molgewicht der verwendbaren (Co)Polymere, gegebenenfalls vor einer weiteren Vernetzung, (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel) liegt beispielsweise zwischen 200.000 und 1.500.000 g/mol, bevorzugt zwischen 250.000 und 1.200.000, besonders bevorzugt zwischen 300.000 und 900.000.

**[0059]** Der Gelgehalt der verwendbaren (Co)Polymere, d.h. der bei 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur unter THF lösliche Anteil eines Klebefilms, liegt zwischen 30 bis 70, bevorzugt zwischen 30 und 60 und besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 Gew%.

**[0060]** Erfindungsgemäß besonders geeignet sind strahlungsvernetzbare Polyacrylate.

**[0061]** Dabei handelt es sich um Polyacrylate, die durch aktive Energieeinstrahlung vernetzbar sind. Diese Klebstoffe enthalten in der Regel Poly(meth)acrylat, bevorzugt Polyacrylat, gegebenenfalls in Kombination mit aliphatischen oder aromatischen Epoxyharzen, Urethanen, Polyestern oder Polyethern. Bevorzugt werden Epoxyharze, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatischaromatische Urethane eingesetzt.

**[0062]** Die Vernetzung erfolgt durch aktive Energieeinstrahlung, es kann aber auch über einen zweiten Härtungsmechanismus oder weitere Härtungsmechanismen vernetzt werden (Dual Cure), z.B. durch Feuchtigkeit, Oxidation oder Wärmeeinwirkung, bevorzugt durch Wärme, z.B. bei der angegebenen Härtungstemperatur.

**[0063]** Weiterhin können vernetzende Monomere beigemischt werden, z.B. 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat.

**[0064]** Zur Vernetzung durch UV-Licht kann ein Photoinitiator zugesetzt werden.

**[0065]** Der Photoinitiator kann aber auch an das Poly(meth)acrylat gebunden sein. Bei dem Photoinitiator kann es sich dann z.B. um cyclische Imidstrukturen, z.B. Maleinimid oder Maleinimidderivate, Benzo- oder Acetophenongruppen handeln. Letztere sind z.B. in der EP-B1 377 199, Seite 3, Zeile 14 bis Seite 13, Zeile 45, sowie in der EP-A 395 987, Seite 3, Zeile 24 bis Seite 5, Zeile 42 beschrieben und seien hiermit durch Referenznahme eingefügt.

**[0066]** Insbesondere geeignet sind die UV-Acrylate acResin® A 203 UV und acResin® A 258 UV der BASF AG, Ludwigshafen.

**[0067]** Als Poly-iso-Butene (PIB) oder modifizierte Poly-iso-Butene, beispielsweise die Reaktionsprodukte von PIB mit Maleinsäureanhydrid, hydroformylierte PIB, hydroformylierte und anschließend hydrierte PIB sowie hydroformylierte und anschließend aminierend hydrierte PIB, kommen Glissopal® bzw. Oppanol®-Marken der BASF AG, Polybutene®-Marken der Firma BP, die Infineum®-C-Serie der Firma Infineum Int. Ltd., Lubrizol® LZ-Marken der Firma Lubrizol, Vistanex®-Marken der Firma ExxonMobil Chemical Corp., Tetrox®-Marken der Firma Nippon Petrochemicals und Efrolen®-Marken der Firma Efrimov. in Frage, die ein Molgewicht von ca. 200 bis 1.000.000 aufweisen, bevorzugt die Oppanole® B10, B10N, B10SFN, B100, B100G, B12N, B12SF, B12SFN, B15, B15 BULK, B15N, B15SF, B15SFN, B150, B150G, B200, B200G, B246, B250, B30SF, B50, B50SF, B80, NTK und NTS, sowie die Glissopale® 1300, 2300, 550, 750, ES 3252, M 1600, OS, SA, V 1500, V 220, V 230, V33, V 500, V640, V700, V90 und 1000, Infineum® C9945, C9925, C9950, C9970, C9980, C9983, C9984, C9913, C9922, C9907, C9924 und C9995 sowie Vistanex® L-80, L-100, L-120, L-140, LM-MS, LM-MH, LM-MS-LC, LM-MH-LC und LM-H-LC.

**[0068]** Selbstverständlich kann auch ein Gemisch aus verschiedenen Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur von -20 °C oder niedriger eingesetzt werden, beispielsweise 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 Verbindungen. Insbesondere wird eine Verbindung eingesetzt.

**[0069]** Die erfindungsgemäß in strahlungshärtbaren Lacksystemen (F) einsetzbaren strahlungshärtbaren Massen sind an sich bekannt und nicht beschränkt, es kann sich dabei beispielsweise um die dem Fachmann für solche Zwecke bekannten strahlungshärtbaren Klar- oder Decklacke handeln. Sie enthalten in der Regel mindestens eine radikalisch und/oder kationisch polymerisierbare Gruppe, bevorzugt sind sie radikalisch polymerisierbar.

**[0070]** Polymerisierbare Gruppen können solche sein, die ungesättigte Bindungen aufweisen, bevorzugt Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

**[0071]** Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise isolierte ethylenisch ungesättigte Gruppen, konjugierte ungesättigte Gruppen, vinylaromatische Gruppen, vinyl- und vinylidenchloridische Gruppen, N-Vinylamide, Vinylpyrrolidone, Vinyllactame, Vinylester, (Meth)acrylester oder Acrylnitrile.

**[0072]** Kationisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Isobutyleneinheiten oder Vinylether.

**[0073]** Die bevorzugten strahlungshärtbaren Massen enthalten als polymerisierbare Gruppen bevorzugt Acrylat-, Methacrylat- oder Vinyletherfunktionen.

Üblicherweise enthält eine erfindungsgemäß verwendbare strahlungshärtbare Masse

**[0074]**

(F1) mindestens eine polymerisierbare Verbindung mit mehreren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen,
(F2) gegebenenfalls Reaktivverdünner,
(F3) gegebenenfalls Photoinitiator sowie
(F4) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

**[0075]** Als Verbindungen (F1) kommen strahlungshärtbare, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren, d.h. mindestens zwei, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen in Betracht.

**[0076]** Bevorzugt handelt es sich bei Verbindungen (F1) um Vinylether- oder (Meth)acrylatverbindungen, besonders bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die Derivate der Acrylsäure.

**[0077]** Bevorzugte Vinylether- und (Meth)acrylat-Verbindungen (F1) enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

**[0078]** Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen (F1) mit einem Gehalt an ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen von 0,1 - 0,7 mol /100 g, ganz besonders bevorzugt 0,2 - 0,6 mol / 100 g. Das zahlenmittlere Molekulargewicht $M_n$ der Verbindungen (F1) liegt, wenn nicht anders angegeben, bevorzugt unter 15000, besonders bevorzugt bei 300 - 12000, ganz besonders bevorzugt bei 400 bis 5000 und insbesondere bei 500 - 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

**[0079]** Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester sowie Vinylether von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole.

**[0080]** Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

**[0081]** Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth) acrylsäureester oder Vinylether von Polyesterolen handelt.

**[0082]** Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Terephthalsäure deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan sowie Po-

lyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.
Als strahlungshärtbare Verbindungen (F1) kommen z.B. auch ungesättigte Polyesterharze in Betracht, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.
Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z.B. in EP-A 279 303 beschrieben, aus (Meth)acrylsäure, Polycarbonsäure und Polyol hergestellt werden.

**[0083]** Weiterhin kann es sich bei Verbindungen (F1) z.B. um Urethan- oder Epoxid(meth)acrylate oder -Vinylether handeln.

**[0084]** Urethan(meth)acrylate sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder -vinylethern und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln wie Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen oder Dithiolen oder Polythiolen. In Wasser ohne Zusatz von Emulgatoren dispergierbare Urethan(meth)acrylate enthalten zusätzlich noch ionische und/oder nichtionische hydrophile Gruppen, welche z.B. durch Aufbaukomponenten wie Hydroxycarbonsäuren ins Urethan eingebracht werden.

**[0085]** Die erfindungsgemäß als Bindemittel (F1) verwendbaren Polyurethane enthalten als Aufbaukomponenten im wesentlichen:

(F1-a) mindestens ein organisches aliphatisches, aromatisches oder cycloaliphatisches Di- oder Polyisocyanat,

(F1-b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und

(F1-c) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

**[0086]** Als Komponente (F1-a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione.

**[0087]** Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5- trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan(Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Tetramethylhylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

**[0088]** Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

**[0089]** Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan.

**[0090]** Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretdiondiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten $C_4$-$C_{20}$-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

**[0091]** Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew%.

**[0092]** Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

**[0093]** Weiterhin bevorzugt sind

1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Trisisocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocya-

natocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.

2) Uretdiondiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretdiondiisocyanate können in den Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.

3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.

4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemische erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

**[0094]** Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

**[0095]** Als Komponente (F1-b) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe tragen.

**[0096]** Gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen können z.B. sein -OH, -SH, $-NH_2$ und $-NHR^1$, wobei $R^1$ Wasserstoff oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, *iso*-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl, bedeutet.

**[0097]** Komponenten (F1-b) können z.B. Monoester von $\alpha,\beta$-ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinylether mit Di- oder Polyolen sein, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Erythrit, Sorbit, Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-propandiol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 238 und 458. Weiterhin können auch Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Mercaptoethanol oder Polyaminoalkane, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, oder Vinylessigsäure verwendet werden.

**[0098]** Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet.

**[0099]** Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroyxethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxymethylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

**[0100]** Bevorzugt verwendet werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, 1,5-Pentandiolmono (meth) acrylat, 1,6-Hexandiolmono

(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat sowie 4-Hydroxybutylvinylether, 2-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Aminopropyl(meth)acrylat, 3-Aminopropyl(meth)acrylat, 4-Aminobutyl(meth)acrylat, 6-Aminohexyl(meth)acrylat, 2-Thioethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylamid, 2-Aminopropyl(meth)acrylamid, 3-Aminopropyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat.

**[0101]** Als Komponente (F1-c) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, beispielsweise -OH, -SH, $-NH_2$ oder $-NHR^2$, worin $R^2$ darin unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl bedeuten kann, aufweisen.

**[0102]** Dies sind bevorzugt Diole oder Polyole, wie 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Kohlenwasserstoffdiole, z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, etc. deren Ester mit kurzkettigen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, deren Carbonate, hergestellt durch Reaktion der Diole mit Phosgen oder durch Umesterung mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, oder aliphatische Diamine, wie Methylen-, und Isopropyliden-bis-(cyclohexylamin), Piperazin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan-bis-(methylamin), etc., Dithiole oder mehrfunktionelle Alkohole, sekundäre oder primäre Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin etc. oder Thioalkohole, wie Thioethylenglykol.

**[0103]** Weiterhin sind denkbar Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydro-xycyclohex-yl)propan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Dipentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Erythrit und Sorbit, 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, Bisphenol A, oder Butantriol.

**[0104]** Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet, sowie Polyamine, wie z.B. Polyethylenimin oder freie Amingruppen enthaltende Polymere von z.B. Poly-N-vinylformamid.

**[0105]** Besonders geeignet sind hier die cycloaliphatischen Diole, wie z.B. Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol oder Norbornandiol.

**[0106]** Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyurethane werden durch Reaktion der Komponenten (F1-a), (F1-b) und (F1-c) miteinander erhalten.

**[0107]** Dabei ist die molare Zusammensetzung (F1-a) (F1-b) : (F1-c) pro 3 mol reaktive Isocycanatgrüppen in (F1-a) in der Regel wie folgt: (F1-b) 1,5 - 3,0, bevorzugt 2,0 - 2,9, besonders bevorzugt 2,0 - 2,5 und insbesondere 2,0 - 2,3 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen sowie

**[0108]** (F1-c) 0 - 1,5, bevorzugt 0,1 - 1,0, besonders bevorzugt 0,5 - 1,0 und insbesondere 0,7 - 1,0 mol an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

**[0109]** Bei Verwendung der Polyurethane in wäßrigen Systemen sind bevorzugt im wesentlichen alle vorhandenen Isocyanatgruppen abreagiert.

**[0110]** Die Bildung des Addukts aus isocyanatgruppenhaltiger Verbindung und der Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält erfolgt in der Regel durch Mischen der Komponenten in beliebiger Reihenfolge, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur.

**[0111]** Bevorzugt wird dabei die Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, zu der isocyanatgruppenhaltigen Verbindung zugegeben, bevorzugt in mehreren Schritten.

**[0112]** Besonders bevorzugt wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung vorgelegt und die Verbindungen, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, zugegeben. Insbesondere wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung (F1-a) vorgelegt und daraufhin (F1-b) zugegeben. Nachfolgend können gegebenenfalls gewünschte weitere Komponenten zugegeben werden.

**[0113]** In der Regel wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 5 und 100 °C, bevorzugt zwischen 20 bis 90 °C und besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 60 und 80 °C durchgeführt.

**[0114]** Bevorzugt wird dabei unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet.

**[0115]** Wasserfrei bedeutet dabei, daß der Wassergehalt im Reaktionssystem nicht mehr als 5 Gew% beträgt, bevorzugt nicht mehr als 3 Gew% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew%.

**[0116]** Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart mindestens eines geeigneten Inertgases durchgeführt, z.B. Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenstoffdioxid oder dergleichen.

**[0117]** Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines inerten Solvens durchgeführt werden, z.B. Aceton, Iso-butylmethylketon, Toluol, Xylol, Butylacetat oder Ethoxyethylacetat. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch in Abwesenheit eines Solvens durchgeführt.

**[0118]** Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht $M_n$ von 500 bis 20 000, ins-

besondere von 750 bis 10 000 besonders bevorzugt 750 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als Standard).

**[0119]** Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol (Meth)acrylgruppen pro 1000 g Urethan(meth)acrylat.

**[0120]** Die Urethanvinylether haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol Vinylethergruppen pro 1000 g Urethanvinylether.

**[0121]** Epoxid(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit (Meth)acrylsäure. Als Epoxide in Betracht kommen z.B epoxidierte Olefine, aromatische Glycidylether oder aliphatische Glycidylether, bevorzugt solche von aromatischen oder aliphatischen Glycidylethern.

**[0122]** Epoxidierte Olefine können beispielsweise sein Ethylenoxid, Propylenoxid, iso-Butylenoxid, 1-Butenoxid, 2-Butenoxid, Vinyloxiran, Styroloxid oder Epichlorhydrin, bevorzugt sind Ethylenoxid, Propylenoxid, iso-Butylenoxid, Vinyloxiran, Styroloxid oder Epichlorhydrin, besonders bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid oder Epichlorhydrin und ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Epichlorhydrin.

**[0123]** Aromatische Glycidylether sind z.B. Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether, Bisphenol-B-diglycidylether, Bisphenol-S-diglycidylether, Hydrochinondiglycidylether, Alkylierungsprodukte von Phenol/Dicyclopentadien, z.B. 2,5-bis[(2,3-Epoxypropoxy)phenyl]octahydro-4,7-methano-5H-inden) (CAS-Nr. [13446-85-0]), Tris[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]methan Isomere (CAS-Nr. [66072-39-7]), Phenol basierte Epoxy Novolake (CAS-Nr. [9003-35-4]) und Kresol basierte Epoxy Novolake (CAS-Nr. [37382-79-9]).

**[0124]** Aliphatische Glycidylether sind beispielsweise 1,4-Butandioldiglycidether, 1,6-Hexandioldiglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Pentaerythrittetraglycidylether, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]ethan (CAS-Nr. [27043-37-4]), Diglycidylether von Polypropylenglykol (α,ω-bis(2,3-epoxypropoxy)poly(oxypropylen) (CAS-Nr. [16096-30-3]) und von hydriertem Bisphenol A (2,2-bis[4-(2,3-epoxypropoxy)cyclohexyl]propan, CAS-Nr. [13410-58-7]).

**[0125]** Die Epoxid(meth)acrylate und -vinylether haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht $M_n$ von 340 bis 20000, besonders bevorzugt von 500 bis 10000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 750 bis 3000 g/mol; der Gehalt an (Meth)acryl- oder Vinylethergruppen beträgt vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 pro 1000 g Epoxid(meth)acrylat oder Vinyletherepoxid (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel) .

**[0126]** Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Verbindungen (F1) sind Carbonat(meth)acrylate, die im Mittel vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 (Meth)acrylgruppen und ganz besonders bevorzugt 2(Meth)acrylgruppen enthalten.

**[0127]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht $M_n$ der Carbonat(meth)acrylate ist vorzugsweise kleiner 3000 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 1500 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 800 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatgraphie mit Polystyrol als Standard, Lösemittel Tetrahydrofuran).

**[0128]** Die Carbonat(meth)acrylate sind in einfacher Weise erhältlich durch Umesterung von Kohlensäureestern mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen (Diolen, z.B. Hexandiol) und anschließende Veresterung der freien OH-Gruppen mit (Meth)acrylsäure oder auch Umesterung mit (Meth)acrylsäureestern, wie es z.B. in EP-A 92 269 beschrieben ist. Erhältlich sind sie auch durch Umsetzung von Phosgen, Harnstoffderivaten mit mehrwertigen, z.B. zweiwertigen Alkoholen.

**[0129]** In analoger Weise sind auch Vinylethercarbonate erhältlich, indem man einen Hydroxyalkylvinylether mit Kohlensäureestern sowie gegebenenfalls zweiwertigen Alkoholen umsetzt.

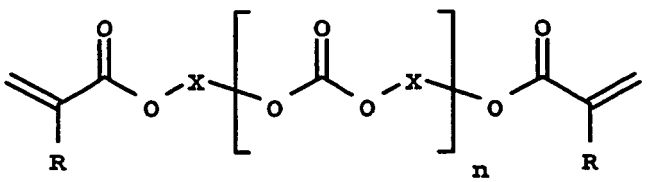
**[0130]** Denkbar sind auch (Meth)acrylate oder Vinylether von Polycarbonatpolyolen, wie das Reaktionsprodukt aus einem der genannten Di- oder Polyole und einem Kohlensäureester sowie einem hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylat oder Vinylether.

**[0131]** Geeignete Kohlensäureester sind z.B. Ethylen-, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Kohlensäuredimethyl-, -diethyl- oder -dibutylester.

**[0132]** Geeignete hydroxygruppenhaltige (Meth)acrylate sind beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat sowie Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat.

**[0133]** Geeignete hydroxygruppenhaltige Vinylether sind z.B. 2-Hydroxyethylvinylether und 4-Hydroxybutylvinylether.

**[0134]** Besonders bevorzugte Carbonat(meth)acrylate sind solche der Formel:



worin R für H oder $CH_3$ , X für eine $C_2$-$C_{18}$ Alkylengruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 steht.

**[0135]** R steht vorzugsweise für H und X steht vorzugsweise für $C_2$- bis $C_{10}$-Alkylen, beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt für $C_4$- bis $C_8$-Alkylen. Ganz besonders bevorzugt steht X für $C_6$-Alkylen.

**[0136]** Vorzugsweise handelt es sich um aliphatische Carbonat (meth) acrylate.

**[0137]** Weiterhin sind als strahlungshärtbare Verbindungen (F1) auch (Meth)acrylate oder Vinylether von Polyetherpolyolen einsetzbar. Dies können ein oder bevorzugt mehrwertige, im statistischen Mittel 2 bis 70, bevorzugt 2 bis 60 Polyalkylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Poletheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxlyierung geeigneter Startermolküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Poletheralkohole können beliebige ein- oder mehrwertige Alkohole als Startermoleküle eingetzt werden.

**[0138]** Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, *iso*-Butylenoxid und Vinyloxiran, die in beliebiger Reihenfolge oder auch als Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

**[0139]** Als Startermoleküle geeignet sind beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbitol, Mannitol, Diglycerol, 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Neopentylglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol oder 1,4-Butandiol.

**[0140]** Vinylethergruppenhaltige Polyetheralkohole werden beispielsweise durch Umsetzung von Hydroxyalkylvinylethern mit Alkylenoxiden erhalten.

**[0141]** (Meth)acrylsäuregruppenhaltige Polyetheralkohole können beispielsweise durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit den Polyetheralkoholen, durch Veresterung der Polyetheralkohole mit (Meth)acrylsäure oder durch Einsatz von hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylaten wie oben unter (F1-b) beschrieben erhalten werden.

**[0142]** Bevorzugte Poletheralkohole sind Polyethylenglykole mit einer Molmasse zwischen 106 und 2000, bevorzugt zwischen 106 und 898 besonders bevorzugt zwischen 238 und 678.

**[0143]** Weiterhin sind als Polyetheralkohole Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000 sowie Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 einsetzbar.

**[0144]** Besonders bevorzugt als Verbindungen (F1) sind Urethan- oder Carbonat(meth)acrylate oder -vinylether, insbesondere Urethan(meth)acrylate.

**[0145]** Verbindungen (F1) werden oft im Gemisch mit Verbindungen (F2), welche als Reaktivverdünner dienen, verwendet.

**[0146]** Als Reaktivverdünner (Verbindungen (F2)) kommen strahlungshärtbare, radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

**[0147]** Genannt seien z.B. $C_1$-$C_{20}$-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, $\alpha,\beta$-ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

**[0148]** Der Begriff (Meth)acrylsäure wird im Rahmen dieser Schrift für Acrylsäure und Methacrylsäure verwendet.

**[0149]** Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem $C_1$-$C_{10}$-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

**[0150]** Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

**[0151]** Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

**[0152]** $\alpha,\beta$-Ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride können beispielsweise sein Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Acrylsäure.

**[0153]** Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol, $\alpha$-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

**[0154]** Beispiele für Nitrile sind Acrylonitril und Methacrylnitril.

**[0155]** Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether und Vinyloctylether.

**[0156]** Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

**[0157]** Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar.

**[0158]** Als Photoinitiatoren (F3) können dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London, genannten.

**[0159]** In Betracht kommen z.B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide wie Irgacure® 819 (Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl) phenylphosphinoxid), wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische

dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon, Hexanophenon, α-Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberon, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β-Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonysäureester, Benzaldehyd, α-Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylindol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-*iso*-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, Benzoin, Benzoin-*iso*-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoinethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-*iso*-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroh-yacetophenon, Acetophenondimethylketal, o-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Trio-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-*tert*-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

**[0160]** Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxalsäureestertyp, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

**[0161]** Unter den genannten Photoinitiatoren sind Phosphinoxide, α-Hydroxyketone und Benzophenone bevorzugt.

**[0162]** Insbesondere können auch Gemische verschiedener Photoinitiatoren verwendet werden.

**[0163]** Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination mit einem Photopolymerisationspromotor, z.B. vom Benzoesäure-, Amin- oder ähnlichem Typ verwendet werden.

**[0164]** Als weitere lacktypische Additive (F4) können beispielsweise Antioxidantien, Oxidationsinhibitoren, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, Entgasungsmittel, Glanzmittel, antistatische Agentien, Flammschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, Verlaufshilfsmittel, Bindemittel, Antischaummittel, Duftstoffe, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Weichmacher, Plastifizierer, klebrigmachende Harze (Tackifier), Chelatbildner oder Verträglichkeitsmittel (compatibilizer) verwendet werden.

**[0165]** Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinnoctoat, Zinkoctoat, Dibutylzinnlaureat oder Diazabicyclo[3.2.2]octan verwendet werden.

**[0166]** Weiterhin können ein oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare Initiatoren zugesetzt werden, z.B. Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Azobis-iso-butyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-iso-propylpercarbonat, tert-Butylperoktoat oder Benzpinakol, sowie beispielsweise solche thermisch aktivierbare Initiatoren, die eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 100 Stunden aufweisen, wie Di-t-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylperbenzoat, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl etc.

**[0167]** Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York beschrieben.

**[0168]** Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

**[0169]** Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie β-Diketone verwendet werden.

**[0170]** Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosl® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

**[0171]** Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

**[0172]** Weiterhin geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise N-Oxyle, wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie z.B. p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-*tert.*-Butylphenol, 2-Methyl-4-*tert.*-Butylphenol, 4-Methyl-2,6-tert.-Butylphenol (2,6-*tert.*-Butyl-p-Kresol) oder 4-*tert.*-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Harnstoffderivate, wie z.B. Harnstoff oder Thioharnstoff, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphe-

nylphosphit oder Triethylphosphit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin.

Typische Zusammensetzungen für strahlungshärtbare Massen sind beispielsweise

**[0173]**

(F1) 0 - 100 Gew%, bevorzugt 50 - 90, besonders bevorzugt 60 - 90 und insbesondere 60 - 80 Gew%,
(F2)0 - 60 Gew%, bevorzugt 5 - 50, besonders bevorzugt 6 - 40 und insbesondere 10 - 30 Gew%,
(F3)0 - 20 Gew%, bevorzugt 0,5 - 15, besonders bevorzugt 1 - 10 und insbesondere 2 - 5 Gew% sowie
(F4) 0 - 50 Gew%, bevorzugt 2 - 40, besonders bevorzugt 3 - 30 und insbesondere 5 - 20 Gew%,

mit der Maßgabe, daß (F1), (F2), (F3) und (F4) zusammen 100 Gew% ergeben.

**[0174]** Bei besonders bevorzugten strahlungshärtbaren Massen besteht die Verbindung (F1) zu 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindung (F1), aus Urethan(meth)acrylat(en), Epoxyacrylaten, Polyetheracrylaten oder Polyesteracrylaten.

**[0175]** Besonders geeignete, als Schichten (F) einsetzbare strahlungshärtbare Massen sind die in EP-A1 942 022, dort besonders von S. 4, Z. 18 bis S. 18, Z.31 beschriebenen, die in DE-A1 199 44 156, S. 1, Z. 26 bis S. 6, Z. 63 und in DE-A1 199 56 231, S. 2, Z. 33 bis S. 4, Z. 65 beschriebenen, sowie die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 101 40 769.6 und dem Einreichedatum 20.08.2001 beschriebenen.

**[0176]** Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine Beschichtungsmasse auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die gegebenenfalls enthaltenen flüchtigen Bestandteile der Bechichtungsmasse, gegebenenfalls unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Coextrudieren erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m$^2$ und vorzugsweise 10 bis 200 g/m$^2$.

**[0177]** Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man die Beschichtungsmasse auf das Substrat aufbringt und gegebenenfalls trocknet, mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas härtet, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zur Höhe der Trocknungstemperatur und anschließend bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt.

**[0178]** Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, daß nach dem Aufbringen der Beschichtungsmasse zunächst bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas gehärtet wird.

**[0179]** Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

**[0180]** Die Härtung kann auch zusätzlich oder anstelle der thermischen Härtung durch NIR-Strahlung erfolgen, wobei als NIR-Strahlung hier elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 760 nm bis 2,5 μm, bevorzugt von 900 bis 1500 nm bezeichnet ist.

**[0181]** Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine thermische, NIR und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

**[0182]** Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht im Wellenlängenbereich von λ=200 bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von λ=200 bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt λ=250 bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm$^2$ .

**[0183]** Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier.

**[0184]** Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängebereichen strahlen.

**[0185]** Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden.

Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente.Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der

Weise, wie sie in der DE-A1 199 57 900 beschrieben ist.

**[0186]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei man

i) ein Substrat mit einer Beschichtungsmasse, wie zuvor beschrieben, beschichtet,

ii) flüchtige Bestandteile der Beschichtungsmasse zur Filmbildung unter Bedingungen entfernt, bei denen der Photoinitiator (C) im wesentlichen noch keine freien Radikale ausbildet,

iii) gegebenenfalls den in Schritt ii) gebildeten Film mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird, und anschließend gegebenenfalls den mit dem vorgehärteten Film beschichteten Gegenstand mechanisch bearbeitet oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Substrat in Kontakt bringt,

iv) dem Film thermisch oder mit NIR-Strahlung endhärtet Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch oder per NIR-Strahlung und dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

**[0187]** Weiterhin sind auch Substrat, beschichtet mit einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0188]** Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit mindestens einem strahlungshärtbaren Lacksystem (F), in dem zwischen Substrat und dem mindestens einem strahlungshärtbaren Lacksystem (F) eine elastische Zwischenschicht (D) mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) von -20 °C oder niedriger aufgebracht wird.

**[0189]** Die Beschichtung kann nach einem der oben erwähnten Verfahren erfolgen und für die strahlungshärtbaren Lacksysteme (F) und die elastische Zwischenschicht (D) gilt das oben Gesagte.

**[0190]** Die Dicke einer solche wie beschrieben zu härtenden Schicht kann von 0,1 μm bis mehrere mm betragen, bevorzugt von 1 bis 2000 μm, besonders bevorzugt 5 bis 1000 μm, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 500 μm und insbesondere von 10 bis 250 μm.

**[0191]** Für ein vorgegebenes System wird das bruchmechanische Verhalten vom Verhältnis V der Zwischenschichtdicke ZS (Schicht (D)) zur Gesamtdicke der Zwischenschicht plus der Dicke DL des Decklacks, d.h. die Summe der Dicke der Schichten (E) und (F), bestimmt V = ZS/(ZS+DL). Je tiefer die Temperaturen, denen die Systeme ausgesetzt sind, und je höher die Verformungsgeschwindigkeiten sind, um so größer muß V gewählt werden, damit es bei mechanischer Beanspruchung nicht zum Bruch kommt. Erfindungsgemäß betragen Werte V mindestens 0,05 bei Temperaturen von mindestens 25 °C, bevorzugt mindestens 0,1 bei Temperaturen von mindestens 0 °C, besonders bevorzugt mindestens 0,2 bei Temperaturen von mindestens -20 °C und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,3 bei Temperaturen von -50 °C.

**[0192]** Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen erreichen im Vergleich zu bekannten UV-härtbaren Lacken eine verbesserte Haftung, besonders auf technischen Kunststoffen sowie bessere Härte, Elastizität, Abriebfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit.

**[0193]** Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen als oder in Außenbeschichtungen, also solche Anwendungen, die dem Tageslicht ausgesetzt sind, bevorzugt von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Innenbeschichtungen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen als oder in Automobilklar- und -decklacke(n) eingesetzt, sowohl für den Automobilaußen- als auch für den -innenbereich.

**[0194]** Die erfindungsgemäßen Mehschichtlackierungen können in der äußeren Lackschicht auftretende Risse durch die erfindungsgemäß anwesende Zwischenschicht (D) so abfangen, daß sich diese nicht bis in das Substrat fortpflanzen. Für diesen Zweck können in eine Mehrschichtlackierung selbstverständlich auch mehrere elastische Zwischenschichten eingebaut werden, beispielsweise zwischen die Schichten (E) und (F) und/oder zwischen (A) und (C), sofern diese Schichten in der Mehrschichtlackierung enthalten sind.

**[0195]** Mit den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen lassen sich hohe Kratzfestigkeit erzielen.

**[0196]** In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Beispiele

**[0197]** Die Kratzfestigkeit wurde nach dem Scotch Brite-Test bestimmt bestimmt, wie er in der DE-A1 199 40 312, S. 8, Z. 64 bis S. 9, Z. 5 beschrieben ist:

**[0198]** Als Prüfkörper wird ein 3 x 3 cm großer, Siliciumcarbid-modifizierter Faservlies (Scotch Brite SUFN, 3M Deutschland, 41453 Neuss) an einem Zylinder befestigt. Dieser Zylinder drückt das Faservlies mit 750 g an die Beschichtung

und wird pneumatisch über die Beschichtung bewegt. Die Wegstrecke der Auslenkung beträgt 7 cm. Nach 10 beziehungsweise 50 Doppelhüben (DH) wird im mittleren Bereich der Beanspruchung der Glanz (Sechsfachbestimmung) analog DIN 67530, ISO 2813 bei einem Einfallwinkel von 60 ° gemessen. Aus den Glanzwerten der Beschichtungen vor und nach den mechanischen Beanspruchungen wird die Differenz gebildet. Der Glanzverlust ist umgekehrt proportional zur Kratzfestigkeit.

**[0199]** Die Zähigkeit $a_{cu}$ wurde gemäß DIN EN ISO 179/1fU bei -50 °C gemessen.

**[0200]** Der Decklack 1 wurde hergestellt aus Laromer® LR 8987 der BASF AG, Ludwigshafen und Additiven.

**[0201]** Der Decklack 2 wurde hergestellt aus Laromer® LR 8949 der BASF AG, Ludwigshafen und Additiven.

**[0202]** Die folgenden Substrate wurden verwendet:

| Substrat | Primer | Decklack | V | $a_{cu\ bei\ -50°C}$ [kJ/m$^2$] | f [Hz] | Glanzverlust nach 10/50 DH [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ASA/PC (Luran SC) | Kraton D1101 | 1 | 0,34 | 100 | 1000 | 18/31 |
| ASA/PC (Luran SC) | Kraton KX222 | 2 | 0,21 | 15 | 1000 | 9/25 |
| ASA/PC (Luran SC) | Vector 8508 | 2 | 0,30 | 90 | 1000 | 12/28 |
| ABS/PA (Terblend N) | Kraton D1101 | 1 | 0,2 | 50 | 1000 | 13/21 |
| ABS/PA (Terblend N) | Kraton D4150 | 2 | 0,13 | 40 | 1000 | 8/22 |
| ABS/PA (Terblend N) | Vector 8508 | 2 | 0,3 | 40 | 1000 | 11/23 |
| SAN (Luran) | Vector D1101 | 1 | 0,1 | 13 | 500 | 9/18 |
| PMMA (Lucryl) | - | - | - | <2 | 500 | 43/63 |

**Patentansprüche**

1. Mehrschichtlackierung auf einem Substrat, enthaltend mindestens ein strahlungshärtbares Lacksystem (F) und mindestens eine zwischen Substrat und strahlungshärtbarem Lacksystem (F) befindliche elastische Zwischenschicht (D) mit einer Glasübergangstemperatur ($T_g$) von -20 °C oder niedriger (gemessen im Frequenzbereich bis 1000 Hz) .

2. Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 1, bestehend aus

   (F) mindestens einem strahlungshärtbaren Lacksystem,
   (E) gegebenenfalls mindestens einer pigmentierten und/oder mit Effektstoffen versehenen Schicht,
   (D) mindestens einer elastischen Zwischenschicht (D) mit einer Glasübergangstemperatur ($T_g$) von -20 °C oder niedriger,
   (C) gegebenenfalls mindestens einer Schicht, ausgewählt aus der Gruppe Primer, Basislack, Grundierung, pigmentiertem oder mit Effektstoffen versehenen Lack und Substrat 2,
   (B) gegebenenfalls mindestens einer elastischen Zwischenschicht, falls Schicht (C) ein Substrat 2 ist sowie
   (A) Substrat 1.

3. Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Substrate 1 und/oder 2 in den Schichten (A) und/oder (C) ausgewählt sind aus der Gruppe Papier, Kunststoffe und Metalle.

4. Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Substrate ausgewählt sind aus der Gruppe PP(Polypropylen), SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymere), PC, PMMA, PBT, PA, ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymere) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere), sowie deren physikalische Mischungen (Blends).

5. Mehrschichtlackierung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Schichtdicke der elastischen Zwischenschicht (D) 0,5 bis 500 μm beträgt.

6. Mehrschichtlackierung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Verbindung in der elastischen Zwischenschicht (D) ausgewählt aus der Gruppe enthaltend thermoplastische Elastomere, Polyacrylate und Poly-iso-Butene.

7. Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Verbindung in der elastischen Zwischenschicht (D) ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Styrol-Butadien-Styrol (SBS), Styrol-Isopren-Styrol (SIS), Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS) und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol (SEPS) Blockpolymere.

8. Substrat, beschichtet mit einer Mehrschichtlackierung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.

9. Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit mindestens einem strahlungshärtbaren Lacksystem (F), **dadurch gekennzeichnet, daß** zwischen dem Substrat und dem mindestens einem strahlungshärtbaren Lacksystem (F) eine elastische Zwischenschicht (D) mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) von -20 °C oder niedriger aufgebracht wird.

10. Verwendung einer Mehrschichtlackierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Innenbeschichtungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen.

**Claims**

1. A multicoat system on a substrate, comprising at least one radiation-curable coating system (F) and at least one elastic intercoat (D) which is located between substrate and radiation-curable coating system (F) and has a glass transition temperature (Tg) of -20°C, or less (measured in the frequency range up to 1000 Hz).

2. The multicoat system according to claim 1, composed of

   (F) at least one radiation-curable coating system,
   (E) if appropriate, at least one coat which is pigmented and/or provided with effect substances,
   (D) at least one elastic intercoat (D) having a glass transition temperature (Tg) of -20°C or less,
   (C) if appropriate, at least one coat selected from the group consisting of primer, basecoat, undercoat, coat pigmented or provided with effect substances, and substrate 2,
   (B) if appropriate, at least one elastic intercoat, if coat (C) is a substrate 2, and
   (A) substrate 1.

3. The multicoat system according to claim 1 or 2, wherein the substrates 1 and/or 2 in the coats (A) and/or (C) are selected from the group consisting of paper, plastics, and metals.

4. The multicoat system according to claim 1 or 2, wherein the substrates are selected from the group consisting of PP (polypropylene), SAN (styreneacrylonitrile copolymers), PC, PMMA, PBT, PA, ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate copolymers) and ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymers) and also their physical mixtures (blends).

5. The multicoat system according to any of the above claims, wherein the thickness of the elastic intercoat (D) is from 0.5 to 500 μm.

6. The multicoat system according to any of the above claims, wherein at least one compound in the elastic intercoat (D) is selected from the group consisting of thermoplastic elastomers, polyacrylates, and poly-iso-butenes.

7. The multicoat system according to claim 6, wherein at least one compound in the elastic intercoat (D) is selected from the group consisting of styrenebutadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS), styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) and styrene-ethylene/propylene-styrene (SEPS) block polymers.

8. A substrate coated with a multicoat system according to any of the above claims.

9. A method of coating a substrate with at least one radiation-curable coating system (F), which comprises applying, between the substrate and said at least one radiation-curable coating system (F), an elastic intercoat (D) having a glass transition temperature (Tg) of -20°C or less.

10. The use of a multicoat system according to any of claims 1 to 7 for the coating of buildings or parts of buildings, interior coatings or coatings on vehicles and aircraft.

## Revendications

1. Laquage à plusieurs couches sur un substrat, contenant au moins un système de laque (F) durcissable par un rayonnement et au moins une couche intermédiaire (D) élastique se trouvant entre le substrat et le système de laque (F) durcissable par un rayonnement, présentant une température de transition vitreuse ($T_g$) de -20°C ou moins (mesurée dans la plage de fréquences jusqu'à 1000 Hz).

2. Laquage à plusieurs couches selon la revendication 1, constitué par

   (F) au moins un système de laque durcissable par un rayonnement,
   (E) le cas échéant au moins une couche pigmentée et/ou pourvue de substances conférant un effet,
   (D) au moins une couche intermédiaire (D) élastique présentant une température de transition vitreuse (Tg) de -20°C ou moins,
   (C) le cas échéant au moins une couche choisie dans le groupe formé par l'apprêt, la laque de base, la couche de fond, la laque pigmentée ou pourvue de substances conférant un effet et le substrat 2,
   (B) le cas échéant au moins une couche intermédiaire élastique, lorsque la couche (C) est un substrat 2 ainsi que
   (A) le substrat 1.

3. Laquage à plusieurs couches selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les substrats 1 et/ou 2 dans les couches (A) et/ou (C) sont choisis dans le groupe formé par le papier, les matériaux synthétiques et les métaux.

4. Laquage à plusieurs couches selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les substrats sont choisis dans le groupe formé par le PP (polypropylène), le SAN (copolymères de styrène-acrylonitrile), le PC, le PMMA, le PBT, le PA, l'ASA (copolymères d'acrylonitrile-styrène-ester d'acryle) et l'ABS (copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène), ainsi que leurs mélanges physiques (Blends).

5. Laquage à plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche intermédiaire (D) élastique est de 0,5 à 500 μm.

6. Laquage à plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un composé dans la couche intermédiaire (D) élastique est choisi dans le groupe contenant les élastomères thermoplastiques, les polyacrylates et les polyisobutènes.

7. Laquage à plusieurs selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'**au moins un composé dans la couche intermédiaire (D) élastique est choisi dans le groupe contenant les copolymères à blocs de styrène-butadiène-styrène (SBS), de styrène-isoprène-styrène (SIS), de styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS) et de styrène-éthylène/propylène-styrène (SEPS).

8. Substrat, revêtu par un laquage à plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes.

9. Procédé pour le revêtement de substrats présentant au moins un système de laque (F) durcissable par un rayonnement, **caractérisé en ce qu'**on applique, entre le substrat et ledit au moins un système de laque (F) durcissable par un rayonnement, une couche intermédiaire (D) élastique présentant une température de transition vitreuse ($T_g$) de -20°C ou moins.

10. Utilisation d'un laquage à plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le revêtement de bâtiments ou de parties de bâtiments, les revêtements internes, les revêtements sur des véhicules et des avions.

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente


- DE 19956483 A1 **[0002] [0003]**
- DE 19920801 A1 **[0004]**
- DE 10027268 A1 **[0005]**
- WO 9926732 A **[0006]**
- EP 0089497 A1 **[0032]**
- EP 0256540 A1 **[0032]**
- EP 0260447 A1 **[0032]**
- EP 0297576 A1 **[0032]**
- WO 9612747 A **[0032]**
- EP 0523610 A1 **[0032]**
- EP 0228003 A1 **[0032]**
- EP 0397806 A1 **[0032]**
- EP 0574417 A1 **[0032]**
- EP 0531510 A1 **[0032]**
- EP 0581211 A1 **[0032]**
- EP 0708788 A1 **[0032]**
- EP 0593454 A1 **[0032]**
- DE 4328092 A1 **[0032]**
- EP 0299148 A1 **[0032]**
- EP 0394737 A1 **[0032]**
- EP 0590484 A1 **[0032]**
- EP 0234362 A1 **[0032]**
- EP 0234361 A1 **[0032]**
- EP 0543817 A1 **[0032]**
- WO 9514721 A **[0032]**
- EP 0521928 A1 **[0032]**
- EP 0522420 A1 **[0032]**
- EP 0522419 A1 **[0032]**
- EP 0649865 A1 **[0032]**
- EP 0536712 A1 **[0032]**
- EP 0596460 A1 **[0032]**
- EP 0596461 A1 **[0032]**
- EP 0584818 A1 **[0032]**
- EP 0669356 A1 **[0032] [0032]**
- EP 0634431 A1 **[0032]**
- EP 0678536 A1 **[0032]**
- EP 0354261 A1 **[0032]**
- EP 0424705 A1 **[0032]**
- WO 9749745 A **[0032]**
- WO 9749747 A **[0032]**
- EP 0401565 A1 **[0032]**
- EP 0817684 A **[0032]**
- EP 377199 B1 **[0065]**
- EP 395987 A **[0065]**
- EP 279303 A **[0082]**
- EP 92269 A **[0128]**
- EP 7508 A **[0159]**
- EP 57474 A **[0159]**
- DE 19618720 A **[0159]**
- EP 495751 A **[0159]**
- EP 615980 A **[0159]**
- DE 19826712 A **[0160]**
- DE 19913353 A **[0160]**
- WO 9833761 A **[0160]**
- EP 942022 A1 **[0175]**
- DE 19944156 A1 **[0175]**
- DE 19956231 A1 **[0175]**
- DE 10140769 **[0175]**
- DE 19957900 A1 **[0185]**
- DE 19940312 A1 **[0197]**


### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur


- Advances in Polymer Science. Springer, 1974, vol. 14 **[0158]**
- Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints. **K. K. DIETLIKER.** Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization. SITA Technology Ltd, vol. 3 **[0158]**
- Polymer Handbook. Wiley & Sons **[0167]**