



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 010 327 A1** 2006.09.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 010 327.8**

(22) Anmeldetag: **03.03.2005**

(43) Offenlegungstag: **07.09.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 4/06** (2006.01)  
**C09D 175/14** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

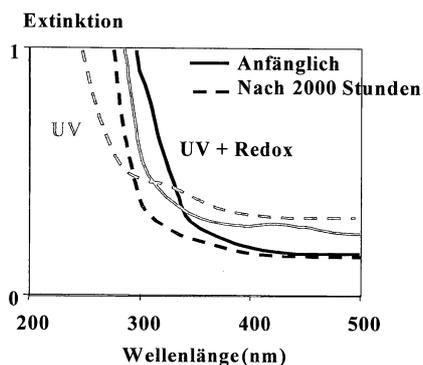
(72) Erfinder:  
**Beck, Erich, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Schwalm, Reinhold, Dr., 67157 Wachenheim, DE; Studer, Katia, Mulhouse, FR; Nguyen, Phuong Tri, Mulhouse, FR; Decker, Christian, Prof. Dr., Mulhouse, FR**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Radikalisch härtbare Beschichtungsmassen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft radikalisch härtbare Beschichtungsmassen, Verfahren zur Härtung derartiger Beschichtungsmassen und deren Verwendung.

UV Absorptionspektren von UV- und UV-/thermisch gehärtetem Polyurethanacrylat vor und nach 2000 Stunden andauerndem beschleunigten Bewitterungstest.



**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft radikalisch härtbare Beschichtungsmassen, Verfahren zur Härtung derartiger Beschichtungsmassen und deren Verwendung.

## Stand der Technik

**[0002]** Radikalisch härtbare Beschichtungsmassen, die mit Amin-Peroxid-Initiatorsystemen gestartet werden, sind in der Literatur als sog. Härter-Beschleuniger-Systeme oder Redoxinitiatorsysteme weit verbreitet.

**[0003]** Nachteilig an derartigen Beschleunigern, beispielsweise Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin für beispielsweise Dibenzoylperoxid oder Kobaltsalze für Ketonperoxide, ist, daß die Reaktivität der verwendeten Peroxide z.T. derartig drastisch erhöht wird, daß Lacke, die mit solchen Systemen ausgehärtet werden sollen, eine äußerst geringe Topfzeit aufweisen, was deren Anwendbarkeit einschränkt.

**[0004]** Zudem zeigen die eingesetzten Amine nach einer Bewitterung oft eine Gelbfärbung, die in hellpigmentierten oder klaren Lacken unerwünscht ist.

**[0005]** Zahlreiche Untersuchungen haben die Reaktivität von Redoxinitiatorsystemen zum Gegenstand: G. David, C. Loubat, B. Boutevin, J. J. Robin und C. Moustrou beschreiben in Eur. Polym. J. 39 (2003), 77–83 die Polymerisierung von Ethylacrylat mit einem Redoxinitiatorsystem aus Dibenzoylperoxid und Dimethylanilin unter Stickstoffatmosphäre. B. Vazquez, C. Elvira, J. San Roman, B. Levenfeld, Polymer 38 (1997), 4365–4372 beschreibt in ähnlicher Weise die Polymerisierung von Methylmethacrylat mit einem Redoxinitiatorsystem aus Dibenzoylperoxid und Dimethyltoluidin unter Stickstoffatmosphäre.

**[0006]** Auch die Kombination einer radikalischen, thermisch induzierten Härtung mit anderen Härtungsmechanismen (dual cure) ist bekannt:

H. Xie, J. Guo, Eur. Polym. J. 38 (2002), 2271–2277 polymerisieren Methacrylate mit einem Dibenzoylperoxid und Dimethylanilin und bauen gleichzeitig durch Umsetzung einer isocyanathaltigen Komponente mit polymeren Diolen ein interpenetrierendes Netzwerk auf.

K. Dean, W. D. Cook, M. D. Zipper, P. Burchill, Polymer 42 (2001), 1345–1359 beschreibt Wechselwirkungen von primären Aminen als Härter für Epoxyharze auf die radikalische Härtung eines Systems Styrol/Bisphenol A diglycidyl dimethacrylat mit verschiedenen Peroxyverbindungen, wie Cumylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid und Butanonperoxid.

X. Feng, K. Qiu, W. Cao, Handbook of Engineering Polymeric Materials (1997), 227–242 beschreiben Redoxinitiatorsysteme aus N-hydroxyalkylierten aromatischen Aminen und Dibenzoylperoxid.

**[0007]** An anderer Stelle wird im selben Dokument auf eine Aktivierung des Photoinitiators Benzophenon mit primären oder sekundären Aminen eingegangen.

**[0008]** Eine Kombination dieser speziellen Mechanismen wird jedoch nicht offenbart.

## Aufgabenstellung

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Beschichtungsmassen zur Verfügung zu stellen, die durch Einsatz von zwei unabhängigen Initiatorsystemen radikalisch härtbar sind und dabei eine gute Topfzeit aufweisen und zu keiner Vergilbung der fertigen Beschichtung führen.

**[0010]** Die Aufgabe wurde gelöst durch radikalisch härtbare Beschichtungsmassen, enthaltend

- a) mindestens eine Verbindung (I) mit mindestens einer Peroxygruppe,
- b) mindestens ein aromatisches Amin der Formel (II)



worin

Ar ein gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkylreste, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  mindestens 2 Kohlenstoffatome aufweist, bedeuten, c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer ethylenisch  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung,

- d) mindestens einen Photoinitiator und
- e) gegebenenfalls mindestens ein Pigment.

**[0011]** Es ist ein Vorteil der vorliegenden Beschichtungsmassen, daß sie sowohl thermisch als auch photochemisch startbar sind und das thermische Radikalinitiatorsystem in seiner Reaktivität so abgestimmt ist, daß es einerseits eine ausreichend hohe Reaktivität und andererseits eine gute Lagerstabilität (Topfzeit) aufweist. Die eingesetzten Amine zeigen zudem eine verringerte Vergilbungsneigung.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen enthalten die folgenden Komponenten:

- a) Mindestens eine Verbindung (I) mit mindestens einer Peroxygruppe.

**[0013]** Verbindungen (I) sind solche, die mindestens eine Peroxygruppe (-O-O-) enthalten.

**[0014]** Dabei kann es sich um

- a1) peroxidische Salze,
- a2) Wasserstoffperoxid,
- a3) Hydroperoxide, also Verbindungen, die mindestens eine Hydroperoxidgruppe (-O-O-H) enthalten, oder
- a4) Peroxide, also Verbindungen, die beidseitig der Peroxygruppe (-O-O-) organisch substituiert sind, handeln.

**[0015]** Beispiele sind solche, die im Polymer Handbook Aufl. 1999, Wiley & Sons, New York, aufgeführt sind.

**[0016]** Verbindungen a1) sind beispielsweise Peroxodisulfate, beispielsweise Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Peroxide, beispielsweise Natriumperoxid oder Kaliumperoxid, Perborate, wie beispielsweise Ammonium-, Natrium- oder Kaliumperborat, Monopersulfate, beispielsweise Ammonium-, Natrium- oder Kaliumhydrogenmonopersulfat, sowie Salze der unter a4) aufgeführten Peroxycarbonsäuren, beispielsweise Ammonium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesium Monoperoxyphthalat.

**[0017]** Bei a2) handelt es sich um Wasserstoffperoxid, beispielsweise als wäßrige Lösung in einer Konzentration von 10 bis 50 Gew%.

**[0018]** Verbindungen a3) sind beispielsweise tert. Butylhydroperoxid, tert. Amylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, Peressigsäure, Perbenzoesäure, Monoperphthalsäure oder meta-Chlorperbenzoesäure.

**[0019]** Verbindungen a4) sind beispielsweise Ketonperoxide, Dialkylperoxide, Diacylperoxide oder gemischte Acyl-Alkylperoxide.

**[0020]** Beispiele für Diacylperoxide sind Dibenzoylperoxid und Diacetylperoxid.

**[0021]** Beispiele für Dialkylperoxide sind Di-tert-butylperoxid, Di-cumylperoxid, Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)peroxid und Diethylperoxid.

**[0022]** Ein Beispiel für gemischte Acyl-Alkylperoxide ist tert. Butylperbenzoat.

**[0023]** Ketonperoxide sind beispielsweise Acetonperoxid, Butanonperoxid und 1,1'-Peroxy-bis-cyclohexanol.

**[0024]** Sonstige sind beispielsweise 1,2,4-Trioxolan oder 9,10-Dihydro-9,10-epidioxidoanthracen.

**[0025]** Bevorzugte Verbindungen a) sind die Verbindungen a1), a3) und a4), besonders bevorzugt sind Verbindungen a3) und a4) und ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen a4). Unter diesen sind Diacylperoxide, Dialkylperoxide und Ketonperoxide bevorzugt, besonders bevorzugt Diacylperoxide und Dialkylperoxide und ganz besonders bevorzugt Diacylperoxide.

**[0026]** Insbesondere ist Dibenzoylperoxid eine bevorzugte Verbindung a).

**[0027]** Die Verbindungen a) sind zumeist fest und können entweder in fester Form oder gelöst oder suspendiert in einem geeigneten Lösungsmittel in die Beschichtungsmasse eingebracht werden. Bevorzugt verwendet man eine Lösung oder Suspension in einer der Verbindungen c) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse, besonders bevorzugt eine Lösung.

## b) Mindestens ein aromatisches Amin der Formel (II)

Ar-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,

worin

Ar ein gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mindestens 2 Kohlenstoffatome aufweist, bedeuten.

**[0028]** Beispiele für Ar sind gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyloxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryloxy, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyloxy oder Halogen substituierte Phenyl-, α- oder β-Naphthylreste.

**[0029]** Die Substituenten können geradkettig oder verzweigt und ihrerseits wiederum substituiert sein.

**[0030]** Darin bedeuten C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylethyl, 1,2-Di-(methoxycarbonylethyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminoethyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl,

Darin bedeuten C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

Darin bedeuten substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

Beispiele für Ar sind Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 4- oder 6-Ethylphenyl, 2,4-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 4- oder 6-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 2-, 4- oder 6-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, α- oder β-Naphthyl.

**[0031]** Bevorzugte Reste Ar sind Phenyl, p-Tolyl, 4-Chlorphenyl, 4-Methoxyphenyl und Naphthyl, besonders bevorzugt sind Phenyl und p-Tolyl, ganz besonders bevorzugt ist Phenyl.

**[0032]** Beispiele für R<sup>1</sup> und unabhängig davon für R<sup>2</sup> sind gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyloxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryloxy, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyloxy, Hydroxy oder Halogen substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylreste, wobei Alkyl, Aryl und Cycloalkyl die obigen Bedeutungen annehmen.

**[0033]** Beispiele für R<sup>1</sup> und unabhängig davon für R<sup>2</sup> sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 1-Methyl-2-hydroxyethyl, 2-Methyl-2-hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-n-Butoxycarbonylethyl oder Benzyl.

- [0034]** Erfindungsgemäß weist mindestens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2$  mindestens zwei Kohlenstoffatome auf.
- [0035]** Bevorzugt weisen beide Reste  $R^1$  und  $R^2$  mindestens zwei Kohlenstoffatome auf.
- [0036]** Besonders bevorzugte Reste  $R^1$  und  $R^2$  sind hydroxysubstituierte  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylreste.
- [0037]** Ganz besonders bevorzugte Reste  $R^1$  und  $R^2$  sind unabhängig voneinander Ethyl, iso-Propyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, und Benzyl, insbesondere bevorzugt sind 2-Hydroxyethyl und 2-Hydroxypropyl, und speziell 2-Hydroxyethyl.
- [0038]** Bevorzugt sind die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gleich.
- [0039]** In einer bevorzugten Ausführungsform weist mindestens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2$  an dem Kohlenstoffatom, das dem Stickstoffatom benachbart ist, also dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, mindestens ein Wasserstoffatom auf, besonders bevorzugt weisen beide Reste  $R^1$  und  $R^2$  am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom auf.
- [0040]** Bevorzugte Verbindungen b) sind N,N-Diethylanilin, N,N-Di-n-butylanilin, N,N-Di-isopropylanilin, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-p-tolidin, N,N-Diethyl-o-tolidin, N,N-Di-n-butyl-o-tolidin, N,N-Diethyl-p-tolidin, N,N-Di-n-butyl-p-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-o-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-p-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-anilin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-p-tolidin und N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-o-tolidin. Besonders bevorzugt sind N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-p-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-anilin und N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-p-tolidin. Ganz besonders bevorzugt sind N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin und N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-p-tolidin und insbesondere bevorzugt ist N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin.
- [0041]** Bekannt sind als Beschleuniger für peroxidische Starter beispielsweise Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin. Dadurch, daß erfindungsgemäß mindestens einer der beiden Reste  $R^1$  und  $R^2$ , bevorzugt beide mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisen, wird die Reaktivität des erfindungsgemäßen Amin-Peroxid-Initiatorsystems genau abgestimmt, so daß die solche enthaltenden Beschichtungsmassen einerseits eine ausreichende Reaktivität und andererseits eine ausreichende Topfzeit aufweisen.
- [0042]** Da die Reaktivität erfindungsgemäß eine entscheidende Rolle spielt, sind solche Amine, insbesondere der Formel (II) im Gemisch mit Peroxyverbindungen a) bevorzugt, die in einem Maßsystem eine ähnliche Reaktivität wie das Redoxinitiatorsystem N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin/Dibenzoylperoxid aufweisen.
- [0043]** Dazu wird eine 0,5 Gew%ige Zubereitung des betreffendenamins mit 1,5 Gew% der betreffenden Peroxyverbindung in Methacrylsäuremethylester (frisch destilliert) bei 25°C unter Stickstoffabdeckung vermischt und gerührt und die Zeit t bis zum Gelierpunkt, also einem starken Ansteigen der Viskosität, beispielsweise über einen Schwellenwert- von 1 Pas, gemessen. Der so bestimmte Zeitraum t wird ins Verhältnis gesetzt mit der gleichermaßen bestimmten Zeitspanne  $t_{\text{Referenz}}$  für das Redoxinitiatorsystem N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin/Dibenzoylperoxid.
- [0044]** Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Amine, insbesondere solche Amine der Formel (II), für die gilt  $t: t_{\text{Referenz}} = 0,5-1,5$ , besonders bevorzugt  $0,66-1,33$ , ganz besonders bevorzugt  $0,8-1,2$  und insbesondere  $0,9-1,1$ .
- [0045]** Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, kann vermutet werden, daß durch die im Vergleich zu Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin sterisch anspruchsvolleren Reste und stärkeren +I-aktiven Reste  $R^1$  und  $R^2$  in den erfindungsgemäßen Systemen einerseits sich radikalische Zentren am Stickstoffatom weniger leicht bilden und diese andererseits besser abgeschirmt werden und somit stabiler sind, so daß die Reaktivität des erfindungsgemäßen Amin-Peroxid-Initiatorsystems gegenüber dem korrespondierenden System mit Dimethylanilin oder Dimethyl-p-toluidin moderiert ist.
- c) Mindestens eine Verbindung mit mindestens einer ethylenisch  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung.
- [0046]** Bei derartigen Verbindungen kann es sich bevorzugt um ungesättigte Polyester oder um (Meth)Acrylatverbindungen handeln.

- [0047]** Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um (Meth)acrylatverbindungen, ganz besonders bevorzugt um Acrylatverbindungen, d.h. Derivate der Acrylsäure.
- [0048]** Die ungesättigten Polyester und (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten mehr als 2, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 radikalisch polymerisierbare,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Carbonylgruppen.
- [0049]** Derartige Verbindungen mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Gruppen können im Gemisch mit Reaktivverdünnern vorliegen, also Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe.
- [0050]** Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen 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.
- [0051]** Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Verbindungen 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).
- [0052]** Ungesättigte Polyester sind solche Polyester, die aus Diolen und Dicarbonsäuren mit jeweils mindestens zwei Hydroxy- bzw. Carboxylgruppen, sowie gegebenenfalls Polyolen und/oder Polycarbonsäuren mit jeweils mindestens drei Hydroxy- bzw. Carboxylgruppen aufgebaut sind, mit der Maßgabe, daß als Dicarbonsäure zumindest teilweise mindestens eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente eingebaut enthalten ist. Derartige  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäurekomponenten sind bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid, besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.
- [0053]** Dicarbonsäuren zum Aufbau von derartigen Polyestern sind Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Tetrahydrophthalsäure, Korksäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, dimere Fettsäuren, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkylester, bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, besonders bevorzugt Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.
- [0054]** Polycarbonsäuren zum Aufbau von derartigen Polyestern sind beispielsweise Trimellithsäure, Hemimellithsäure, Trimesinsäure oder deren Anhydride.
- [0055]** Diole zum Aufbau von derartigen Polyestern sind 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.
- [0056]** Polyole zum Aufbau von derartigen Polyestern sind Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolathan, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrimehylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit und Isomalt.
- [0057]** Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure oder Pivalolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten-

ten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des  $\epsilon$ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiöle oder Polyetherdiöle können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

**[0058]** Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von multifunktionellen 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, Ditrimehylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole sowie weiterhin Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-propan-diol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 2000 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 238 und 2000.

**[0059]** 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.

**[0060]** Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt, sowie Urethan-, Epoxid-, Polyether-, Silicon-, Carbonat- oder Melamin(meth)acrylate.

**[0061]** Besonders geeignet sind erfindungsgemäße Beschichtungsmassen, in denen mindestens eine Verbindung c) ein Urethan- oder Polyester(meth)acrylat ist, ganz besonders bevorzugt mindestens ein Urethan(meth)acrylat.

**[0062]** Urethan(meth)acrylate sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln wie Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen oder Dithiolen oder Polythiolen.

**[0063]** Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 20 000, insbesondere von 750 bis 10 000 besonders bevorzugt 750 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

**[0064]** 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.

**[0065]** Epoxid(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit (Meth)acrylsäure. Als Epoxide in Betracht kommen z.B. epoxidierte Olefine oder Glycidylether, z.B. Bisphenol-A-diglycidylether oder aliphatische Glycidylether, wie Butandioldiglycidether.

**[0066]** Melamin(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Melamin mit (Meth)acrylsäure oder deren Ester.

**[0067]** Die Epoxid(meth)acrylate und Melamin(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 20000, besonders bevorzugt von 750 bis 10000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 750 bis 3000 g/mol; der Gehalt an (Meth)acrylgruppen beträgt vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 pro 1000 g Epoxid(meth)acrylat oder Melamin(meth)acrylat (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

**[0068]** Weiterhin geeignet 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.

**[0069]** Das zahlungsmittlere 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 Gel-permeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, Lösemittel Tetrahydrofuran).

**[0070]** 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.

**[0071]** Als Reaktivverdünner kommen strahlungshärtbare, radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

**[0072]** 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.

**[0073]** Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

**[0074]** Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

**[0075]** Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

**[0076]**  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride können beispielsweise sein Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Acrylsäure.

**[0077]** Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

**[0078]** Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

**[0079]** Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether und Vinyloctylether.

**[0080]** 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.

**[0081]** Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar.

#### d) Mindestens einen Photoinitiator

**[0082]** Als Photoinitiatoren 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.

**[0083]** Erfindungsgemäß werden darunter solche Photoinitiatoren verstanden, die unter Lichteinwirkung Radikale freisetzen und eine radikalische Reaktion, beispielsweise eine radikalische Polymerisation, starten können.

**[0084]** In Betracht kommen beispielsweise Phosphinoxide, Benzophenone,  $\alpha$ -Hydroxy-alkylaryl-ketone, Thioxanthone, Anthrachinone, Acetophenone, Benzoin und Benzoinether, Ketale, Imidazole oder Phenylglyoxylsäuren und Gemische davon.

**[0085]** Phosphinoxide sind beispielsweise Mono- oder Bisacylphosphinoxide, wie z.B. (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, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat oder Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid, Benzophenone sind beispielsweise Benzophenon, 4-Aminobenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, o-Methoxybenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4-Dimethylbenzophenon, 4-Isopropylbenzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 2,2'-Dichlorbenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 4-Propoxybenzophenon oder 4-Butoxybenzophenon,  $\alpha$ -Hydroxy-alkyl-aryl-ketone sind beispielsweise 1-Benzoylcyclohexan-1-ol (1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon), 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on), 1-Hydroxyacetophenon, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on oder Polymeres, das 2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-isopropen-2-yl-phenyl)-propan-1-on einpolymerisiert enthält (Esacure® KIP 150) Xanthone und Thioxanthone sind beispielsweise 10-Thioxanthenon, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-iso-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon oder Chloroxanthenon, Anthrachinone sind beispielsweise  $\beta$ -Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benz[de]anthracen-7-on, Benz[ $\alpha$ ]anthracen-7,12-dion, 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon oder 2-Amylanthrachinon, Acetophenone sind beispielsweise Acetophenon, Acetonaphthochinon, Valerophenon, Hexanophenon,  $\alpha$ -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, p-Diacetylbenzol, 4'-Methoxyacetophenon,  $\alpha$ -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylundol, 9-Fluorenol, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-2-on oder 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on, Benzoin- und Benzoinether sind beispielsweise 4-Morpholinodeoxybenzoin, Benzoin, Benzoin-iso-butylether, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-iso-propylether oder 7-H-Benzoin-methylether oder Ketale sind beispielsweise Acetophenondimethylketal, 2,2-Diethoxyacetophenon, oder Benzilketale, wie Benzildimethylketal.

**[0086]** Phenylglyoxylsäuren sind beispielsweise in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

**[0087]** Weiterhin verwendbare Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzaldehyd, Methylethylketon, 1-Naphthaldehyd, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin oder 2,3-Butandion.

**[0088]** Typische Gemische umfassen beispielsweise 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-2-on und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, Benzophenon und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon oder 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

**[0089]** Eine besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, amingruppenhaltige Photoinitiatoren als Verbindungen c) einzusetzen, beispielsweise 4-Aminobenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on oder 4-Morpholinodeoxybenzoin.

e) Gegebenenfalls mindestens ein Pigment.

**[0090]** Pigmente sind gemäß CD Römpf Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 unter Verweis auf DIN 55943 partikelförmige "im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbstoffe".

**[0091]** Praktisch unlöslich bedeutet dabei eine Löslichkeit bei 25°C unter 1 g/1000 g Anwendungsmedium, bevorzugt unter 0,5, besonders bevorzugt unter 0,25, ganz besonders bevorzugt unter 0,1 und insbesondere unter 0,05 g/1000 g Anwendungsmedium.

**[0092]** Beispiele für Pigmente umfassen beliebige Systeme von Absorptions- und/oder Effektpigmenten, be-

vorzuzug Absorptionspigmente. Anzahl und Auswahl der Pigmentkomponenten sind dabei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Sie können den jeweiligen Erfordernissen, beispielsweise dem gewünschten Farbeindruck, beliebig angepaßt werden. Beispielsweise können alle Pigmentkomponenten eines standardisierten Mischlacksystems zugrunde liegen.

**[0093]** Unter Effektpigmenten sind alle Pigmente zu verstehen, die einen plättchenförmigen Aufbau zeigen und einer Oberflächenbeschichtung spezielle dekorative Farbeffekte verleihen. Bei den Effektpigmenten handelt es sich beispielsweise um alle in der Fahrzeug- und Industrielackierung üblicherweise einsetzbaren effektgebenden Pigmente. Beispiele für derartige Effektpigmente sind reine Metallpigmente; wie z.B. Aluminium-, Eisen- oder Kupferpigmente; Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer, eisenoxidbeschichteter Glimmer, mischoxidbeschichteter Glimmer (z.B. mit Titandioxid und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Titandioxid und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), metalloxidbeschichtetes Aluminium, oder Flüssigkristallpigmente.

**[0094]** Bei den farbgebenden Absorptionspigmenten handelt es sich beispielsweise um übliche in der Lackindustrie einsetzbare organische oder anorganische Absorptionspigmente. Beispiele für organische Absorptionspigmente sind Azopigmente, Phthalocyanin-, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für anorganische Absorptionspigmente sind Eisenoxidpigmente, Titandioxid und Ruß.

**[0095]** Farbstoffe sind ebenfalls Farbmittel und unterscheiden sich von den Pigmenten durch ihre Löslichkeit im Anwendungsmedium, d.h. sie weisen bei 25°C eine Löslichkeit über 1 g/1000 g im Anwendungsmedium auf.

**[0096]** Beispiele für Farbstoffe sind Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe. Diese Farbstoffe können Anwendung finden als basische oder kationische Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-, Küpen-, Metallkomplex-, Reaktiv-, Säure-, Schwefel-, Kupplungs- oder Substantive Farbstoffe.

**[0097]** Im Gegensatz dazu sind als koloristisch inerte Füllstoffe alle Stoffe/Verbindungen zu verstehen, die einerseits koloristisch unwirksam sind; d.h. die eine geringe Eigenabsorption zeigen und deren Brechzahl ähnlich der Brechzahl des Beschichtungsmediums ist, und die andererseits in der Lage sind, die Orientierung (parallele Ausrichtung) der Effektpigmente in der Oberflächenbeschichtung, d.h. im applizierten Lackfilm, zu beeinflussen, ferner Eigenschaften der Beschichtung oder der Beschichtungsmassen, beispielsweise Härte oder Rheologie. Im folgenden sind beispielhaft einsetzbare inerte Stoffe/Verbindungen genannt, ohne jedoch den Begriff koloristisch inerte topologiebeeinflussende Füllstoffe auf diese Beispiele zu beschränken. Geeignete inerte Füllstoffe entsprechend der Definition können beispielsweise transparente oder semitransparente Füllstoffe oder Pigmente sein, wie z.B. Kieselgele, Blancfixe, Kieselgur, Talkum, Calciumcarbonate, Kaolin, Bariumsulfat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, kristallines Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Mikrokugeln oder Mikrohohlkugeln z.B. aus Glas, Keramik oder Polymeren mit Größen von beispielsweise 0,1–50 µm. Weiterhin können als inerte Füllstoffe beliebige feste inerte organische Partikel, wie z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, mikronisiertes Polyolefinwachs und mikronisiertes Amidwachs, eingesetzt werden. Die inerten Füllstoffe können jeweils auch in Mischung eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch jeweils nur ein Füllstoff eingesetzt.

**[0098]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Beschichtungsmassen enthalten mindestens ein Pigment.

**[0099]** Unter dem Beschichtungsmedium wird das das Pigment umgebende Medium verstanden, beispielsweise Klarlacke, Bindemittel, Pulver, beispielsweise für Pulverlacke, Kunststofffilme oder Folien.

**[0100]** Optional können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen zusätzlich zu einer chemischen Härtung befähigt sein.

**[0101]** Mit dem Begriff "Dual Cure" beziehungsweise "Multi Cure" ist im Rahmen dieser Schrift ein Härtungsprozeß bezeichnet, der über zwei beziehungsweise mehr als zwei Mechanismen erfolgt und zwar beispielsweise ausgewählt aus strahlungs-, feuchtigkeits-, chemisch, oxidativ und/oder thermisch härtend, bevorzugt ausgewählt aus strahlungs-, feuchtigkeits-, chemisch und/oder thermisch härtend und besonders bevorzugt ausgewählt aus strahlungs-, chemisch und/oder thermisch härtend.

**[0102]** Strahlungshärtung im Sinne dieser Schrift ist definiert als die Polymerisation von polymerisierbaren Verbindungen infolge einer elektromagnetischen und/oder korpuskularen Strahlung, bevorzugt UV-Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 200$  bis 700 nm und/oder Elektronenstrahlung im Bereich von 150 bis 300 keV und besonders bevorzugt mit einer Strahlungsdosis von mindestens 80, bevorzugt 80 bis 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

**[0103]** Thermische Härtung im Sinne dieser Schrift bedeutet hier radikalische Polymerisation infolge Zerfall von Peroxyverbindungen a) bei einer Temperatur von 20°C bis 120°C.

**[0104]** Chemische Härtung im Sinne dieser Schrift ist definiert als die Polymerisation von polymerisierbaren Verbindungen infolge einer Reaktion von gegebenenfalls verkappten Isocyanatgruppen (-NCO) mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, beispielsweise Hydroxy- (-OH), primären Amino (-NH<sub>2</sub>), sekundären Amino (-NH-) oder Thiolgruppen (-SH), bevorzugt Hydroxy-, primären Amino- oder sekundären Aminogruppen, besonders bevorzugt Hydroxy- oder primären Aminogruppen und ganz besonders bevorzugt von Hydroxygruppen.

**[0105]** Dazu können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen zusätzlich mindestens eine isocyanatgruppenhaltige Komponente f) und mindestens eine Komponente g) enthalten, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe enthalten.

**[0106]** Isocyanatgruppenhaltige Komponenten f) sind 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, Uretidione, Urethane, Allophanate, Oxidiazintrione und Iminooxadiazintrione.

**[0107]** 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, 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, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

**[0108]** Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

**[0109]** Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretidiondiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxidiazintringgruppen oder Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-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.

**[0110]** 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%.

**[0111]** Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

**[0112]** Besonders bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan, ganz besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, insbesondere bevorzugt ist Hexamethylendiisocyanat.

**[0113]** 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 Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurating 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 2,6 bis 4,5.

2) Uretidiondiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretidiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretidiondiisocyanate können in den erfindungsgemäßen 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 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 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 ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, n-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol oder mehrwertige Alkohole, wie sie oben bei den Polyesterolen aufgeführt sind, oder deren Gemischen 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 4,5.

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

6) Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanaten mittels spezieller Katalysatoren herstellbar.

7) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

**[0114]** Die Polyisocyanate 1) bis 7) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

**[0115]** Die Isocyanatgruppen können auch in verkappter Form vorliegen. Als Verkappungsmittel für NCO-Gruppen eignen sich z.B. Oxime, Phenole, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, Diketopiperazine, Caprolactam, Malonsäureester oder Verbindungen, wie sie genannt sind in den Veröffentlichungen von Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73–99 und Prog. Org. Coat 9 (1981), 3–28 sowie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, 61 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, oder tert.-Butylbenzylamin, wie es z.B. beschrieben ist in der DE-A1 102 26 925

**[0116]** Unter Verkappungs- bzw. Blockierungsmitteln werden dabei Verbindungen verstanden, die Isocyanatgruppen in blockierte (verkappte bzw. geschützte) Isocyanatgruppen umwandeln, die dann unterhalb der sogenannten Deblockierungstemperatur nicht die üblichen Reaktionen einer freien Isocyanatgruppe zeigen. Solche Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen kommen üblicherweise in Dual-Cure-Beschichtungsmitteln zur Anwendung, die über Isocyanatgruppenhärtung endgehärtet werden.

**[0117]** Komponente g) sind Verbindungen, die mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe enthalten.

**[0118]** Dabei handelt es sich beispielsweise um höhermolekulare Di- und/oder Polyole, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 100 bis 3000 g/mol haben.

**[0119]** Die mittlere Funktionalität beträgt in der Regel besonders bevorzugt von 2 bis 10.

**[0120]** Bei den höhermolekularen Diolen handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind.

**[0121]** Bevorzugt werden ungesättigte oder bevorzugt gesättigte Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung der oben unter c) genannten Dicarbonsäuren, bevorzugt der dort genannten gesättigten Dicarbonsäu-

ren, mit den oben genannten Diolen, gegebenenfalls unter Zusatz der oben genannten Polycarbonsäuren und/oder Polyolen erhältlich sind.

**[0122]** Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

**[0123]** Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wie sie oben unter c) aufgeführt sind.

**[0124]** Daneben kommen Polyetherdi- oder -polyole in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)propan, Anilin, oder den oben als Aufbaukomponenten für Polyester genannten Polyolen, beispielsweise Trimethylolpropan oder Pentaerythrit, erhältlich.

**[0125]** Besonders bevorzugt sind Polyethylenoxid oder Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 5000 g/mol, und vor allem 3500 bis 4500 g/mol.

**[0126]** Weiterhin sind Polyacrylatpolyole bevorzugt. Dabei handelt es sich zumeist um Copolymerisate von im wesentlichen (Meth)Acrylsäureestern, beispielsweise den oben bei den Reaktivverdünnern aufgeführten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl(meth)acrylaten, mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, beispielsweise den Mono(meth)acrylsäureestern von 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol.

**[0127]** Diese weisen vorzugsweise ein nach der Gelpermeationschromatographie bestimmbares Molekulargewicht  $M_n$  (Zahlenmittel) von 500 bis 50.000, insbesondere 1.000 bis 10.000 g/mol auf und eine Hydroxylzahl von 16,5 bis 264, vorzugsweise 33 bis 165 mg KOH/g Festharz.

**[0128]** Die Hydroxylgruppen aufweisenden Monomeren werden in solchen Mengen bei der Copolymerisation mitverwendet, daß die obengenannten Hydroxylzahlen der Polymerisate resultieren, die im übrigen im allgemeinen einem Hydroxylgruppengehalt der Polymerisate von 0,5 bis 8, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% entsprechen. Im allgemeinen werden die hydroxyfunktionellen Comonomeren im Mengen von 3 bis 75, vorzugsweise 6 bis 47 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren mitverwendet. Außerdem muß selbstverständlich darauf geachtet werden, daß im Rahmen der gemachten Angaben die Menge der hydroxyfunktionellen Monomeren so gewählt wird, daß Copolymerisate entstehen, die im statistischen Mittel pro Molekül mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisen.

**[0129]** Zu den nicht-hydroxyfunktionellen Monomeren gehören beispielsweise die oben unter c) aufgeführten Reaktivverdünner, bevorzugt Ester der Acrylsäure bzw der Methacrylsäure mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Stearylacrylat, die diesen Acrylaten entsprechenden Methacrylate, Styrol, alkylsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat oder Vinylstearat bzw. beliebige Gemische derartiger Monomere. Auch Epoxidgruppen aufweisende Comonomere wie z.B. Glycidylacrylat oder -methacrylat oder Monomere wie N-Methoxymethylacrylamid oder -methacrylamid können in geringen Mengen mitverwendet werden.

**[0130]** Die Herstellung der Polymerisate kann durch Polymerisation nach üblichen Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Polymerisate in organischer Lösung. Möglich sind kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisationsverfahren. Von den diskontinuierlichen Verfahren sind das Batch- und das Zulaufverfahren zu nennen, wobei letzteres bevorzugt ist. Bei dem Zulaufverfahren wird das Lösungsmittel allein oder mit einem Teil des Monomergemisches vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt, die Polymerisation im Fall einer Monomervorlage radikalisch gestartet und das restliche Monomergemisch zusammen mit einem Initiatorgemisch im Verlauf von 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden, zudosiert. Gegebenenfalls wird anschließend noch nachaktiviert, um die Polymerisation bis zu einem Umsatz von mindestens 99% durchzuführen.

**[0131]** Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Ether wie Butylglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglykolether, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, halogenhaltige Lösemittel

wie Methylenchlorid oder Trichlormonofluorethan in Betracht.

**[0132]** Weiterhin können noch niedermolekulare Di- und Polyole mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

**[0133]** Dazu werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Di- oder Polyole eingesetzt, wobei die Di- und Polyole mit 2 bis 12 C-Atomen bevorzugt werden.

**[0134]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind mindestens eine Verbindung f) und mindestens eine Verbindung g) enthalten.

**[0135]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse, in dem die Aufbaukomponenten a) und b) erst kurz vor der Aufbringung der Beschichtungsmasse auf das Substrat miteinander vermischt werden, bevorzugt nicht mehr als 60 min, besonders bevorzugt nicht mehr als 45 min, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 min und insbesondere nicht mehr als 15 min vorher. Bevorzugt werden die Aufbaukomponenten a) und b) jeweils in der Komponente c) gelöst oder suspendiert miteinander vermischt.

**[0136]** Sind zusätzlich die optionalen Aufbaukomponenten f) und g) vorhanden, so kann es sinnvoll sein, jeweils eine dieser Lösungen oder Suspensionen der Aufbaukomponenten a) und b) in c) zuzumischen, so daß Vormischungen entstehen, die a) und g) in c) sowie b) und f) in c) oder bevorzugt a) und f) in c) sowie b) und g) in c) enthalten.

**[0137]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen sind in der Regel wie folgt zusammengesetzt:

- a) 0,1–5 Gew%, bevorzugt 0,2–4, besonders bevorzugt 0,5–3 und ganz besonders bevorzugt 1–3 Gew%,
- b) 0,01–2 Gew%, bevorzugt 0,1–1,5, besonders bevorzugt 0,2–1 und ganz besonders bevorzugt 0,5–1 Gew%
- c) 20–99 Gew%, bevorzugt 25–98, besonders bevorzugt 30 bis 95 und ganz besonders bevorzugt 40 bis 90 Gew%,
- d) 0,1 bis 5 Gew%, bevorzugt 0,2 bis 4, besonders bevorzugt 0,3 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew%,
- e) 0–50 Gew%, bevorzugt 0 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew% sowie
- f) 0–50 Gew%, bevorzugt 0 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew%

mit der Maßgabe, daß die Summe 100 Gew% ergibt.

**[0138]** Das Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten des Redoxinitiatorsystems a) und b) kann von 10 : 1 bis 1 : 5 variieren, bevorzugt von 5 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 1.

**[0139]** Ebenfalls offenbart wird ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, in dem man mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse einsetzt.

**[0140]** Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse oder diese enthaltende Lackformulierung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Beschichtungsmasse, 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 oder Gießen erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise 10 bis 200 g/m<sup>2</sup>.

**[0141]** Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen oder diese enthaltende Lackformulierungen, gegebenenfalls mit weiteren lacktypischen Additiven und thermisch härtbaren Harzen versetzt, 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 120°C, bevorzugt zwischen 40 und 100°C und besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C, thermisch behandelt.

**[0142]** Unter einer Trocknung wird in diesem Fall ein Vorgang verstanden, während dessen nicht mehr als 10% aller härtbaren Verbindungen in der Beschichtungsmasse polymerisiert werden, bevorzugt nicht mehr als 8, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5%.

**[0143]** Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, daß nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse oder Lackformulierungen 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.

**[0144]** Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen und bevorzugt härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

**[0145]** Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine thermische und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

**[0146]** 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  $\lambda = 200$  bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von  $\lambda = 200$  bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt  $\lambda = 250$  bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampf Lampen, 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<sup>2</sup>.

**[0147]** Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier.

**[0148]** Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

**[0149]** Die Härtung kann auch zusätzlich zur 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.

**[0150]** Die Bestrahlung kann bevorzugt 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.

**[0151]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Bestrahlung in Gegenwart eines Inertgases durchgeführt, das schwerer als Luft ist.

**[0152]** Das Molgewicht eines Inertgases, das schwerer ist als Luft ist größer als 28,8 g/mol (entspricht dem Molgewicht eines Gasgemisches von 20% Sauerstoff O<sub>2</sub> und 80% Stickstoff N<sub>2</sub>), vorzugsweise größer 30 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 32 g/mol, insbesondere größer 35 g/mol. In Betracht kommen z.B. Edelgase wie Argon, Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Besonders bevorzugt ist Kohlendioxid.

**[0153]** Die Begriffe "Schutzgas" und "Inertgas" werden in dieser Schrift synonym verwendet und bezeichnen solche Verbindungen, die unter Bestrahlung mit energiereicher Strahlung nicht wesentlich mit den Beschichtungsmassen reagieren und deren Aushärtung bzgl. Geschwindigkeit und/oder Qualität nicht negativ beeinflussen. Insbesondere wird darunter ein niedriger Sauerstoffgehalt verstanden. Darin bedeutet "nicht wesentlich reagieren", daß die Inertgase unter der im Prozeß ausgeübten Bestrahlung mit energiereicher Strahlung zu weniger als 5 mol% pro Stunde, bevorzugt zu weniger als 2 mol% pro Stunde und besonders bevorzugt zu weniger als 1 mol% pro Stunde mit den Beschichtungsmassen oder mit anderen innerhalb der Vorrichtung vorhandenen Stoffen reagieren.

**[0154]** Während der Strahlungshärtung sollte mittlere der Sauerstoffgehalt ( $O_2$ ) in der Schutzgasatmosphäre weniger als 15 Vol% betragen, bevorzugt weniger als 10 Vol%, besonders bevorzugt weniger als 8 Vol%, ganz besonders bevorzugt weniger als 6 Vol% und insbesondere weniger als 3 Vol%, jeweils bezogen auf die gesamte Gasmenge in der Schutzgasatmosphäre. Es kann sinnvoll sein, mittlere Sauerstoffgehalte unter 2,5 Vol%, bevorzugt unter 2,0 Vol% und besonders bevorzugt auch unter 1,5 Vol% einzustellen.

**[0155]** 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 Photo- und/oder thermische Initiator 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 endhärtet.

**[0156]** Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch und dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

**[0157]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen eignen sich besonders zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, oder Metallen oder beschichteten Metallen, bevorzugt von Kunststoffen oder Metallen, die beispielsweise auch als Folien vorliegen können.

**[0158]** Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen geeignet zur Beschichtung von porösen Substraten, wie beispielsweise Holz oder mineralischen Baustoffen, da sich in den Poren oftmals Schattenbereiche ausbilden, die durch Strahlungshärtung nicht erreicht werden können. In Schattenbereichen, in denen Photoinitiatoren nicht durch UV-Strahlung aktiviert werden können, ist dann die thermische Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen möglich und führt zu einer durchgehenden Aushärtung der Beschichtung.

**[0159]** Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen 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 Beschichtungsmassen als oder in Automobilklar- und/oder -decklacke(n) eingesetzt.

**[0160]** Bei einer Verwendung in Folien werden besondere Substrate bevorzugt:  
Die Substratschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymer (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen.

**[0161]** Weiterhin genannt seien Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polybutadien, Polyester, Polyamide, Polyether, Polycarbonat, Polyvinylacetal, Polyacrylnitril, Polyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Alkydharze, Epoxidharze oder Polyurethane, deren Block- oder Pfropfcopolymer und Blends davon.

**[0162]** Bevorzugt 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.

**[0163]** Besonders 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-Copolymer), PC (Polycarbonate), PMMA (Polymethylmethacrylate), PBT (Poly(butylenterephthalat)e), PA (Polyamide), ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymer) und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer), sowie deren physikalische Mischungen (Blends). Besonders bevorzugt sind PP, SAN, ABS, ASA sowie Blends von ABS oder ASA mit PA oder PBT oder PC.

**[0164]** Ganz besonders bevorzugt ist ASA, insbesondere gemäß DE 19 651 350 und der Blend ASA/PC. Bevorzugt ist ebenfalls Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes PMMA.

**[0165]** Es stellt einen Vorteil der vorliegenden Erfindung dar, daß mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen, die sowohl thermisch- als auch strahlungsaktivierbare Radikalinitiatoren enthalten, radikalisch polymerisierbare Beschichtungsmassen auch unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre gehärtet werden können. Bei einer Härtung der Beschichtungsmasse lediglich durch thermische Initiierung bleibt die Oberfläche durch Sauerstoffinhibierung häufig ungehärtet. Dies kann bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen durch zusätzliche Aktivierung der Photoinitiatoren durch Bestrahlung vermieden werden.

**[0166]** In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozent und -ppm.

#### Ausführungsbeispiel

##### Allgemein

**[0167]** Benzoylperoxid (bezogen von der Firma Aldrich), hier als BPO abgekürzt, wurde als Oxidationsmittel ausgewählt. Drei Amine (ebenfalls bezogen von Aldrich) wurden als Reduktionsmittel ausgewählt: N,N-Dimethyltoluidin (DMT, Vergleich), N,N-Dimethylanilin (DMA, Vergleich) und N-Phenyl diethanolamin (PDEA, erfindungsgemäß).

**[0168]** Bei dem in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Harz handelte es sich um ein Polyurethanacrylat (PUA) als Harz, aufgebaut aus dem Isocyanurat von 1,6-Hexamethylendiisocyanat (Basonat<sup>®</sup> HI 100 der BASF AG in Ludwigshafen), einem kurzkettigen Diol als Kettenverlängerer und Hydroxyethyl acrylat, gemischt mit 30 Gew.% 1,6-Hexandioldiacrylat als Reaktivverdünner.

**[0169]** Da die Lösung von BPO in Harzen schwierig ist, wurden zwei intermediäre Formulierungen hergestellt, von denen eine das Polyurethanacrylat mit dem Peroxid enthält und die andere das Amin in dem PUA. Diese beiden Formulierungen wurden erst miteinander vermischt, nachdem die zu lösenden Bestandteile völlig aufgelöst waren, so daß während der Herstellung der Formulierungen keine ungewünschten Reaktionen stattfinden können.

**[0170]** Zwei  $\alpha$ -Hydroxyphenylketone (Darocur<sup>®</sup> 1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on) und Irgacure<sup>®</sup> 184 (1-Hydroxy-cyclohexyl phenyl keton) von der Firma Ciba Spezialitätenchemie) und zwei Acylphosphineoxide (Irgacure<sup>®</sup> 819 (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl phosphinoxid) von der Firma Ciba Spezialitätenchemie und Lucirin<sup>®</sup> TPO-L (Ethyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinat) von der Firma BASF) wurden als Photoinitiatoren eingesetzt, um das Harz photochemisch zu härten.

**[0171]** Eine typische Zusammensetzung, die im folgenden eingesetzt wurde, wenn nicht anders angegeben, war wie folgt:

Polyurethanacrylat:	97 Gew%
Darocur 1173:	1 Gew%
BPO:	1,5 Gew%
PDEA:	0,5 Gew%

## Beispiel 1: Bestimmung der Topfzeit verschiedener Initiatorsysteme in Polyurethanacrylat

Initiatorsystem	Topfzeit		
	25°C	60°C	80°C
1,5 Gew% BPO	einige Monate	> 3 Std	< 3 Std
1 Gew% BPO – 1 Gew% DMA	10 Minuten	/	/
1 Gew% BPO – 1 Gew% DMT	< 1 Minute	/	/
1 Gew% BPO – 0,5 Gew% PDEA	15 Minuten	/	/

Tabelle 1:

Topfzeit des verwendeten Polyurethanacrylats mit verschiedenen Redoxsystemen bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen mit der Stabilität des Polyurethanacrylats, das lediglich BPO enthält.

## Beispiel 2

**[0172]** Unter Luftatmosphäre durchgeführt war es nicht möglich, einen 70 µm dicken Film des verwendeten Polyurethanacrylats vollständig zu härten. Daher war es erforderlich, die Oberfläche durch eine UV-Exposition zu härten um so die Diffusion von Sauerstoff zu verhindern und die tieferen Schichten des Films thermisch zu härten.

Tabelle 2: Persoz-Härte nach verschiedenen Härtingsvariationen des obigen Polyurethanacrylats enthaltend 1 Gew% Darocur 1173–1,5 Gew% BPO–0,5 Gew% PDEA bei einer UV-Dosis von  $240 \text{ mJ} \times \text{cm}^{-2}$  und entweder Luft- oder  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre.

Härtung	Persoz Härte	
	INERT	Luft
UV-Härtung	124 s	78 s
20 min 80°C	208 s	bleibt flüssig
UV-Härtung + 20 min 80°C	211 s	158 s
UV-Härtung + 60 min 25°C	200 s	100 s

Beispiel 3: Thermische und Strahlungshärtung eines pigmentierten Systems

**[0173]** Die Effizienz des BPO/PDEA Redoxsystems dicke, pigmentierte Filme zu härten wurde ebenfalls für Polyurethanacrylate untersucht, die 3 Gew% Ruß als Pigment enthielten. Die Verwendung eines Acylphosphinoxid Photoinitiators allein ergab lediglich eine Härtung der oberen Schicht eines 7 mm dicken Films. Die Polymerisation an der Oberfläche kann nahezu vollständig durchgeführt werden, wenn man den Film eine hohen UV-Dosis aussetzt (Tabelle 3). Derartig dicke Filme, die 3 Gew% Ruß enthalten können jedoch nicht allein durch Einsatz eines Photoinitiators tiefengehärtet werden, nicht einmal durch Phosphinoxide wie Lucirin TPO-L, die nahe dem sichtbaren Bereich absorbieren. Sichtbares Licht dringt nämlich bei klaren Filmen tiefer in die Filme ein.

**[0174]** Hinzufügen von 1,5 Gew% BPO und 0,5 Gew% PDEA zur Polyurethanacrylatformulierung, die Ruß enthält, führt zur Härtung der gesamten 7 mm dicken Schicht innerhalb von 90 min bei Raumtemperatur. Wie aus der Sauerstoffinhibierung erwartet werden konnte, wurde eine vollständige Durchhärtung unter einer Inertatmosphäre erzielt. Dazu wurde in der Formulierung Darocur 1173 als Photoinitiator gewählt um eine gute Oberflächenpolymerisierung zu erzielen, die leicht auf 100% Umsatz erhöht werden kann, indem man die UV-Expositionszeit erhöht.

Tabelle 3: Acrylatumsatz an der Oberfläche, gemessen durch ATR Spektroskopie an einem pigmentierten System, das ein Redoxinitiatorsystem enthält.

Initiator – 3 Gew% Ruß – Polyurethanacrylat, UV-Dosis = 300 mJ × cm<sup>-2</sup> pro Durchgang

Initiatorsystem	Härtung	Acrylat Umsatz auf beiden Oberflächen (ATR Messung)		gehärtete Dicke
		Oberseite (Luft)	Unterseite (Glas)	
1 Gew% TPO-L	1 UV Durchgang Luft	53%	0%	0,3 mm
	5 UV Durchgänge Luft	99%	0%	0,9 mm
1 Gew% Darocur 1173 + 1,5 Gew% BPO + 0,5 Gew% PDEA	1 UV Durchgang Luft + 50 Minuten 25°C Luft	72%	64%	7 mm
	1 UV Durchgang CO <sub>2</sub> + 90 min 25°C CO <sub>2</sub>	81%	99%	7 mm

Beispiel 4: Vergilbungstest

**[0175]** Es ist zu befürchten, daß die Gegenwart des Amins PDEA in der Formulierung zu einer Vergilbung führen könnte. Um den Effekt einer Vergilbung zu messen, wurden UV-Absorptionsspektren eines thermisch und UV-gehärteten Films, der eine Amin enthält aufgenommen und verglichen mit einer rein strahlungsgehärteten Probe des Polyurethanacrylats. Nach ca. 2000 Stunden UV-A Bestrahlung war keine Vergilbung bei der thermisch und UV-gehärteten Probe festzustellen, d.h. keine signifikante Zunahme der Absorbanz oberhalb von 400 nm. Die Anwesenheit des Amins hat daher keinen nachteiligen Effekt auf die optischen Eigenschaften des Überzugs, der klar und farblos bleibt, wenn man ihn diesem beschleunigten Bewitterungstest unterwirft.

## Austauschseite

**[0176]** In [Fig. 1](#) sind die UV Absorptionsspektren von UV- und UV-/thermisch gehärtetem Polyurethanacrylat vor und nach 2000 Stunden andauerndem beschleunigten Bewitterungstest dargestellt.

**[0177]** Formulierung: 1 Gew% Irgacure 819 + 2 Gew% Darocur 1173 + 1,5 Gew% BPO + 0,5 Gew% PDEA in Polyurethanacrylat. UV-Dosis = 350 mJ × cm<sup>-2</sup> + 60 Minuten erhitzen bei 80°C in einer CO<sub>2</sub> Atmosphäre, 1 Gew% Irgacure 819 + 2 Gew% Darocur 1173 in Polyurethanacrylat, UV-Dosis = 350 mJ × cm<sup>-2</sup>, 16 µm Schichtdicke.

## Patentansprüche

1. Radikalisch härtbare Beschichtungsmassen, enthaltend
  - a) mindestens eine Verbindung (I) mit mindestens einer Peroxygruppe,
  - b) mindestens ein aromatisches Amin der Formel (II)

Ar-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,

worin

Ar ein gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten, mit der Maßga-

be, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mindestens 2 Kohlenstoffatome aufweist, bedeuten,  
 c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer ethylenisch  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung,  
 d) mindestens einen Photoinitiator und  
 e) gegebenenfalls mindestens ein Pigment.

2. Beschichtungsmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen a) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Diacylperoxiden, Dialkylperoxiden und Ketonperoxiden.

3. Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Peroxyverbindung a) und Amin b) so gewählt sind, daß sie die 0,5 bis 1,5fache Reaktivität aufweisen wie ein Gemisch aus N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin und Dibenzoylperoxid, gemessen bei 25°C in Methacrylsäuremethylester in Form von 0,5 Gew%igen Zubereitungen des betreffenden Amins b) mit 1,5 Gew% der betreffenden Peroxyverbindung a), wobei als Reaktivität der Zeitraum zwischen Vermischen von Amin und Peroxyverbindung bis zum Anstieg der Viskosität infolge Gelbildung verstanden wird.

4. Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N-Diethylanilin, N,N-Di-n-butylanilin, N,N-Di-iso-propylanilin, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-p-tolidin, N,N-Diethyl-o-tolidin, N,N-Di-n-butyl-o-tolidin, N,N-Diethyl-p-tolidin, N,N-Di-n-butyl-p-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-anilin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-o-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)-p-tolidin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-anilin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-p-tolidin und N,N-Di-(2-hydroxypropyl)-o-tolidin.

5. Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung c) um mindestens einen ungesättigte Polyester oder um mindestens eine (Meth)Acrylatverbindung handelt.

6. Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung c) um mindestens ein Urethan- oder Polyester(meth)acrylat handelt.

7. Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Pigment e) enthalten ist.

8. Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche zusätzlich mindestens eine isocyanatgruppenhaltige Komponente f) und mindestens eine Komponente g), die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe enthält, enthalten ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsmassen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufbaukomponenten a) und b) nicht mehr als 60 min vor der Aufbringung der Beschichtungsmasse auf das Substrat miteinander vermischt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufbaukomponenten a) und b) jeweils in der Komponente c) gelöst oder suspendiert miteinander vermischt.

11. Verwendung von Beschichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, oder Metallen oder beschichteten Metallen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Figur 1

Figur 1: UV Absorptionsspektren von UV- und UV-/thermisch gehärtetem Polyurethacrylat vor und nach 2000 Stunden andauerndem beschleunigten Bewitterungstest.

