



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 045 041 A1 2008.03.27**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 045 041.8**

(22) Anmeldetag: **25.09.2006**

(43) Offenlegungstag: **27.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 33/14 (2006.01)**

C08L 75/14 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

(71) Anmelder:
Evonik Degussa GmbH, 40474 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Spyrou, Emmanouil, Dr., 46514 Schermbeck, DE;
Brand, Thorsten, Dr., 45772 Marl, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Strahlenhärtbare Formulierung, die zu flexiblen Beschichtungen mit erhöhtem Korrosionsschutz auf Metalluntergründen führt**

(57) Zusammenfassung: Strahlenhärtbare Formulierung, die zu flexiblen Beschichtungen mit erhöhtem Korrosionsschutz auf Metalluntergründen führen.

Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Formulierung, die im ausgehärteten Zustand im besonderen Maße einen Korrosionsschutz für metallische Substrate bieten, und gleichzeitig ausreichend flexibel für eine Verformung sind.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine strahlenhärtbare Formulierung, die im ausgehärteten Zustand im besonderen Maße einen Korrosionsschutz für metallische Substrate bietet, und gleichzeitig ausreichend flexibel für eine Verformung ist.

[0002] Strahlenhärtbare Formulierungen sind bekannt.

[0003] Ethylenische ungesättigte Prepolymere werden z. B. in P. K. T. Oldring (Hrsg.), „Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings, Inks and Paints“, Vol. II. SITA Technology, London 1991 beschrieben, beispielsweise auf Basis von Epoxyacrylaten (Seiten 31 bis 68), Urethanacrylaten (Seiten 73 bis 123) und Melaminacrylaten (Seiten 208 bis 214). Auch in der Patentliteratur finden solche Formulierungen häufig Erwähnung, exemplarisch seien genannt JP 62110779 und EP 947 565.

[0004] Die Beschichtung von metallischen Untergründen stellt ein besonderes Problem für strahlenhärtbare Formulierungen dar, da es aufgrund von Schrumpfungprozessen zu Haftungsverlust kommen kann. Daher werden für solche Untergründe häufig phosphorsäurehaltige Haftvermittler eingesetzt. Beispiele dafür sind US 5,128,387 (Beschichtung von Bierdosen) und JP 2001172554 (Beschichtung von diversen Dosen).

[0005] Bekanntermaßen zeigen Epoxyacrylate eine hervorragende Haftung sowie einen guten Korrosionsschutz auf Metalluntergründen. Nachteil solcher Beschichtungen ist aber die geringe Verformbarkeit nach der Aushärtung. Für einige Beschichtungstechnologien, z. B. Coil-Coating ist die Verformbarkeit der beschichteten Werkstücke ohne Riss der Beschichtung ausschlaggebend.

[0006] WO 03/022945 beschreibt niederviskose strahlenhärtbare Formulierungen für Metalluntergründe auf Basis von strahlenhärtbaren Harzen, monofunktionellen Reaktivverdünnern und sauren Haftvermittlern. Die eingesetzten Harze sind dabei Verkaufsware verschiedener Anbieter und werden nicht für diesen Einsatz speziell angepasst. Insbesondere werden keine zusätzlichen funktionellen Gruppen der strahlenhärtenden Harze erwähnt.

[0007] Auch EP 902 040 beinhaltet strahlenhärtbare Formulierungen. Darin werden Urethan(meth)acrylate mit monofunktionellen Estern einer ungesättigten Carbonsäure beschrieben, welche mit Alkoholen verestert sind, die einen Carbocyclus oder einen Heterocyclus enthalten. Auf eine besondere Funktionalität der Urethanacrylate wird hier nicht eingegangen.

[0008] Aufgabe war es, strahlenhärtbare Formulierungen zu finden, die einerseits nach der Beschichtung gut verformbar, d. h. flexibel sind, andererseits aber auch einen hervorragenden Korrosionsschutz für Metalluntergründe gewährleisten.

[0009] Überraschend wurde gefunden, dass die Korrosionsfestigkeit von Lacken auf Basis einer strahlenhärtbaren Formulierung auf metallischen Untergründen ansteigt, wenn die eingesetzten strahlenhärtbaren Harze über freie OH-Gruppen verfügen.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine strahlenhärtbare Formulierung, bestehend aus

- A) mindestens einem strahlenhärtbaren Polymer mit einer OH-Zahl ≥ 10 mg KOH/g ausgewählt aus der Gruppe der Urethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polycarbonat(meth)acrylate und/oder Polty(meth)acrylat(meth)acrylate, und
- B) mindestens einem monofunktionellem strahlenhärtbaren Reaktivverdünner,
- C) mindestens einem sauren Haftvermittlern,
- D) optional Photoinitiatoren,
- E) optional mehrfachfunktionellen Reaktivverdünnern,
- F) optional anderen strahlenhärtbaren Harzen,
- G) optional Pigmenten und sonstige Zuschlagstoffen.

[0011] Der Begriff(Meth)acrylate schließt sowohl Methacrylate wie auch Acrylate ein.

[0012] Die Herstellung strahlenhärtbarer Harze wird beschrieben z. B. in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 5, Seiten 226 bis 236, in „Lackharze“, D. Stoye, W. Freitag, Hanser-Verlag, Wien, 1996 und in der EP 0 947 565.

[0013] Die erfindungsgemäß eingesetzten strahlenhärtbaren Polymere A) weisen eine OH-Zahl von mindestens 10 mg KOH/g, bevorzugt von 10 bis 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 10 bis 25 mg KOH/g, auf. Das Molgewicht beträgt zwischen 500 und 15000 g/Mol.

[0014] Besonders geeignet sind Urethan(meth)acrylate, da sie in Hinblick auf Mechanik und Wetterstabilität besonders gute Eigenschaften aufweisen. Urethan(meth)acrylate werden beschrieben z. B. in der US 5,719,227.

[0015] Urethan(meth)acrylate werden aus hydroxylgruppenhaltigen Polymeren durch Umsetzung mit Polyisocyanaten und einer Verbindung, die gleichzeitig mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe (z. B. Alkohol, Amin oder Thiol) und mindestens eine polymerisationsfähige Acrylatgruppe enthält, hergestellt. Sie weisen ebenso Urethangruppen wie Acrylatgruppen auf.

[0016] Als hydroxylgruppenhaltige Polymere kommen vor allem Polyester, Polyether, Polycarbonate und Polyacrylate infrage. Polyester werden aufgrund der Materialeigenschaften und der Anwendungsbreite bevorzugt.

[0017] Hydroxylgruppenhaltigen Polyester werden hergestellt durch Polykondensation von geeigneten Dicarbonsäuren und Diolen. Die Kondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise in einer Inertgas-Atmosphäre bei Temperaturen von 100 bis 260°C, vorzugsweise 130 bis 220°C, in der Schmelze oder in azeotroper Fahrweise gewonnen werden, wie es z. B. in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl); Band 14/2, Seiten 1 bis 5, 21 bis 23, 40 bis 44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, oder bei C. R. Martens, Alkyd Resins, Seiten 51 bis 59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Corp., New York, 1961, beschrieben ist. Die für die Herstellung von Polyestern bevorzugten Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls durch Halogenatome substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain, Sebacin-, Phthal-, Terephthal-, Isophthal-, Trimellit-, Pyromellit-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Hexahydroterephthal-, Di- und Tetrachlorphthal-, Endomethylen-tetrahydrophthal-, Glutarsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure bzw. – soweit zugänglich – deren Anhydride oder Ester. Besonders gut geeignet sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydroterephthalsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure.

[0018] Als Polyole kommen z. B. Monoethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4- und 2,3-Butylenglykol, Di-β-hydroxyethylbutandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Decandiol, Dodecandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 3(4),8(9)-Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan(Dicidol), Bis-(1,4-hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-[4-(β-hydroxyethoxy)-phenyl]-propan, 2-Methyl-propandiol-1,3, 2-Methyl-pentandiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolathan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Tris-(β-hydroxyethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit und Sorbit sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Xylylenglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, infrage. Bevorzugt sind Monoethylenglykol, Neopentylglykol, Digidol, Cyclohexandimethanol, Trimethylolpropan und Glycerin.

[0019] So hergestellte Polyester haben eine OH-Zahl von 15 bis 750 mg KOH/g. Es können auch Gemische von Polyestern eingesetzt werden.

[0020] Für die Herstellung von Urethanacrylaten werden als Polyisocyanate Diisocyanate aliphatischer, (cyclo)aliphatischer oder cycloaliphatischen Struktur eingesetzt. Repräsentative Beispiele der Polyisocyanate sind 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat(MPDI), Hexamethylendiisocyanat(HDI), Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat(TMDI), insbesondere das 2,2,4- und das 2,4,4-Isomere und technische Gemische beider Isomere, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)(H₁₂MIDI), Norbornandiisocyanat(NBDI), und 3,3,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan(IPDI). Ebenfalls gut geeignet sind auch Polyisocyanate, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit sich selbst über Isocyanatgruppen erhältlich sind, wie Isocyanurate, die durch Reaktion dreier Isocyanatgruppen entstehen. Die Polyisocyanate können ebenfalls Biuret- oder Allophanatgruppen enthalten. Besonders gut geeignet ist IPDI und/oder IPDI-Trimer.

[0021] Als polymerisationsfähige Verbindungen mit mindestens einer freien OH-Gruppe und einer polymerisationsfähigen(Meth)acrylatgruppe kommen z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat(HEA bzw. HEMA), Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Glycerindi(meth)acrylat infrage. Besonders gut geeignet ist Hydroxyethylacrylat(HEA).

[0022] Zur Herstellung des Urethanacrylates aus den OH-haltigen Polymeren, Polyisocyanaten und der

acrylathaltigen Komponente wird zunächst das Polyisocyanat vorgelegt, mit einem geeigneten Katalysator (z. B. DBTL) und einem Polymerisationsinhibitor (z. B. IONOL CP, Shell) versetzt und in einem Verhältnis NCO:OH von 2,5 bis 1:1 die acrylathaltigen Komponente, z. B. Hydroxyethylacrylat zugegeben. Danach wird zum Reaktionsprodukt der Polyester im Verhältnis Rest-NCO:OH von 0,5 bis 0,95:1 gegeben und die Reaktion bei 40 bis 120°C vervollständigt, so dass ein NCO-Gehalt unter 0,1 % erreicht wird und die OH-Zahl dieses Produktes mindestens 10 mg KOH/g beträgt.

[0023] Die Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Polymeren mit (Meth)Acrylsäure bzw. deren Ester wird beschrieben z. B. in DE 39 22 875 oder auch in US 6,090,866. Im Allgemeinen werden dazu die Polymere mit oder ohne Lösemittel mit (Meth)acrylsäure bzw. deren Ester in Anwesenheit eines Polymerisationsinhibitors und eines (meist sauren) Katalysators auf Temperaturen zwischen 80 und 160°C aufgeheizt, wobei das durch die Veresterung (bzw. Umesterung) entstehende Reaktionswasser (bzw. Alkohol) abdestilliert wird. Nach Beendigung des gewünschten Umsatzes kann die restliche (Meth)acrylsäure (bzw. deren Ester) bei geringeren Temperaturen im Vakuum abgetrennt werden. Erfindungsgemäß wird die Reaktion beendet, bevor die OH-Zahl des entstehenden Produktes unter 10 sinkt und die Reaktionsmischung wie oben beschrieben aufgearbeitet.

[0024] Die Herstellung von Polyethern wird beschrieben z. B. in Stoye, Freitag, Lackharze, Carl-Hanser Verlag, S. 206, 207. Solche Polyether sind käuflich zu erwerben unter den Handelsnamen Lupranol (BASF), Desmophen U (Bayer), Voranol (DOW), Sovermol (Henkel), Polt-THF (BASF) und Terathane (DuPont).

[0025] Die Herstellung von Polycarbonaten wird in z. B. Stoye, Freitag, Lackharze, Carl-Hanser Verlag, Seiten 103, 104 beschrieben. Handelsprodukte sind z. B. Polt THF CD (BASF), Desmophen C200 (Bayer).

[0026] Die Herstellung von Poly(meth)acrylaten wird z. B. in Stoye, Freitag, Lackharze, Carl-Hanser Verlag, Seiten 316 bis 320 beschrieben. Handelsprodukte sind z. B. Acronal, Luprenal (BASF), Acryloid (Ruhm & Haas), Desmophen A (Bayer), Jonycryl (Johnson), Plexigum, Plexisol (Röhm) und viele andere.

[0027] Die Menge A) in der Formulierung variiert von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 39 Gew.-%.

[0028] Strahlenhärtbare monofunktionelle Reaktivverdünner B) und ihre Herstellung werden z. B. beschrieben in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 5, Seiten 237 bis 240. Es handelt sich dabei in der Regel um Acrylat oder Methacrylat haltige Stoffe, die bei Raumtemperatur flüssig sind und damit in der Lage, die Gesamtviskosität der Formulierung herabzusetzen. Beispiele für solche Produkte sind Isobornylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropanformalmonoacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Laurylacrylat sowie propoxilierte oder ethoxilierte Varianten dieser Reaktivverdünner auch aber urethanisierte Reaktivverdünner wie Ebecryl 1039 (Cytec) und andere. Außerdem in Frage kommen auch andere flüssige Komponenten, die in der Lage sind unter Bedingungen der radikalischen Polymerisation mit zu reagieren, wie z. B. Vinylether oder Allylether.

[0029] Die Menge an B) in der Formulierung beträgt 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 61 Gew.-%.

[0030] Haftvermittler C) für strahlenhärtbare Formulierungen für metallische Untergründe bestehen in der Regel aus Phosphorsäure oder Phosphonsäure oder deren Umsetzungsprodukten (z. B. Ester) mit funktionalisierten Acrylaten. Während die freien Phosphorsäuregruppen für die direkte Haftung auf dem Metall verantwortlich sind, sorgen die Acrylatgruppen für einen Verbund mit der Beschichtungsmatrix. Solche Produkte werden auch beschrieben in WO 01/98413, in JP 08231564, und in JP 06313127.

[0031] Typische Handelsprodukte sind EBECRYL 169 und 170 von Cytec, ALDITOL Vxl 6219 von VIANOVA, CD 9050 und CD 9052 von Sartomer, SIPOMER PAM-100, SIPOMER PAM-200 und SIPOMER PAM-300 von Rhodia und GENORAD 40 von Rahn. Die Menge an C) in der Formulierung beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0032] Photoinitiatoren D) und ihre Herstellung werden beschrieben z. B. in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol II: Photoinitiating Systems“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993. Photoinitiatoren können in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein, falls vorhanden.

[0033] Strahlenhärtbare mehrfachfunktionelle Reaktivverdünner E) und ihre Herstellung werden z. B. beschrieben in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods“ von J. P.

Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 5, Seiten 237 bis 240. Es handelt sich dabei in der Regel um acrylat- oder methacrylathaltige Stoffe, die bei Raumtemperatur flüssig sind und damit in der Lage, die Gesamtviskosität der Formulierung herabzusetzen. Beispiele für solche Produkte sind Trimethylenpropantriacyrat, Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat und Pentaerythritetraacrylat. Die Menge an E) in der Formulierung beträgt 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, falls vorhanden.

[0034] Die Herstellung strahlenhärtbarer Harze F) wird beschrieben z. B. in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 5, Seiten 226 bis 236, in „Lackharze“, D. Stoye, W. Freitag, Hanser-Verlag, Wien, 1996 und in der EP 947 565 Die Menge an F in der Formulierung beträgt 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1–20 Gew.-%, falls vorhanden.

[0035] Geeignete Pigmente G) in strahlenhärtbaren Formulierungen werden beschrieben, z. B. in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol IV: Practical Aspects and Application“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 5, Seiten 87 bis 105 und können in Mengen von 1 bis 40 Gew.-% enthalten sein. Beispiele für Korrosionsschutzpigmente findet man z. B. in „Pigment + Füllstoff Tabellen“, O. Lückert, Vincentz Verlag Hannover, 6. Auflage 2002. Beispielhaft seien genannt: SHIELDEX C 303 (Grace Davison) und HALOX Coil X 100, HALOX Coil X 200 und HALOX CW 491 (Erbslöh), HEUCOPHOS SAPP oder auch ZPA (Heubach), K-White TC 720 (Tayca) und HOMBICOR (Sachtleben). Natürlich kommen auch einfache anorganische Salze wie z. B. Zinkphosphat in Betracht.

[0036] Sonstige Zuschlagstoffe G) für strahlenhärtbare Formulierungen gibt es in verschiedenen Zusammensetzungen und für diverse Zwecke, z. B. Verlaufsmittel, Mattierungsmittel, Entgasungsmittel und andere.

[0037] Einige von Ihnen werden beschrieben in der Broschüre „SELECTED DEGUSSA PRODUCTS FOR RADIATION CURING AND PRINTING INKS“, herausgegeben von der T.ego Coating & Ink Additives, Essen, 2003. Die Menge an solchen Additiven variiert von 0,01 bis 5 Gew.-%, falls vorhanden.

[0038] Die Auftragung der erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Formulierung kann durch in der Lacktechnologie bekannte Applikationstechniken erfolgen, z. B. Rakeln, Walzen, Sprühen oder Spritzen.

[0039] Als metallischer Untergrund eignet sich vor allem Stahl, optional vorbehandelt, aber auch Aluminium und sonstige Metalle oder Legierungen, die aus Korrosionsschutzgründen mit einer Beschichtung versehen werden.

[0040] Die Aushärtung erfolgt in Anwesenheit von Photoinitiatoren unter UV-Bestrahlung oder in Abwesenheit von Photoinitiatoren unter Elektronenstrahlen. Die Eigenschaften der ausgehärteten Lacke sind weitgehend unabhängig von der Aushärtungsmethode.

[0041] UV-Härtung und UV-Lampen werden z. B. beschrieben in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 8, Seiten 453 bis 503.

[0042] Elektronenstrahlhärtung und –härtter werden z. B. beschrieben in „Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods“ von J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, London und New York, 1993, Chapter 4, Seiten 193 bis 225 und in Chapter 9, Seiten 503 bis 555.

[0043] Gegenstand der Erfindung sind auch Beschichtungen enthaltend eine strahlenhärtbare Formulierung bestehend aus

- A) mindestens einem strahlenhärtbaren Polymer mit einer OH-Zahl > 10 mg KOH/g ausgewählt aus der Gruppe der Urethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polycarbonat(meth)acrylate und/oder Poly(meth)acrylat(meth)acrylate, und
- B) mindestens einem monofunktionellem strahlenhärtbaren Reaktivverdünner,
- C) mindestens einem sauren Haftvermittlern,
- D) optional Photoinitiatoren,
- E) optional mehrfachfunktionellen Reaktivverdünnern,
- F) optional anderen strahlenhärtbaren Harzen,
- G) optional Pigmenten und sonstige Zuschlagstoffen.

[0044] Die erfindungsgemäße Beschichtung kann entweder allein verwendet werden, oder aber als Primer eines Mehrschichtaufbaus. Die über der erfindungsgemäßen Beschichtung liegenden Schichten können entweder konventionell thermisch ausgehärtet werden, oder aber auch durch Strahlung.

[0045] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert, ohne sie aber dadurch einzuschränken.

Beispiele:

Einsatzstoffe	Produktbeschreibung, Hersteller
IPDI	Isophorondiisocyanat, Degussa AG, Coatings & Colorants, NCO-Gehalt: 37,8 %
HEA	Hydroxyethylacrylat, Röhm
IBOA	Isobornylacrylat, Cytec, monofunktionaler Reaktivverdünner
Ionol CP	Polymerisationsinhibitor, Shell
ADDITOL VXL 6219	Phosphorsäurehaltiger Haftvermittler, Sartomer
IRGACURE 184	Photoinitiator, Ciba
HDDA	Hexandioldiacrylat, Cytec, difunktionaler Reaktivverdünner
DBTL	Dibutylzinndilaurat

I. Herstellvorschrift hydroxylgruppenhaltiger Polyester P

[0046] Adipinsäure(315 g, 2,2 mol), Phthalsäureanhydrid(192 g, 1,3 mol), Isophthalsäure(143 g, 0,9 mol), Hexandiol-1,6(231 g, 2,0 mol), Neopentylglykol (171 g, 1,6 mol) und Monoethylenglykol(96 g, 1,5 mol) werden in einem 1,5 l-Kolben mit Kolonne und Destillationsaufsatz im Stickstoffstrom aufgeschmolzen und weiter erhitzt. Bei Erreichen einer Temperatur von etwa 160°C im Kolbensumpf beginnt Wasser abzudestillieren. Innerhalb zwei Stunden wird die Temperatur sukzessive auf 230°C erhöht. Nach etwa zwei weiteren Stunden bei dieser Temperatur verlangsamt sich der Destillatanfall. Es wird mit 0,2 g n-Butylzinntrioctoat versetzt und im Vakuum weiter gearbeitet, welches im Verlauf der Reaktion so angepasst wird, dass immer noch Destillat anfällt. Bei Erreichen einer Hydroxylzahl von 72 mg KOH/g und einer Säurezahl von 0,6 mg KOH/g wird abgestellt. Mittels DSC-Messung (zweite Aufheizung) wird die Glasübergangstemperatur T_g des Polyesters zu -38°C bestimmt.

II. Herstellung des IPDI-HEA Adduktes

[0047] Unter Rühren wurde zu einer Mischung aus 222,0 g (1 Mol) IPDI, 0,7 g IONOL CP und 0,4 g DBTL 116,0 g (1 Mol) Hydroxyethylacrylat zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei 60°C lag der NCO-Gehalt bei 12,2 % und die Reaktionsmischung wurde abgekühlt.

III. Herstellung der Urethanacrylate UA1 bis UA3

[0048] 779,2 g (1 Äquiv. OH) des hydroxylgruppenhaltigen Polyesters P wurden auf 80°C erwärmt und Portionsweise jeweils mit folgenden Mengen an IPDI-HEA Addukt aus dem Beispiel II. versetzt. Nach 2 h ist die Reaktion beendet und die NCO-Zahl < 0,1 %.

UA1: 206,6 g (0,6 Äquiv. NCO) OHZ 22,8 mg KOH/g

UA2: 275,4 g (0,8 Äquiv. NCO) OHZ 10,6 mg KOH/g

UA3: 344,3 g (1,0 Äquiv. NCO) OHZ 0 mg KOH/g (Vergleichsbeispiel)

IV. Formulierungen mit monofunktionalen Reaktivverdünnern (UA1-2: erfindungsgemäß; UA3 nicht erfindungsgemäßer Vergleich)

[0049] Die Urethanacrylate (UA1–UA3) wurden mit den anderen Formulierungsbestandteilen gut verrührt. Nach Zugabe der Pigmente wurde zusätzlich noch im Dispermaten 20 Minuten bei 9000 U/min dispergiert. Schließlich wurden die gebrauchsfähigen Formulierungen auf Stahlbleche, (Vorbehandelte Stahlbleche, Chemetall, Sonder 1303) aufgerakelt und nachfolgend unter einer UV-Lampe (3 m/min, Minicure, Quecksilberdampfampe, 80 W/cm, Technigraf) ausgehärtet.

Formulierung: 35 % Urethanacrylat UA1–3, 50 % IBOA, 3 % IRGACURE 184, 2 % ADDITOL VXL 6219, und 10 % Zinkphosphat.

a) Einschichtlackierung:

[0050] Die Formulierungen IV wurden in 20 µm Schichtdicke auf Sonder 1303 Stahlbleche (Vorbehandelte Stahlbleche, Chemetall) aufgerakelt und wie beschrieben ausgehärtet. Danach wurden die Bleche einer Erichsentiefung (DIN 53 156) und einem Salzsprühtest (DIN 53167) unterzogen und nach 360 h begutachtet. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Salzsprühtest

	Erichsentiefung	Unterwanderung	
Da_UA1:	10,0 mm	4,9 mm	(erfindungsgemäß)
Da_UA2:	10,0 mm	4,4 mm	(erfindungsgemäß)
Da_UA3:	8,5 mm	10,1 mm	(Vergleichsbeispiel)

[0051] Deutlich ist der positive Einfluss der zusätzlichen OH-Gruppen auf die Korrosionsfestigkeit zu erkennen.

b) Zweischichtlackierung:

[0052] Die Formulierungen IV wurden in 5 µm Schichtdicke auf Sonder 1303 Stahlbleche (Vorbehandelte Stahlbleche, Chemetall) aufgerakelt und wie beschrieben ausgehärtet. Dann wurde eine lösemittelhaltige PUR-Decklackbeschichtung SP 31 (Degussa AG, Zusammensetzung siehe unten) aufgerakelt und bei 232°C PMT eingebrannt. Danach wurden die Bleche einer Erichsentiefung und einem Salzsprühtest (500) h unterzogen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Salzsprühtest

	Erichsentiefung	Unterwanderung	
Db_UA1:	8,0 mm	0,1 mm	(erfindungsgemäß)
Db_UA2:	7,5 mm	0,3 mm	(erfindungsgemäß)
Db_UA3:	7,5 mm	0,7 mm	(Vergleichsbeispiel)

[0053] Deutlich ist der positive Einfluss der zusätzlichen OH-Gruppen auf die Korrosionsfestigkeit zu erkennen.

[0054] Alle unter IV getesteten ausgehärteten Filme hatten eine Erichsentiefung von mindestens 5 mm, sind also für übliche Anwendungen flexibel genug.

Richtformulierung für lösemittelhaltige Decklacke auf Polyurethanbasis SP 31:

35,6 DYNAPOL LH 748-02 (Degussa AG)

0,2 AEROSIL 200 (Degussa AG)

28,5 Titandioxid 2310 (Kronos)

4,0 DBE (Dibasicester, Lacklösemittel)

4,0 Butyldiglykolacetat

Perlmühle, Mahlfineinheit der Pigmente 10 bis 12 µm

3,5 ACEMATT OK 500 (Degussa AG)

3,0 DYNAPOL LH 748-02 (Degussa AG)

1,1 DISPARLON 1983/50 % in SN 200 (Erbslöh)

0,5 VESTICOAT Katalysator C 31 (Degussa AG)

9,4 DESMODUR BL 3175 (Bayer)

4,2 Butylglykol

6,0 Butyldiglykolacetat

100 Teile

Einbrennbedingungen

Einbrenndauer:	30 sek.
PMT:	232°C
Schichtstärke (µm):	ca. 20 µm

V Formulierung ohne monofunktionelle Reaktivverdünner (nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele)

[0055] Die Urethanacrylate (UA1–UA3) wurden mit den anderen Formulierungsbestandteilen gut verrührt. Nach Zugabe der Pigmente wurde zusätzlich noch im Dispermaten 20 Minuten bei 9000 U/min dispergiert. Schließlich wurden die gebrauchsfähigen Formulierungen mit einer Schichtdicke von 20 µm auf Stahlbleche (Vorbehandelte Stahlbleche, Chemetall, Sonder 1303) aufgerakelt und nachfolgend unter einer UV-Lampe (3 m/min, Minicure, Quecksilberdampf Lampe, 80 W/cm, Technigraf) ausgehärtet.

Formulierung: 35 % Urethanacrylat UA1-3, 50 % HDDA, 3 % IRGACURE 184, 2 % ADDITOL VXL 6219, und 10 % Zinkphosphat.

Ericksentiefung

E-UA1:	3,5 mm	(Vergleichsbeispiel)
E-UA2:	3,2 mm	(Vergleichsbeispiel)
E-UA3:	2,4 mm	(Vergleichsbeispiel)

[0056] Die Ericksentiefung aller drei Vergleichs-Formulierungen war kleiner als 5 mm. Damit sind diese Filme ohne monofunktionelle Reaktivverdünner nicht flexibel genug für übliche Anwendungen.

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare Formulierung bestehend aus

- A) mindestens einem strahlenhärtbaren Polymer mit einer OH-Zahl ≥ 10 mg KOH/g ausgewählt aus der Gruppe der Urethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polycarbonat(meth)acrylate und/oder Poly(meth)acrylat(meth)acrylate, und
- B) mindestens einem monofunktionellem strahlenhärtbaren Reaktivverdünner,
- C) mindestens einem sauren Haftvermittler,
- D) optional Photoinitiatoren,
- E) optional mehrfachfunktionellen Reaktivverdünnern,
- F) optional anderen strahlenhärtbaren Harzen,
- G) optional Pigmenten und sonstige Zuschlagstoffen.

2. Strahlenhärtbare Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) eine OH-Zahl von mindestens 10 mg KOH/g, bevorzugt von 10 bis 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 10 bis 25 mg KOH/g und eine Molmasse von 500 bis 15000 g/Mol aufweist.

3. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A) Urethanacrylate enthalten sind.

4. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Urethan(meth)acrylate erhalten aus hydroxylgruppenhaltigen Polymeren durch Umsetzung mit Polyisocyanaten und einer Verbindung, die gleichzeitig mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens eine polymerisationsfähige Acrylatgruppe enthält, als Komponente A) enthalten sind.

5. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als hydroxylgruppenhaltige Polymere Polyester, Polyether, Polycarbonate und Polyacrylate eingesetzt werden.

6. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonsäuren für den Polyester Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain, Sebacin-, Phthal-, Terephthal-, Isophthal-, Trimellit-, Pyromellit-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Hexahydroterephthal-, Di- und Tetrachlorphthal-, Endomethylen-tetrahydrophthal-, Glutarsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und/oder –

soweit zugänglich – deren Anhydride oder Ester eingesetzt werden.

7. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonsäuren für den Polyester Monoethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, Di- β -hydroxyethylbutandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Decandiol, Dodecandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 3(4),8(9)-Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan(Dicidol), Bis-(1,4-hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-[4-(β -hydroxyethoxy)-phenyl]-propan, 2-Methyl-propandiol-1,3, 2-Methyl-pentandiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Tris-(β -hydroxyethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit und Sorbit, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Xylylenglykol und/oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester eingesetzt werden.

8. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Di- und/oder Polyisocyanate -Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat (MPDI), Hexamethylen-diisocyanat(HDI), Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat (TMDI), insbesondere das 2,2,4- und das 2,4,4-Isomere und technische Gemische beider Isomere, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) (H₁₂MDI), Norbornandiisocyanat(NBDI), und 3,3,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan(IPDI), allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.

9. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Isocyanurate eingesetzt werden.

10. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als polymerisationsfähige Verbindungen mit mindestens einer freien OH-Gruppe und einer polymerisationsfähigen(Meth)acrylatgruppe Hydroxyethyl(meth)acrylat(HEA bzw. HEMA), Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder Glycerindi(meth)acrylat eingesetzt werden.

11. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge A) in der Formulierung von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 39 Gew.-%, variiert.

12. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Isobornylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropanformalmonoacrylat, Tetrahydro-fufurylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Laurylacrylat sowie propoxilierte oder ethoxillierte Varianten dieser Reaktivverdünner, urethanisierte Reaktivverdünner, Vinylether oder Allylether, allein oder in Mischungen, enthalten sind, in Mengen von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 61 Gew.-%.

13. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) Phosphorsäure oder Phosphonsäure oder deren Umsetzungsprodukten mit funktionalisierten Acrylaten enthalten sind, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%,

14. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Photoinitiatoren D) in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 8 Gew.-%, enthalten sind.

15. Strahlenhärtbare Formulierung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente E) Trimethylenpropantriacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat und Pentaerythrittetraacrylat eingesetzt sind, in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%.

16. Beschichtungen, enthaltend eine strahlenhärtbare Formulierung bestehend aus
 A) mindestens einem strahlenhärtbaren Polymer mit einer OH-Zahl ≥ 10 mg KOH/g ausgewählt aus der Gruppe der Urethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polycarbonat(meth)acrylate und/oder Poly(meth)acrylat(meth)acrylate, und
 B) mindestens einem monofunktionellem strahlenhärtbaren Reaktivverdünner,
 C) mindestens einem sauren Haftvermittlern,
 D) optional Photoinitiatoren,
 E) optional mehrfachfunktionellen Reaktivverdünnern,
 F) optional anderen strahlenhärtbaren Harzen,

G) optional Pigmenten und sonstige Zuschlagstoffen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen