



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 31 198 T2** 2006.03.09

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 910 612 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 31 198.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP97/03430**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 930 466.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/002493**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.07.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.04.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 4/00** (2006.01)

**C08G 59/68** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**96810459**

**12.07.1996**

**EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(72) Erfinder:

**MISEV, Ljubomir, CH-4226 Breitenbach, CH**

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM HÄRTEN VON KATIONISCH PHOTOHÄRTBAREN 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**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung von kationisch polymerisierbaren Verbindungen.

**[0002]** Bei kationisch photohärtbaren Formulierungen, welche im Laufe der Verarbeitung zusätzlichen thermischen Anforderungen, z. B. durch thermische Nachhärtung usw. unterworfen sind, tritt oft eine Vergilbung der photogehärteten Schicht auf. Dies ist insbesondere bei weisspigmentierten Formulierungen nicht wünschenswert.

**[0003]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass bei der Verwendung von speziellen Photoinitiatoren zur kationischen Härtung der UV-härtbaren Schichten, anstelle der Vergilbung beim Erwärmen ein Ausbleicheffekt auftritt und dadurch die unerwünschte Verfärbung der gehärteten Schicht wirksam unterdrückt wird. Ausserdem weisen die so gehärteten Schichten gute Härteeigenschaften auf.

**[0004]** Diaryliodoniumsalze sind bekannt als Katalysatoren für photochemisch induzierte kationische Polymerisationen. So ist z. B. in der EP-A 334 056 ein Beschichtungsverfahren beschrieben, in welchem nicht-giftige Diaryliodoniumsalze als Photoinitiatoren für eine kationisch härtbare, nicht-pigmentierte Zusammensetzung auf Epoxy-Basis Verwendung finden.

**[0005]** In der EP-A 562 897 werden "Onium"-Salze mit (Pentafluorphenyl)borat-Anionen als Photohärter in einer unpigmentierten Zusammensetzung eingesetzt.

**[0006]** A. Carroy beschreibt in Radtech Europe 95 die Photohärtung von u. a auch pigmentierten Systemen. Die Kettenübertragungsrate der Polymerisation sei abhängig von der Art des Anions. Daher seien Iodoniumsalz-Initiatoren mit speziellen Anionen, namentlich Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anionen, im Gegensatz zu herkömmlichen Sulfoniumsalzinitiatoren mit beispielsweise  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen zur Härtung von pigmentierten Systemen geeignet. Die Leistungsfähigkeit dieser Verbindungen wird zusätzlich erhöht durch die Zugabe von Sensibilisatorverbindungen, wie z. B. Thioxanthonen.

**[0007]** In RadTech North America '94 werden von A. Carroy Untersuchungen angestellt über die kationische Photohärtung von Zusammensetzungen mit sehr hohem  $\text{TiO}_2$ -Anteil unter Verwendung von Sulfoniumsalz- oder Iodoniumsalz-Verbindungen als Initiatoren. Das Ergebnis zeigt, dass ohne Sensibilisierung keine der Verbindungen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt, während bei zusätzlicher Sensibilisierung mit Thioxanthon- oder Anthracen-Derivaten mit dem Iodoniumsalz sehr gute Härtungsergebnisse erzielt werden.

**[0008]** Ein Beschichtungsverfahren für Aluminiumdosen ist in RadTech North America '94 von E. Donhowe beschrieben. Dabei werden zunächst eine Tinte und ein radikalisch oder kationisch polymerisierbarer Überlack auf der Aussenseite der Dose aufgebracht und mit UV-Licht gehärtet. Anschliessend wird die Innenseite der Dose mit einem thermisch härtenden Überzug beschichtet und danach thermisch ausgehärtet.

**[0009]** In der EP-A 667 381, EP-A 082 602 und dem US Patent 4,374,963 werden UV-vernetzbare Epoxidharzzusammensetzungen beschrieben.

**[0010]** Beim Beschichten von Substraten mit, insbesondere weissen, strahlenhärtbaren Formulierungen tritt häufig ein Nachdunkeln oder Vergilben der beschichteten Oberflächen auf. Es besteht ein Bedarf an Formulierungen, bei welchen solche Effekte möglichst gering sind oder sogar nicht auftreten.

**[0011]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei der Verwendung von speziellen Iodoniumsalz-Photoinitiatoren mit  $\text{SbF}_6^-$ - oder  $\text{PF}_6^-$ -Anionen in Kombination mit Sensibilisatorverbindungen in photohärtbaren, insbesondere weisspigmentierten, Formulierungen bei der Härtung und anschliessendem Erwärmen keine Vergilbung dieser Formulierungen zu beobachten ist, sondern ein Ausbleichen der Formulierung, bzw. Beschichtung, auftritt.

**[0012]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein Härtungsverfahren für kationisch polymerisierbare Harze, worin eine Zusammensetzung enthaltend

- (a) mindestens eine kationisch polymerisierbare Verbindung,
- (b) als Photoinitiator mindestens ein Iodoniumsalz mit einem  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ - oder  $\text{BF}_4^-$ -Anion,
- (c) ein Pigment, und
- (d) mindestens einen Sensibilisator, zur Erhöhung der Wirksamkeit des Photoinitiators, auf ein Substrat aufgebracht wird und mit Licht der Wellenlänge 200–600 nm bestrahlt wird,

dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach dem Belichten thermisch behandelt wird und dadurch ein Ausbleichen der Formulierung erzielt wird.

**[0013]** Erfindungsgemäss ist auch die Verwendung einer Kombination aus mindestens einem Iodoniumsalz mit einem  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ -Anion als Photoinitiator und mindestens einem Sensibilisator zum Härten und gleichzeitigen Ausbleichen von pigmentierten kationisch polymerisierbaren Zusammensetzungen.

**[0014]** Zusammensetzungen für das erfindungsgemässe Härungsverfahren enthalten Harze und Verbindungen (als Komponente (a)), die durch Alkyl- oder Aryl-haltige Kationen oder durch Protonen kationisch polymerisiert werden können. Beispiele hierfür sind zyklische Ether, insbesondere Epoxide, sowie Vinylether und Hydroxyl-haltige Verbindungen.

**[0015]** Es können alle üblichen Epoxide verwendet werden, wie aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Epoxidharze. Es sind dies Verbindungen mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül. Beispiele hierfür sind die Glycidylether und  $\beta$ -Methylglycidylether aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole oder Polyole, z. B. solche des Ethylenglykols, Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diethylenglykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropan oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilins; die Glycidylether von Di- und Polyphenolen, beispielsweise von Resorcin, von 4,4'-Dihydroxyphenyl-2,2-propan, von Novolaken oder von 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan. Beispiele sind Phenylglycidylether, p-tert-Butylglycidylether, o-Icresylglycidylether, Polytetrahydrofuranglycidylether, n-Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether,  $\text{C}_{12/15}$ -Alkylglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether. Weitere Beispiele sind N-Glycidylverbindungen, z. B. die Glycidylverbindungen des Ethylenharnstoffs, 1,3-Propylenharnstoffs oder 5-Dimethylhydantoins oder des 4,4'-Methylen-5,5'-tetramethyldihydantoins, oder solche wie Triglycidylisocyanurat.

**[0016]** Weitere Glycidylverbindungen von technischer Bedeutung sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellithsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

**[0017]** Beispiele für Polyepoxide, die keine Glycidylverbindungen sind, sind die Epoxide des Vinylcyclohexans und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro-[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, Butadiendiepoxid oder Isoprendiepoxid, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

**[0018]** Weitere geeignete Epoxidharze sind z. B. Bisphenol-A und Bisphenol-F Epoxidharze, wie z. B. Araldit® GY 250 (A), Araldit® GY 282 (F), Araldit® GY 285 (F) (der Firma Ciba Spezialitätenchemie).

**[0019]** Weitere geeignete kationisch polymerisierbare Komponenten (a) sind z. B. auch den US Patenten 4,299,938 und 4,339,567 zu entnehmen.

**[0020]** Aus der Gruppe der aliphatischen Epoxide eignen sich insbesondere die monofunktionellen  $\alpha$ -Olefinepoxide mit einer unverzweigten Kette bestehend aus 10, 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen.

**[0021]** Dadurch, dass heute eine grosse Anzahl von verschiedenen Epoxidharzen im Handel erhältlich ist, kann man gemäss dem vorliegenden Härungsverfahren die Eigenschaften des Bindemittels weitgehend variieren. Eine weitere Variationsmöglichkeit besteht in der Verwendung von Mischungen verschiedener Epoxidharze sowie im Zusatz von Flexibilisatoren und Reaktivverdünnern.

**[0022]** Die Epoxidharze können zur Erleichterung des Auftrages mit einem Lösungsmittel verdünnt werden, beispielsweise, wenn der Auftrag durch Spritzen geschieht. Vorzugsweise wird jedoch das Epoxidharz in lösungsmittelfreiem Zustand verwendet. Bei Raumtemperatur zähflüssige bis feste Harze können im heissen Zustand aufgetragen werden.

**[0023]** Es können alle üblichen Vinylether verwendet werden, wie aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Vinylether. Es sind dies Verbindungen mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei Vinylethergruppen im Molekül. Beispiele für Vinylether, die sich für die Verwendung gemäss dem vorliegenden Härungsverfahren eignen, sind Triethylenglycoldivinylether, 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, der Propenylether von Propylencarbonat, Dodecylvinylether, tert.-Butylvinylether, tert.-Amylvinylether.

ther, Cyclohexylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Ethylenglycolmonovinylether, Butandiolmonovinylether, Hexandiolmonovinylether, 1,4-Cyclohexandimethanolmonovinylether, Diethylenglycolmonovinylether, Ethylenglycoldivinylether, Ethylenglycolbutylvinylether, Butandiol-1,4-divinylether, Hexandioldivinylether, Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglycolmethylvinylether, Tetraethylenglykoldivinylether, Pluriol-E-200-divinylether, Polytetrahydrofuran-divinylether-290, Trimethylolpropantrivinylether, Dipropylenglykoldivinylether, Octadecylvinylether, (4-Cyclohexyl-methylenoxyethen)-glutarsäure-methylester und (4-Butyloxyethen)-isophthalsäureester.

**[0024]** Beispiele für hydroxylhaltige Verbindungen sind Polyesterpolyole, wie z. B. Polycaprolactone oder Polyesteradipatpolyole, Glykole und Polyetherpolyole, Castoröl, hydroxyfunktionelle Vinyl und Acrylharze, Celluloseester, wie z. B. Celluloseacetatbutyrat, und Phenoxharze.

**[0025]** Weitere kationisch härtbare Formulierungen sind z. B. der EP-A-119 425 zu entnehmen.

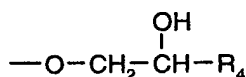
**[0026]** Bevorzugt werden als Komponente (a) cycloaliphatische Epoxide, oder Epoxide auf Basis von Bisphenol A verwendet.

**[0027]** Bevorzugt ist ein Verfahren, worin der Photoinitiator (b) eine Verbindung der Formel I oder II

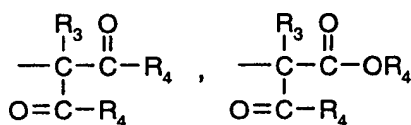


worin

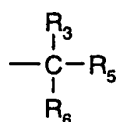
$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander unsubstituiertes Phenyl oder mit  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkoxy,  $NO_2$ , Cl, Br, CN,  $COOR_3$ ,  $SR_3$  oder



substituiertes Phenyl, einen Rest

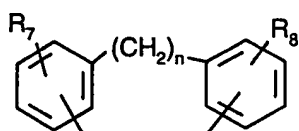


oder



bedeuten;

oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen für einen Rest



stehen;

$n$  eine Zahl von 0 bis 6 darstellt

$R_3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl ist;

$R_4$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet;

$R_5$  und  $R_6$  CN darstellen oder  $R_5$   $NO_2$  und  $R_6$  Phenyl bedeuten;

$R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkoxy,  $NO_2$ , Cl, Br, CN,  $COOR_3$ , oder  $SR_3$  bedeuten;

und

M P, Sb oder As darstellt,

ist.

**[0028]**  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise  $C_1$ - $C_{12}$ -,  $C_1$ - $C_8$ -,  $C_1$ - $C_6$ - oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl,

2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl.

**[0029]**  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt. Die Bedeutungen entsprechen den oben angegebenen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

**[0030]**  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und bedeutet z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Icosyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Octyloxy, vorzugsweise Methoxy und Octyloxy.

**[0031]** Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach, bevorzugt einfach, am Phenylring substituiert.

**[0032]** Substituiertes Phenylen ist ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach, bevorzugt einfach, am Phenylring substituiert.

**[0033]**  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylen und  $C_1$ - $C_{14}$ -Alkylen sind linear oder verzweigt. Beispiele sind Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, iso-Butylen, tert-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, 2,4,4-Trimethyl-pentylen, 2-Ethylhexylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Tetradecylen, Pentadecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Nonadecylen oder Icosylen.

**[0034]** Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I.

**[0035]** Interessant sind auch Verbindungen, worin  $R_1$  und  $R_2$  gleich sind.

**[0036]** Interessant sind auch Verbindungen der Formel I, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander unsubstituiertes Phenyl oder mit  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkoxy,  $NO_2$ , Cl, Br, CN,  $COOR_3$  oder  $SR_3$  substituiertes Phenyl bedeuten.

**[0037]** Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin  $R_1$  und  $R_2$  mit  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

**[0038]** Besonders erwähnenswert sind Verbindungen der Formel I, worin M P bedeutet.

**[0039]** Bevorzugt sind Photoinitiatoren mit  $SbF_6^-$  oder  $PF_6^-$ -Anion, insbesondere mit  $PF_6^-$ -Anion.

**[0040]** Beispiele für Verbindungen der Formeln I und II sind

Bis(4-hexyl-phenyl)-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 Bis(4-hexyl-phenyl)-iodonium-hexafluorophosphat;  
 (4-Hexyl-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 (4-Hexyl-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat;  
 Bis(4-octyl-phenyl)-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 [4-(2-Hydroxy-tetradecyloxy)-phenyl]-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 [4-(2-Hydroxy-dodecyloxy)-phenyl]-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 Bis(4-octyl-phenyl)-iodonium-hexafluorophosphat;  
 (4-Octyl-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 (4-Octyl-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat;  
 Bis(4-decyl-phenyl)-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 Bis(4-decyl-phenyl)-iodonium-hexafluorophosphat;  
 (4-Decyl-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 (4-Decyl-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat;  
 (4-Octyloxy-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 (4-Octyloxy-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat;  
 (2-Hydroxy-dodecyloxy-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 (2-Hydroxy-dodecyloxy-phenyl)-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat;  
 Bis(4-hexyl-phenyl)-iodonium-tetrafluoroborat;  
 (4-Hexyl-phenyl)-phenyl-iodonium-tetrafluoroborat;  
 Bis(4-octyl-phenyl)-iodonium-tetrafluoroborat;

(4-Octyl-phenyl)-phenyl-iodonium-tetrafluoroborat;  
 Bis(4-decyl-phenyl)-iodonium-tetrafluoroborat;  
 Bis(4-(gemischtes C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>alkyl)phenyl)-iodonium-hexafluoroantimonat;  
 (4-Decyl-phenyl)-phenyl-iodonium-tetrafluoroborat;  
 (4-Octyloxy-phenyl)-phenyl-iodonium-tetrafluoroborat;  
 (2-Hydroxy-dodecyloxy-phenyl)-phenyl-iodonium-tetrafluoroborat;  
 Biphenylen-iodonium-tetrafluoroborat;  
 Biphenylen-iodonium-hexafluorophosphat;  
 Biphenylen-iodonium-hexafluoroantimonat.

**[0041]** Die Herstellung der Photoiniatorverbindungen der Formeln I und II ist dem Fachmann geläufig und in der Literatur beschrieben. So sind Verbindungen der Formel II z. B. der EP-A-0 562 897 zu entnehmen.

**[0042]** Verbindungen der Formel I können beispielsweise nach in den US Patenten 4,399,071 und 4,329,300 und der DE-A 27 54 853 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

**[0043]** Im erfindungsgemässen Verfahren wird der Photoiniator (b) zweckmässig in einer Menge von 0.05% bis 15%, insbesondere 0.1% bis 5%, bezogen auf die Zusammensetzung, verwendet.

**[0044]** Im erfindungsgemässen Verfahren können organische und anorganische Pigmente eingesetzt werden. Bevorzugt sind Weisspigmente, insbesondere Titandioxid. Die Rutil-Modifikation des Titandioxids ist besonders bevorzugt.

**[0045]** Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, in einer Menge von 5% bis 60%, z. B. 20% bis 55%, insbesondere 40% bis 50%, bezogen auf die Zusammensetzung im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt.

**[0046]** Die thermische Nachbehandlung im erfindungsgemässen Verfahren erfolgt in der Regel bei 100°C bis 250°C, z. B. 150°C bis 220°C, insbesondere bei 170°C bis 210°C.

**[0047]** Durch das Erwärmen der polymerisierbaren Zusammensetzung nach dem Belichtungsschritt wird überraschenderweise ein Ausbleichen der Formulierung erreicht. Dies ist im Stand der Technik nicht beschrieben und auch aufgrund der dem Stand der Technik zu entnehmenden Lehren nicht vorhersehbar.

**[0048]** Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden daher gehärtete Formulierungen mit geringerer Vergilbung erhalten. Dies ist insbesondere wichtig für weisspigmentierte Formulierungen. Selbstverständlich tritt der Ausbleicheffekt auch bei nicht-pigmentierten, klaren Systemen auf.

**[0049]** Das erfindungsgemässe Verfahren ist auch einsetzbar zum Beschichten von Substraten auf beiden Seiten. Insbesondere interessant ist seine Verwendung, wenn z. B. eine Seite des Substrats mit der oben beschriebenen photohärtbaren Zusammensetzung beschichtet wird und die andere Seite mit einem thermisch härtbaren Überzug versehen wird. Bei der thermischen Härtung dieses Überzugs tritt dann bei der UV-gehärteten Schicht durch die Erwärmung der oben beschriebene Ausbleicheffekt auf. Insbesondere interessant ist dieses Vorgehen bei der Beschichtung von Aluminiumdosen.

**[0050]** Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum beidseitigen Beschichten von Substraten, worin zunächst eine Oberfläche des Substrats mit einem UV-härtbaren Überzug, enthaltend

- (a) mindestens eine kationisch polymerisierbare Verbindung,
- (b) mindestens ein Iodoniumsalz mit einem SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion als Photoiniator,
- (c) ein Pigment, und
- (d) mindestens einen Sensibilisator,

auf das Substrat aufgebracht wird und mit Licht der Wellenlänge 200–600 nm bestrahlt wird, danach auf die zweite Oberfläche ein thermisch härtpbarer Überzug aufgebracht wird und dieser thermisch gehärtet wird und durch die thermische Behandlung gleichzeitig ein Ausbleichen des strahlungsgehärteten Überzugs erzielt wird.

**[0051]** Im erfindungsgemässen Verfahren ist es zweckmässig, die Wirksamkeit des Photoiniators (b) durch die Zugabe von Sensibilisatoren zu erhöhen.

**[0052]** Als Sensibilisator kommen z. B. Verbindungen aus der Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe,

wie beispielsweise Anthracen und dessen Derivate, aus der Gruppe der Xanthone, Benzophenone und dessen Derivate, wie beispielsweise Michler's Keton, Mannich Basen oder Bis(p-N,N-dimethylamino-benzyliden)acetone in Betracht. Weiterhin geeignet sind Thioxanthon und dessen Derivate, wie z. B. Isopropylthioxanthon oder Farbstoffe, wie beispielsweise Acridine, Triarylmethane, z. B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z. B. Methylen Blau, Oxazine, Phenazine, z. B. Safranin, oder Rhodamine. Insbesondere geeignet sind aromatische Carbo-nylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, sowie 3-(Aroyl-methylen)-thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodanin- und Erythrosin-Farbstoffe.

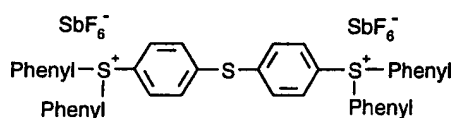
**[0053]** Bevorzugte Sensibilisatoren sind solche aus der Gruppe der Anthracene, Xanthone, Benzophenone und Thioxanthon, insbesondere Isopropylthioxanthon.

**[0054]** Beispiele für geeignete Sensibilisatoren sind

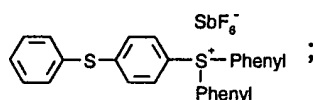
2,4-Diethylthioxanthon;

Isopropylthioxanthon;

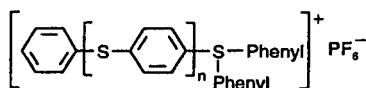
Gemisch aus



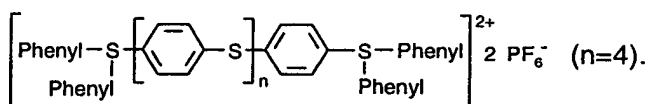
und



Gemisch aus



und



**[0055]** Der Sensibilisator (d) wird der zu härtenden Formulierung zweckmässig in einer Menge von 0,1–10 Gew.-%, z. B. 0,3–5 Gew.-%, insbesondere 0,5–2 Gew.-%, zugegeben.

**[0056]** Im erfindungsgemässen Verfahren können zusätzlich zu den Komponenten (a), (b), (c) und (d) noch weitere Additive zugegeben werden. Solche weiteren Additive werden den Zusammensetzungen in den in der Technik üblichen und dem Fachmann allgemein bekannten Mengen zugesetzt. Beispiele für solche Additive sind Lichtschutzmittel wie z. B. UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

**[0057]** Weitere übliche Zusätze sind – je nach Verwendungszweck – optische Aufheller, Füllstoffe, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

**[0058]** Das Verfahren kann in verschiedenen Bereichen verwendet werden, beispielsweise bei Überzugstoffen, bei Druckfarben, Klarlacken, Weisslacken, z. B. für Holz oder Metall oder bei Anstrichstoffen, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff.

**[0059]** Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO<sub>2</sub>, auf denen eine Schutzschicht aufgebracht werden soll, beschichtet werden.

**[0060]** Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration rich-

ten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester.

**[0061]** Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung.

**[0062]** Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 0,1 µm bis mehr als 30 µm, z. B. 4 µm bis 15 µm.

**[0063]** Ein weiteres Einsatzgebiet des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen. Als Substrate kommen hier vor allen Dingen Metalle, wie z. B. Aluminium oder Weissblech in betracht. Erfindungsgemäss ist daher auch ein Verfahren, worin als Substrat eine Aluminiumdose verwendet wird, sowie eine nach dem erfindungsgemässen Verfahren beschichtete Aluminiumdose.

**[0064]** Die UV-Bestrahlung im erfindungsgemässen Verfahren erfolgt in der Regel mit Licht der Wellenlängen 200–600 nm. Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Geeignet sind auch Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden.

**[0065]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

**[0066]** Es wird eine photohärtbare Formulierung hergestellt aus

40.9 Teilen	Araldite® CY 179 (Cycloaliphatisches Diepoxid, der Firma Ciba Spezialitätenchemie)
5.0 Teilen	Tone® 0301 (Polycaprolacton-triol, Kettenübertragungsreagenz, der Firma UCC)
2.0 Teilen	Dipropylenglycol
35.0 Teilen	R-TC2® (Titandioxid, Rutil-Typ der Firma Tioxide)

**[0067]** In diese Formulierung werden 1.5% 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat und 0.5% Quantacure® ITX (Isopropylthioxanthon; der Firma Octel Chemicals) eingearbeitet. Mit einer 24 µm Spiralarakel werden Proben der Zusammensetzung auf Aluminiumblech mit 300 µm Stärke aufgebracht. Die Härtung erfolgt durch Bestrahlen mit einer 120 W/cm Fusion V Lampe, indem die Probe auf einem Band mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min unter der Lampe hergeführt wird. Dabei wird eine klebfreie Oberfläche erhalten, d. h. durch eine leichte Berührung der Oberfläche mit dem Finger bleibt kein Fingerabdruck zurück. Der Yellowness Index nach ASTM D 1925-70 (YI) der Probe beträgt 2.4. Die Probe wird dann während 5 Minuten in einem Umluftofen bei 180°C nachgehärtet. Der Yellowness Index wird erneut bestimmt und beträgt nun –1.8. Es ist also ein deutliches Ausbleichen der gehärteten Oberfläche festzustellen.



## Beispiel 2

**[0068]** Es wird eine photohärtbare Formulierung hergestellt aus

75.00 Teilen	Araldite® CY 179 (Cycloaliphatisches Diepoxid, der Firma Ciba Spezialitätenchemie)
15.00 Teilen	Araldite® GY 250 (Bisphenol-A Diglycidylether, der Firma Ciba Spezialitätenchemie)
10.00 Teilen	Tone® 0301 (Polycaprolacton-triol, Kettenübertragungsreagenz, der Firma UCC)
0.25 Teilen	Byk® 307 (Mittel zur Verbesserung der Oberflächenglätte und Benetzung, der Firma Byk-Mallinckrodt)
72.0 Teilen	R-TC2® (Titandioxid, Rutil-Typ der Firma Tioxide)

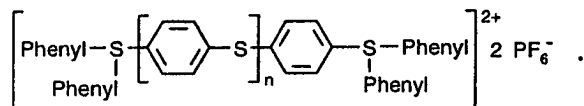
**[0069]** In diese Formulierung werden 1.5% 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluoroantimonat und 0.5% Quantacure® ITX (Isopropylthioxanthon; der Firma Octel Chemicals) eingearbeitet. Mit einer 12 µm Spiralraket werden Proben der Zusammensetzung auf Aluminiumblech mit 300 µm Stärke aufgebracht. Die Härtung erfolgt durch Bestrahlen mit einer 120 W/cm Fusion D Lampe, indem die Probe auf einem Band mit einer Geschwindigkeit von 25 m/min unter der Lampe hergeführt wird. Dabei wird eine klebfreie Oberfläche erhalten, d. h. durch eine leichte Berührung der Oberfläche mit dem Finger bleibt kein Fingerabdruck zurück. Der Yellowness Index nach ASTM D 1925-70 (YI) der Probe beträgt 3.0. Die Probe wird dann während 5 Minuten in einem Umluftofen bei 180°C nachgehärtet. Der Yellowness Index wird erneut bestimmt und beträgt nun –1.0. Es ist also ein deutliches Ausbleichen der gehärteten Oberfläche festzustellen.

## Beispiel 3

**[0070]** In eine wie in Beispiel 2 beschriebene Formulierung werden 2.0% 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat und 6.0% Cyracure® UVI 6990\* (50% Mischung aus Triarylsulfonium-hexafluorophosphat Salzen in Propylencarbonat, der Firma UCC) eingearbeitet.

**[0071]** Mit einer 12 µm Spiralraket werden Proben der Zusammensetzung auf Aluminiumblech mit 300 µm Stärke aufgebracht. Die Härtung erfolgt durch Bestrahlen mit einer 120 W/cm Fusion V Lampe, indem die Probe auf einem Band mit einer Geschwindigkeit von 12.5 m/min unter der Lampe hergeführt wird. Dabei wird eine klebfreie Oberfläche erhalten, d. h. durch eine leichte Berührung der Oberfläche mit dem Finger bleibt kein Fingerabdruck zurück. Der Yellowness Index nach ASTM D 1925-70 (YI) der Probe beträgt 5.0. Die Probe wird dann während 5 Minuten in einem Umluftofen bei 180°C nachgehärtet. Der Yellowness Index wird erneut bestimmt und beträgt nun –2.0. Es ist also ein deutliches Ausbleichen der gehärteten Oberfläche festzustellen.

\* Gemisch aus  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 - \left[ \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5 \right]^+ \text{PF}_6^-$ ,  $n = 1-4$ , und



## Beispiel 4

**[0072]** Es wird eine photohärtbare Formulierung hergestellt aus

60.00 Teilen	Araldite® GY 250 (Bisphenol-A Diglycidylether, der Firma Ciba Spezialitätenchemie)
30.00 Teilen	Phenylglycidylether
10.00 Teilen	Tone® 0301 (Polycaprolacton-triol, Kettenübertragungsreagenz, der Firma UCC)
0.25 Teilen	Byk® 307 (Mittel zur Verbesserung der Oberflächenglätte und Benetzung, der Firma Byk-Mallinckrodt)
72.0 Teilen	R-TC2® (Titandioxid, Rutil-Typ der Firma Tioxide)

**[0073]** In diese Formulierung werden 1.5% 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat und 0.5% Quantacure® ITX (Isopropylthioxanthon; der Firma Octel Chemicals) eingearbeitet. Mit einer 12 µm Spiralraketel werden Proben der Zusammensetzung auf Aluminiumblech mit 300 µm Stärke aufgebracht. Die Härtung erfolgt durch Bestrahlen mit einer 120 W/cm Fusion V Lampe, indem die Probe auf einem Band mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min unter der Lampe hergeführt wird. Dabei wird eine klebfreie Oberfläche erhalten, d. h. durch eine leichte Berührung der Oberfläche mit dem Finger bleibt kein Fingerabdruck zurück. Der Yellowness Index nach ASTM D 1925-70 (YI) der Probe beträgt -0.3. Die Probe wird dann während 5 Minuten in einem Umluftofen bei 180°C nachgehärtet. Der Yellowness Index wird erneut bestimmt und beträgt nun -2.3. Es ist also ein deutliches Ausbleichen der gehärteten Oberfläche festzustellen.

#### Beispiel 5

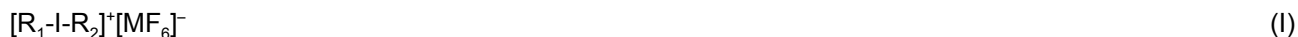
**[0074]** Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt, wobei jedoch anstelle des 4-Octyloxyphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphats 1.5% 4-Decylphenyl-phenyl-iodonium-hexafluorophosphat verwendet werden.

**[0075]** Der Yellowness Index vor der thermischen Behandlung beträgt -0.3, während die Formulierung nach der thermischen Behandlung durch Ausbleichen einen Yellowness Index von -2.5 aufweist.

#### Patentansprüche

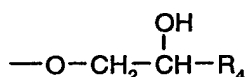
1. Härtungsverfahren für kationisch polymerisierbare Harze, worin eine Zusammensetzung enthaltend  
 (a) mindestens eine kationisch polymerisierbare Verbindung,  
 (b) als Photoinitiator mindestens ein Iodoniumsalz mit einem  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ -Anion,  
 (c) ein Pigment, und  
 (d) mindestens einen Sensibilisator, zur Erhöhung der Wirksamkeit des Photoinitiators, auf ein Substrat aufgebracht wird und mit Licht der Wellenlänge 200–600 nm bestrahlt wird,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung nach dem Belichten thermisch behandelt wird und dadurch ein Ausbleichen der Formulierung erzielt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Photoinitiator (b) eine Verbindung der Formel I oder II

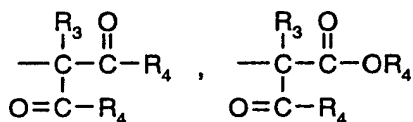


worin

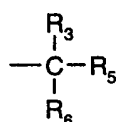
$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander unsubstituiertes Phenyl oder mit  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkoxy,  $\text{NO}_2$ , Cl, Br, CN,  $\text{COOR}_3$ ,  $\text{SR}_3$  oder



substituiertes Phenyl, einen Rest

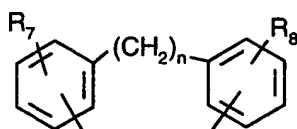


oder



bedeuten;

oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen für einen Rest



stehen;

n eine Zahl von 0 bis 6 darstellt;

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist;

R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeutet;

R<sub>5</sub> und R<sub>5</sub> CN darstellen oder R<sub>5</sub> NO<sub>2</sub> und R<sub>6</sub> Phenyl bedeuten;

R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy, NO<sub>2</sub>, Cl, Br, CN, COOR<sub>3</sub>, oder SR<sub>3</sub> bedeuten; und

M P, Sb oder As darstellt,

ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes Phenyl oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy, NO<sub>2</sub>, Cl, Br, CN, COOR<sub>3</sub> oder SR<sub>3</sub> substituiertes Phenyl bedeuten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander mit C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin M P bedeutet.
7. Verfahren nach Anspruch 3, worin in der Verbindung der Formel I R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich sind.
8. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Sensibilisator (d) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Anthracene, Xanthone, Benzophenone und Thioxanthone, insbesondere Isopropylthioxanthon, ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung als Komponente (c) ein Weisspigment enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, worin 5% bis 60% Pigment (c) in der polymerisierbaren Zusammensetzung eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Photoinitiator (b) eine Verbindung der Formel I ist, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl und M für Sb oder P steht; das Pigment (c) ein Weisspigment ist; und der Sensibilisator (d) ein Thioxanthon oder ein Triarylsulfoniumsalz ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Nachhärtung bei Temperaturen von 100°C bis 250°C erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Komponente (a) cycloaliphatisches Epoxid, oder Epoxid auf Basis von Bisphenol A enthält.
14. Verfahren zum beidseitigen Beschichten von Substraten, worin zunächst eine Oberfläche des Substrats mit einem UV-härtbaren Überzug, enthaltend
  - (a) mindestens eine kationisch polymerisierbare Verbindung,
  - (b) mindestens ein Iodoniumsalz mit einem SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion als Photoinitiator,
  - (c) ein Pigment, und
  - (d) mindestens einen Sensibilisator, zur Erhöhung der Wirksamkeit des Photoinitiators, auf das Substrat aufgebracht wird und mit Licht der Wellenlänge 200–600 nm bestrahlt wird, danach auf die zweite Oberfläche ein thermisch härtbarer Überzug aufgebracht wird und dieser thermisch gehärtet wird und durch die thermische Behandlung gleichzeitig ein Ausbleichen des strahlungsgehärteten Überzugs erzielt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 14, worin als Substrat eine Aluminiumdose verwendet wird.
16. Aluminiumdose, dadurch gekennzeichnet, dass sie gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 14 beschichtet ist.
17. Verwendung einer Kombination aus mindestens einem Iodoniumsalz mit einem SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion als Photoinitiator und mindestens einem Sensibilisator, zur Erhöhung der Wirksamkeit des Photoinitiators, zum Härten und gleichzeitigen Ausbleichen von pigmentierten kationisch polymerisierbaren Zusammensetzungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen