



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 026 196 A1** 2008.12.11

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 026 196.0**

(22) Anmeldetag: **04.06.2007**

(43) Offenlegungstag: **11.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 18/66** (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Lafuente Cerda, Oscar, Dr., 68199 Mannheim, DE;
Menzel, Klaus, 67069 Ludwigshafen, DE; Thüry,
Peter, 67069 Ludwigshafen, DE; Guth, Susanne,
67063 Ludwigshafen, DE; Schwalm, Reinhold, Dr.,
67157 Wachenheim, DE; Gruber, Nick, Dr., 68161
Mannheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung wasseremulgierbarer Polyurethanacrylate**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wasseremulgierbarer Polyurethanacrylate und deren Verwendung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wasseremulgierbarer Polyurethanacrylate und deren Verwendung.

[0002] Bei den erfindungsgemäß herstellbaren Urethan(meth)acrylaten handelt es sich um solche, die mindestens ein Polyalkylenglykol enthalten und die daher in Wasser dispergiert oder verdünnt werden können. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, -verdünnbaren, oder -emulgierbaren, strahlungshärtbaren Urethan(meth)acrylaten sind bekannt. Die Hydrophilie solcher Urethan(meth)acrylate basiert auf der Wasserlöslichkeit der Polyethylenglykol- bzw. Polypropylenglykolkette. Auf diese Weise wird das Urethan(meth)acrylat wasserlöslich. Zusätzlich kann die Wasserlöslichkeit erhöht werden durch Einpolymerisieren von Monomeren, die jeweils Säure- oder Basefunktionen aufweisen, wodurch sich ein inneres Salz bildet, das eine erhöhte Wasserlöslichkeit bewirkt.

[0003] In Wasser dispergierbare Urethanacrylate sind bereits bekannt aus z. B. EP-A 98 752 oder DE-OS 2 936 039. Die Hydrophilie dieser bekannten Systeme basiert auf der Anwesenheit von ionischen Zentren, insbesondere von Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, die als Gegenionen Alkalikationen oder Ammoniumionen aufweisen. Die zur Neutralisierung zugegebenen Verbindungen können eine Vergilbung der Lacke bewirken.

[0004] Es besteht also Bedarf an weiteren Urethan(meth)acrylaten, in denen eine Neutralisierung erzielt wird, ohne daß eine Vergilbung erfolgt.

[0005] Häufig werden zur besseren Solubilisierung Hilfslösungsmittel eingesetzt, die während des Trocknungsprozesses freigesetzt werden und so zu einer Umweltbelastung führen können. Gewünscht wird also ein geringer sog. VOC-Wert (volatile organic compounds), der beispielsweise durch Ersatz organischer Lösungsmittel durch Wasser erreicht werden kann.

[0006] Eine andere Möglichkeit, zu wasserverdünnbaren Produkten zu gelangen, besteht im Einsatz von externen Emulgatoren. So werden beispielsweise gemäß US-PS 4 070 323 Acryloylgruppen tragende Polyurethane mit Hilfe von anionischen oder kationischen Öl-in-Wasser-Emulgatoren (z. B. Natriumlaurylsulfat) in Wasser dispergiert. Diese Emulgatoren werden bei einer radikalischen Vernetzung nicht in den Lackfilm eingebaut. Infolgedessen wird der Grad der erreichbaren Wasserfestigkeit der Lackfilme somit nachteilig herabgesetzt.

[0007] Bei den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Urethan(meth)acrylaten handelt es sich um (Meth)Acryloylgruppen und innerhalb von Polyetherketten eingebauten Alkylenoxideinheiten sowie bevorzugt innere Salzgruppen aufweisende Polyurethane, die nach einem speziellen Verfahren hergestellt werden. Derartige hydrophile Polyurethane sind beispielsweise aus Polymer Science USSR, Band 15, Nr. 4, Mai 1974, Seiten 814–822, EP-A-0 168 173, EP-A-0 154 237, EP-A-0 021 824 oder EP-A-0 381 862 und aus Journal of Applied Polymer Science, Vol 84, 1818–1831 (2002) bekannt.

[0008] Gemäß DE-A-3 437 918 werden wäßrige Oligourethan-Dispersionen aus Polyisocyanat, Makrodiol und Hydroxyacrylat als Lederbeschichtungsmittel eingesetzt, jedoch erfolgt die Herstellung dieser Verbindungen ebenso wie die Herstellung der in EP-A-0 287 736 oder in EP-A-0 381 862 beschriebenen hydrophilen Polyurethane nicht nach der erfindungsgemäßen Art und Weise.

[0009] Nicht bekannt ist auch die spezielle erfindungsgemäße Verwendung derartiger Urethan(meth)acrylate.

[0010] EP-A 287 736 offenbart eine Herstellung von Urethan(meth)acrylaten, in der im Beispiel 1 ein Polyol vorgelegt wird, zu dem man zunächst das Isocyanat und zuletzt ein hydroxyfunktionelles Acrylat hinzugibt.

[0011] Gemäß EP-A 381 862 werden zur Herstellung von Urethan(meth)acrylate Isocyanate vorgelegt, zu denen man Polyol und hydroxyfunktionelles Acrylat hinzugibt.

[0012] Dies führt zu einem signifikanten Anteil unumgesetzten hydroxyfunktionellen Acrylats.

[0013] WO 06/89935 beschreibt die Herstellung von Urethan(meth)acrylaten, indem man ein Gemisch von Polyolen und hydroxyfunktionellem Acrylat vorlegt und zu diesem Isocyanat hinzufügt. Polyether als Polyole werden jedoch lediglich innerhalb langer Listen erwähnt.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Herstellungsverfahren für strahlungshärtbare, wasserlösliche oder -emulgierbare Urethan(meth)acrylate zu entwickeln, in dem das als Einsatzmaterial eingesetzte hydroxyfunktionelle (Meth)Acrylat möglichst vollständig umgesetzt werden kann, die eine verringerte Vergilbung zeigen und eine verbesserte Haftung der Beschichtung auf dem mit dem aufgabengemäß vorbehandelten Substrat bewirken.

[0015] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten (A) durch Umsetzung der Komponenten

- (a) mindestens ein Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatfunktionen,
- (b) mindestens einen Polyalkylenoxidpolyether mit mindestens 2 Hydroxyfunktionen,
- (c) mindestens ein hydroxyfunktionelles (Meth)Acrylat mit genau einer Hydroxyfunktion und mindestens einer (Meth)acrylatfunktion,
- (d) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Säurefunktion,
- (e) optional mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer basischen Gruppe für eine Neutralisation der Säuregruppen der Komponente (d),
- (f) optional mindestens ein Monoalkohol, der genau eine Hydroxyfunktion aufweist,
- (g) optional mindestens ein Di- oder Polyamin,

wobei die Herstellung des Urethan(meth)acrylats (A) optional in Gegenwart mindestens eines Reaktivverdünners (B) und/oder optional in Gegenwart mindestens eines Lösungsmittels erfolgen kann, in dem man von den Komponenten (a) bis (f) die Komponenten (b), (c), (d) sowie, soweit vorhanden, (e) zumindest teilweise vorlegt und zu diesem Gemisch der vorgelegt Komponenten das Isocyanat (a) hinzugibt.

[0016] Die so erhaltenen Urethan(meth)acrylate (A) weisen mindestens einen der folgenden Vorteile auf:

- sie enthalten einen geringeren Gehalt an freier Komponente (c) als nach anderen Verfahren hergestellte Verbindungen (A),
- sie zeigen in Lacken eine geringere Vergilbung als nach anderen Herstellungsverfahren erhaltene Produkte, und
- verbessern die Haftung von weiteren Lackschichten auf dem Substrat.

[0017] Mit besonderem Vorteil lassen sich die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlichen, besonders die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Gemische als Grundierung, besonders als Haftgrundierung von Holz und holzhaltigen Substraten verwenden.

[0018] Bei der Komponente (a) handelt es sich um mindestens ein, bevorzugt genau ein Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatfunktionen, bevorzugt 2 bis 3 und besonders bevorzugt genau 2 Isocyanatfunktionen.

[0019] Bei den eingesetzten Isocyanaten kann es sich um Polyisocyanate handeln oder bevorzugt um monomere Diisocyanate, die aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein können, was in dieser Schrift kurz als (cyclo)aliphatisch bezeichnet wird, sein.

[0020] Aromatische Isocyanate sind solche, die mindestens ein aromatisches Ringsystem enthalten, also sowohl rein aromatische wie auch araliphatische Verbindungen.

[0021] Cycloaliphatische Isocyanate sind solche, die mindestens ein cycloaliphatisches Ringsystem enthalten.

[0022] Aliphatische Isocyanate sind solche, die ausschließlich gerade oder verzweigte Ketten enthalten, also acyclische Verbindungen.

[0023] Bei den monomeren Isocyanaten handelt es sich bevorzugt um Diisocyanate, die genau zwei Isocyanatgruppen tragen.

[0024] Es kommen prinzipiell auch höhere Isocyanate mit im Mittel mehr als 2 Isocyanatgruppen in betracht. Dafür eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie Triisocyanatononan, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, Triphenylmethantriisocyanat oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die beispielsweise durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

[0025] Diese monomeren Isocyanate weisen im wesentlichen keine Umsetzungsprodukte der Isocyanatgruppen mit sich selbst auf.

[0026] Bei den monomeren Isocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, 1,5-Pentamethylendiisocyanat, 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 3 (bzw. 4), 8 (bzw. 9)-Bis(isocyanatomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-Isomerengemische, 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.

[0027] Besonders bevorzugte (cyclo)aliphatische Isocyanate sind 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, ganz besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat und 1,6-Hexamethylendiisocyanat, insbesondere bevorzugt ist Isophorondiisocyanat.

[0028] Bevorzugte aromatische Isocyanate sind 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische sowie 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, besonders bevorzugt sind 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische im Verhältnis von etwa 80:20. Denkbar ist auch der Einsatz reinen 2,4-Toluylendiisocyanats.

[0029] Es können auch Gemische der genannten Isocyanate vorliegen.

[0030] Isophorondiisocyanat liegt zumeist als ein Gemisch, und zwar der cis- und trans-Isomere vor, in der Regel im Verhältnis von ca. 60:40 bis 80:20 (w/w), bevorzugt im Verhältnis von ca. 70:30 bis 75:25 und besonders bevorzugt im Verhältnis von ca. 75:25.

[0031] Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat kann ebenfalls als Gemisch der verschiedenen cis- und trans-Isomere vorliegen.

[0032] Für die vorliegende Erfindung können sowohl solche Diisocyanate eingesetzt werden, die durch Phosgenierung der korrespondierenden Amine erhalten werden, als auch solche, die ohne die Verwendung von Phosgen, d. h. nach phosgenfreien Verfahren, hergestellt werden. Nach Angaben der EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679) und EP-A-355 443 (US 5 087 739) beispielsweise können (cyclo)aliphatische Diisocyanate, z. B. wie 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), isomere aliphatische Diisocyanate mit 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan und 1-Isocyanato-3-isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat bzw. IPDI) hergestellt werden durch Umsetzung der (cyclo)aliphatischen Diamine mit beispielsweise Harnstoff und Alkoholen zu (cyclo)aliphatischen Biscarbaminsäureestern und deren thermische Spaltung in die entsprechenden Diisocyanate und Alkohole. Die Synthese erfolgt meist kontinuierlich in einem Kreislaufverfahren und gegebenenfalls in Gegenwart von N-unsubstituierten Carbaminsäureestern, Dialkylcarbonaten und anderen aus dem Reaktionsprozeß zurückgeführten Nebenprodukten. So erhaltene Diisocyanate weisen in der Regel einen sehr geringen oder sogar nicht meßbaren Anteil an chlorierten Verbindungen auf, was beispielsweise in Anwendungen in der Elektronikindustrie vorteilhaft ist.

[0033] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die eingesetzten Isocyanate einen Gesamtgehalt an hydrolysierbarem Chlor von weniger als 200 ppm auf, bevorzugt von weniger als 120 ppm, besonders bevorzugt weniger als 80 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 15 ppm und speziell weniger als 10 ppm. Dies kann beispielsweise gemessen werden durch die ASTM-Vorschrift D4663-98. Es können aber selbstverständlich auch monomere Isocyanate mit einem höheren Chlorgehalt eingesetzt werden, beispielsweise bis zu 500 ppm.

[0034] Selbstverständlich können auch Gemische aus solchen monomeren Isocyanaten, die durch Umset-

zung der (cyclo)aliphatischen Diamine mit beispielsweise Harnstoff und Alkoholen und Spaltung der erhaltenen (cyclo)aliphatischen Biscarbaminsäureester erhalten worden sind, mit solchen Diisocyanaten, die durch Phosgenierung der korrespondierenden Amine erhalten worden sind, eingesetzt werden.

[0035] Denkbar, wenn auch weniger bevorzugt, ist auch der Einsatz von Polyisocyanaten zusätzlich zu oder anstelle der monomeren Isocyanate.

[0036] Die Polyisocyanate, zu denen die monomeren Isocyanate oligomerisiert werden können, sind in der Regel wie folgt charakterisiert:

Die mittlere NCO Funktionalität solcher Verbindungen beträgt in der Regel mindestens 1,8 und kann bis zu 8 betragen, bevorzugt 2 bis 5 und besonders bevorzugt 2,4 bis 4.

[0037] Der Gehalt an Isocyanatgruppen nach der Oligomerisierung, berechnet als NCO = 42 g/mol, beträgt in der Regel von 5 bis 25 Gew.-%.

[0038] Bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten um folgende Verbindungen:

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 8.

2) Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.

Die Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanate werden im Rahmen dieser Erfindung im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, erhalten. Dazu können die Diisocyanate unter Reaktionsbedingungen umgesetzt werden, unter denen sowohl Uretdiongruppen als auch die anderen Polyisocyanate gebildet werden, oder zunächst die Uretdiongruppen gebildet und diese anschließend zu den anderen Polyisocyanaten umgesetzt werden oder die Diisocyanate zunächst zu den anderen Polyisocyanaten und diese anschließend zu Uretdiongruppen-haltigen Produkten umgesetzt werden.

3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 6 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 Diisocyanat, beispielsweise Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 24 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 4,5. Solche Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate können unkatalysiert oder bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Ammoniumcarboxylaten oder -hydroxiden, oder Allophanatisierungskatalysatoren, z. B. Zn-(II)-Verbindungen, jeweils in Anwesenheit von ein-, zwei- oder mehrwertigen, bevorzugt einwertigen Alkoholen, hergestellt werden.

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

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

7) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

8) Carbodiimid-modifizierte Polyisocyanate.

9) Hyperverzweigte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise bekannt sind aus der DE-A1 10013186 oder DE-A1 10013187.

10) Polyurethan-Polyisocyanat-Präpolymere, aus Di- und/oder Polyisocyanaten mit Alkoholen.

11) Polyharnstoff-Polyisocyanat-Präpolymere.

12) Die Polyisocyanate 1)–11), bevorzugt 1), 3), 4) und 6) können nach deren Herstellung in Biuretgruppen- oder Urethan-/Allophanat-Gruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, überführt werden. Die Bildung von Biuretgruppen erfolgt beispielsweise durch Zugabe von Wasser oder Umsetzung mit Aminen. Die Bildung von Urethan- und/oder Allophanatgruppen erfolgt durch Umsetzung mit ein-, zwei- oder mehrwertigen, bevorzugt einwertigen Alkoholen, gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Diese Biuret- oder Urethan-/Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 6 auf.

13) Hydrophil modifizierte Polyisocyanate, d. h. Polyisocyanate, die neben den unter 1–12 beschriebenen Gruppen solche enthalten, die formal durch Addition von Molekülen mit NCO-reaktiven Gruppen und hydrophilisierenden Gruppen an die Isocyanatgruppen obiger Moleküle entstehen. Bei letzteren handelt es sich um nichtionische Gruppen wie Alkyl-Polyethylenoxid und/oder ionische, welche von Phosphorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure oder Sulfonsäure, bzw. ihren Salzen abgeleitet sind.

14) Modifizierte Polyisocyanate für Dual Cure Anwendungen, d. h. Polyisocyanate, die neben den unter 1–12 beschriebenen Gruppen solche enthalten, die formal durch Addition von Molekülen mit NCO-reaktiven Gruppen und durch UV- oder aktinische Strahlung vernetzbare Gruppen an die Isocyanatgruppen obiger Moleküle entstehen. Bei diesen Moleküle handelt es sich beispielsweise um Hydroxyalkyl(meth)acrylate und andere Hydroxy-Vinylverbindungen.

[0039] Die oben aufgeführten Diisocyanate oder Polyisocyanate können auch zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen.

[0040] Zur Blockierung eingesetzte Verbindungsklassen sind beschrieben in D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148–172 (1999), 41, 1–83 (2001) sowie 43, 131–140 (2001).

[0041] Beispiele für zur Blockierung eingesetzte Verbindungsklassen sind Phenole, Imidazole, Triazole, Pyrazole, Oxime, N-Hydroxyimide, Hydroxybenzoesäureester, sekundäre Amine, Lactame, CH-acide cyclische Ketone, Malonsäureester oder Alkylacetoacetate.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten, Biureten, Urethanen und Allophanaten, bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten, Urethanen und Allophanaten, besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten und Allophanaten, insbesondere handelt es sich um eine isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat.

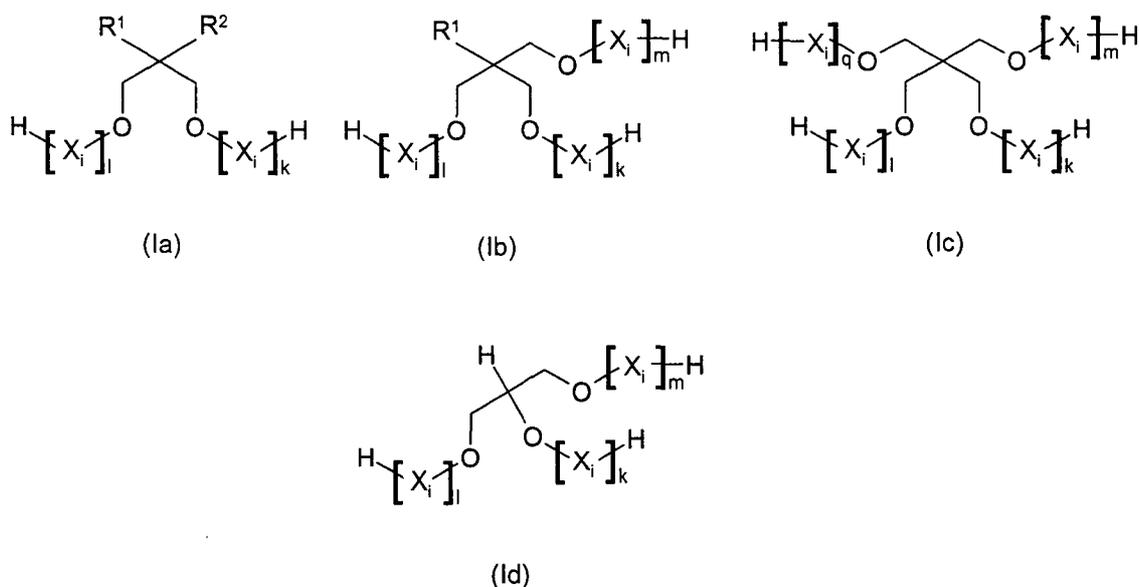
[0043] In einer zu erwähnenden Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisocyanat um Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanate von 1,6-Hexamethylen-diisocyanat.

[0044] In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisocyanat um ein Gemisch von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten von 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und von Isophorondiisocyanat.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisocyanat um ein Gemisch enthaltend niedrigviskose Polyisocyanate, bevorzugt Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanate, mit einer Viskosität von 600–1500 mPa·s, insbesondere unter 1200 mPa·s, niedrigviskose Urethane und/oder Allophanate mit einer Viskosität von 200–1600 mPa·s, insbesondere 600–1500 mPa·s, und/oder Iminooxazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate.

[0046] Bei der Komponente (b) handelt es sich um mindestens einen, bevorzugt genau einen Polyalkylenoxidpolyether mit mindestens 2 Hydroxyfunktionen, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxyfunktionen, besonders bevorzugt 2 bis 3 und ganz besonders bevorzugt genau 2 Hydroxyfunktionen.

[0047] Beispielsweise kann es sich bei der Komponente (b) um alkoxylierte Di- oder Polyole der Formel (Ia) bis (Id),



handeln,
worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl,

k , l , m , q unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 1 bis 15, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 7 steht und

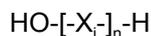
jedes X_i für $i = 1$ bis k , 1 bis l , 1 bis m und 1 bis q unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ und $-CHPh-CH_2-O-$, bevorzugt aus der Gruppe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, und besonders bevorzugt $-CH_2-CH_2-O-$,

worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

[0048] Darin bedeuten gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder n-Propyl, ganz besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

[0049] Bevorzugte Komponenten (b) sind jedoch Polyalkylenether mit genau 2 Hydroxyfunktionen, die im wesentlichen, bevorzugt ausschließlich formal aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid aufgebaut sind. Derartige Verbindungen werden häufig als Polyethylen-/propylenglykole oder allgemein als Polyalkylenglykole bezeichnet.

[0050] Der Aufbau solcher Polyalkylenglykole ist in der Regel wie folgt



worin

X_i für jedes $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ und besonders bevorzugt $-CH_2-CH_2-O-$ sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 60, bevorzugt 7 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 45 sein kann.

[0051] Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n beträgt bevorzugt zwischen 500 und 2000 g/mol. Die OH-Zahlen (gemäß DIN 53240, potentiometrisch) liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 20 bis 300 mg KOH/g Polymer.

[0052] Die Umsetzung der Alkohole bzw. Wasser mit einem Alkylenoxid ist dem Fachmann an sich bekannt. Mögliche Durchführungsformen finden sich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, Hrsg. Heinz Kropf, Band 6/1a, Teil 1, Seiten 373 bis 385.

[0053] Vorzugsweise wird die Herstellung wie folgt durchgeführt:

Der mehrwertige Alkohol bzw. Wasser wird, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Hexan, Pentan oder Petrolether, gelöst, bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, bevorzugt zwischen 10 und 100°C und besonders bevorzugt zwischen 20 und 80°C, bevorzugt unter Schutzgas, wie z. B. Stickstoff, vorgelegt. Dazu wird kontinuierlich oder portionsweise das Alkylenoxid, gegebenenfalls bei einer Temperatur von -30°C bis 50°C gelöst in einem der oben genannten Lösungsmittel, unter guter Durchmischung so zudosiert, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 120 und 180°C, bevorzugt zwischen 120 und 150°C gehalten wird. Die Reaktion kann dabei unter einem Druck von bis zu 60 bar, bevorzugt bis zu 30 bar und besonders bevorzugt bis zu 10 bar stattfinden.

[0054] Die Menge an Alkylenoxid wird dabei so eingestellt, daß pro mol mehrwertigem Alkohol bis zu $(1,1 \times (k + l + m + q))$ mol Alkylenoxid, bevorzugt bis zu $(1,05 \times (k + l + m + q))$ mol Alkylenoxid und besonders bevorzugt $(k + l + m + q)$ mol Alkylenoxid zudosiert werden, wobei k, l, m und q die oben genannten Bedeutungen haben.

[0055] Gegebenenfalls kann bis zu 50 mol% bezogen auf den mehrwertigen Alkohol, besonders bevorzugt bis zu 25 mol% und ganz besonders bevorzugt bis zu 10 mol% eines Katalysators zur Beschleunigung zugesetzt werden, beispielsweise Wasser (soweit dieses nicht ohnehin als Einsatzstoff im Reaktionsgemisch vorhanden ist), Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminoethanolamin, Ethylenglykol oder Diethylenglykol, sowie Alkalihydroxide, Alkoholate oder Hydrotalcit, bevorzugt Alkalihydroxide in Wasser.

[0056] Nach vollständiger Zudosierung des Alkylenoxids wird in der Regel 10 bis 500 min, bevorzugt 20 bis 300 min, besonders bevorzugt 30 bis 180 min bei Temperaturen zwischen 30 und 220°C, bevorzugt 80 bis 200°C und besonders bevorzugt 100 bis 180°C nachreagieren gelassen, wobei die Temperatur gleichbleiben oder stufenweise oder kontinuierlich angehoben werden kann.

[0057] Der Umsatz an Alkylenoxid beträgt bevorzugt mindestens 90%, besonders bevorzugt mindestens 95% und ganz besonders bevorzugt mindestens 98%. Eventuelle Reste an Alkylenoxid können durch Durchleiten eines Gases, beispielsweise Stickstoff, Helium, Argon oder Wasserdampf, durch das Reaktionsgemisch abgestrippt werden.

[0058] Die Reaktion kann beispielsweise diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich in einem Rührreaktor oder auch kontinuierlich in einem Rohrreaktor mit statischen Mischern durchgeführt werden.

[0059] Bevorzugt wird die Reaktion vollständig in der Flüssigphase durchgeführt.

[0060] Das entstandene Reaktionsprodukt kann in roher oder aufgearbeiteter Form weiterverarbeitet werden.

[0061] Falls eine Weiterverwendung in reiner Form gewünscht wird, so kann das Produkt beispielsweise über Kristallisation und fest/flüssig-Trennung aufgereinigt werden.

[0062] Die Ausbeuten liegen in der Regel über 75%, meist über 80% und häufig über 90%.

[0063] Wenn die Reaktion mit einem basischen Katalysator, beispielsweise Alkalimetallhydroxiden, bevorzugt Natrium- oder Kaliumhydroxid, durchgeführt wird, so kann es sinnvoll sein, die noch anwesenden Katalysatorreste nach der Umsetzung anschließend mit beispielsweise Essigsäure zu neutralisieren. Dies führt dazu, daß im Polyalkylenglykol noch Alkalimetallacetat enthalten ist, das in nachfolgenden Umsetzungen katalytisch aktiv sein kann. Es ist aber auch möglich, das enthaltene Alkalimetallacetat zu entfernen, beispielsweise durch Behandeln mit einem Ionentauscher.

[0064] Bei der Komponente (c) handelt es sich um mindestens ein, bevorzugt 1 bis 2, besonders bevorzugt genau ein hydroxyfunktionelles (Meth)Acrylat mit genau einer Hydroxyfunktion und mindestens einer, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt genau einer (Meth)acrylatfunktion.

[0065] Komponenten (c) können partielle Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Di- oder Polyolen sein, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrimehylolpropan, Erythrit, Sorbit, Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162

und 2000, Poly-1,3-propandiol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 238 und 458. Weiterhin können auch Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Mercaptoethanol oder Polyaminoalkane, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin verwendet werden.

[0066] Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid und 5-Hydroxy-3-oxapentyl(meth)acrylamid.

[0067] Bevorzugt verwendet werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, 1,5-Pentandiolmono(meth)acrylat, 1,6-Hexandiolmono(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl(meth)acrylat sowie die Monoacrylate von Polyethylenglykol der Molmasse von 106 bis 238.

[0068] Ganz besonders bevorzugt ist 2-Hydroxyethylacrylat.

[0069] Es kann sich bei der Komponente (c) auch um technische Gemische der Acrylierung von Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan oder Dipentaerythrit handeln. Dabei handelt es sich zumeist um Gemische vollständig und unvollständig acrylierter Polyole. Bevorzugt wären in diesem Fall technische Gemische der Acrylierung von Pentaerythrit, die zumeist eine OH-Zahl gemäß DIN 53240 von 99 bis 115 mg KOH/g aufweisen und überwiegend aus Pentaerythrittriacrylat und Pentaerythrittetraacrylat bestehen, sowie untergeordnete Mengen von Pentaerythritdiacrylat enthalten können. Dies hat den Vorteil, daß Pentaerythrittetraacrylat nicht in das erfindungsgemäße Polyurethan eingebaut wird, sondern gleichzeitig als Reaktivverdünner (B) fungiert.

[0070] Die Komponente (d) ist mindestens eine, bevorzugt genau eine Verbindung mit mindestens einer, beispielsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 2 bis 3 und ganz besonders bevorzugt genau 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer, bevorzugt genau einer Säurefunktion.

[0071] Als Säuregruppen kommen Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen, bevorzugt Carbonsäuregruppen in Betracht.

[0072] Gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind ausgewählt unter Hydroxy-, Mercapto-, primären und/oder sekundären Aminogruppen, bevorzugt handelt es sich um Hydroxygruppen.

[0073] Als Verbindungen (d) kommen insbesondere aliphatische Monomercapto-, Monohydroxy- und Monoamino- und Iminocarbonsäuren und entsprechende Sulfonsäuren in Frage wie Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure), Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure, Hydroxypivalinsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxydodecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Hydroxyethansulfon-säure, Hydroxypropan-sulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminoethansulfonsäure, Aminopropan-sulfonsäure, Glycin (Aminoessigsäure), N-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, N-Cyclohexylaminopropan-sulfonsäure, oder Iminodiessigsäure.

[0074] Bevorzugt sind Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure, besonders bevorzugt ist Dimethylolpropionsäure.

[0075] Bei der optionalen Komponente (e) handelt es sich um mindestens eine, bevorzugt genau eine Verbindung mit mindestens einer, beispielsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 2 bis 3 und ganz besonders bevorzugt genau 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer, bevorzugt genau einer basischen Gruppen, die zur Neutralisation der Säuregruppen der Komponente (d) fähig ist.

[0076] Als basische Gruppen in Betracht kommen Amine, beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, besonders bevorzugt sind tertiäre Amine. Bevorzugt ist die Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen in (d) mit Aminen wie mit Ethanolamin oder Diethanolamin, oder Triethanolamin oder 2-Propanolamin oder Dipropanolamin, oder Tripropanolamin und insbesondere mit tert. Aminen, wie Triethylamin,

Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diethylethanolamin. Besonders bevorzugt sind N-Methyldiethanolamin und N-Ethyldiethanolamin. Die Mengen an eingeführten chemisch gebundenen basischen Gruppen und das Ausmaß der Neutralisation der Säuregruppen (das meist bei 40 bis 100% der Äquivalenzbasis beträgt) soll vorzugsweise hinreichend sein, um eine Dispergierung der Polyurethane in einem wässrigen Medium sicherzustellen, was dem Fachmann geläufig ist.

[0077] Anstelle der oder zusätzlich zur Komponente (e) kann es auch möglich sein, saure Gruppen mit anorganischen oder organischen Basen ohne gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate sowie Ammoniak oder tert. Amine zur Neutralisation oder Teilneutralisation einzusetzen. Bevorzugt ist die Neutralisation oder Teilneutralisation mit Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid oder tert. Aminen, wie Triethylamin, Tri-n-butylamin oder Ethyl diisopropylamin. Die Mengen an eingeführten chemisch gebundenen Säuregruppen und das Ausmaß der Neutralisation der Säuregruppen (das meist bei 40 bis 100% der Äquivalenzbasis beträgt) soll vorzugsweise hinreichend sein, um eine Dispergierung der Polyurethane in einem wässrigen Medium sicherzustellen, was dem Fachmann geläufig ist.

[0078] Be der optionalen Komponente (f) handelt es sich um mindestens einen Monoalkohol, der genau eine Hydroxyfunktion und darüberhinaus keine weitere funktionelle Gruppe aufweist.

[0079] Beispiele dafür sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und n-Butanol, bevorzugt ist Methanol.

[0080] Die Funktion der Verbindungen (f) besteht darin, bei der Herstellung der Urethan(meth)acrylate (A) gegebenenfalls verbliebene, unumgesetzte Isocyanatgruppen abzusättigen.

[0081] Die Viskosität des Urethan(meth)acrylats (A) kann je nach eingesetzten Komponenten bis zu 25, bevorzugt weniger als 20 Pas betragen.

[0082] Daher kann die Herstellung des Urethan(meth)acrylats (A) optional, wenn auch weniger bevorzugt, in Gegenwart mindestens eines Reaktivverdünners (B) erfolgen.

[0083] Dabei handelt es sich um mindestens eine strahlungshärtbare Verbindung, die neben radikalisch polymerisierbaren Gruppen, bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen, keine gegenüber Isocyanat- oder Hydroxygruppen reaktiven Gruppen enthält und zudem eine niedrige Viskosität aufweist, bevorzugt von weniger als 150 mPas (in dieser Schrift wird die Viskosität bei 25°C gemäß DIN EN ISO 3219/A.3 in einem Kegel-Platte-System mit einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 s⁻¹ angegeben, falls nicht anders vermerkt).

[0084] Bevorzugte Verbindungen (B) weisen eine bis sechs (Meth)Acrylatgruppen auf, besonders bevorzugt eine bis vier, ganz besonders bevorzugt zwei bis vier.

[0085] Besonders bevorzugte Verbindungen (B) weisen einen Siedepunkt von mehr als 200°C bei Normaldruck auf.

[0086] Reaktivverdünner sind allgemein in P.K.T. Oldring (Herausgeber), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997 beschrieben.

[0087] Reaktivverdünner sind beispielsweise Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkoholen, die 1 bis 20 C-Atome aufweisen, z. B. (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Vinylaromatische Verbindungen, z. B. Styrol, Divinylbenzol, α,β -ungesättigte Nitrile, z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril, α,β -ungesättigte Aldehyde, z. B. Acrolein, Methacrolein, Vinylester, z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, halogenierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, z. B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, konjugierte ungesättigte Verbindungen, z. B. Butadien, Isopren, Chloropren, einfach ungesättigte Verbindungen, z. B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, cyclische einfach ungesättigte Verbindungen, z. B. Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclododecen, N-Vinylformamid, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren wasserlöslichen Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze wie beispielsweise: Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactame, wie z. B. N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-N-Alkylcarbonsäureamide oder N-Vinyl-carbonsäureamide, wie z. B. N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid und N-Vinyl-N-methylacetamid oder Vinyleter, z. B. Methylvinylether, Ethyl-

vinylether, n-Propylvinylether, iso-Propylvinylether, n-Butylvinylether, sek-Butylvinylether, iso-Butylvinylether, tert-Butylvinylether, sowie Gemische davon.

[0088] Beispiele für Verbindungen (B) mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen sind insbesondere die Diester und Polyester der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Diolen oder Polyolen. Besonders bevorzugt sind Hexandioldiacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Octandioldiacrylat, Octandiol-dimethacrylat, Nonandioldiacrylat, Nonandiol-dimethacrylat, Decandioldiacrylat, Decandiol-dimethacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittri-acrylat, Pentaerythrittetraacrylat, etc. Bevorzugt sind auch die Ester alkoxylierter Polyole, mit α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. die Polyacrylate oder -methacrylate von alkoxyliertem Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit sowie von Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol. Geeignet sind weiterhin die Ester alicyclischer Di-ole, wie Cyclohexandiol-di(meth)acrylat und Bis(hydroxymethylethyl)cyclohexandi(meth)acrylat. Weitere geeignete Reaktivverdünner sind Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinformalacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropy-ranylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

[0089] Optional kann die Herstellung des Polyurethans in mindestens einem, bevorzugt genau einem Lö-sungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt sind dabei mit Wasser mischbare Lösungsmittel, besonders be-vorzugt solche mit einem niedrigeren Siedepunkt als Wasser. Beispiele dafür sind Aceton, Tetrahydrofuran, Bu-tanon, Diethylketon, cyclische oder offenkettige Carbonate, N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon.

[0090] Dem Urethan(meth)acrylat (A) und/oder dem Reaktivverdünner (B) kann optional noch ein primäres oder sekundäres Amin (h) zur Aktivierung der (Meth)acrylatgruppen zu gesetzt werden.

[0091] In den Verbindungen (h) beträgt die Anzahl aminischer Wasserstoffatome (N-H) von primären und/oder sekundären Aminogruppen bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4.

[0092] So beträgt z. B. die Anzahl der aminischen Wasserstoffatome bei einer Verbindung mit zwei primären Aminogruppen 4 und bei einer Verbindung mit einer primären und einer sekundären Aminogruppe 3.

[0093] Primäre oder sekundäre Aminogruppen in den Verbindungen (h) addieren sich gemäß einer Michae-laddition an Acrylgruppen oder Methacrylgruppen. Diese sogenannte Aminmodifizierung bewirkt eine Steige-rung der Reaktivität der so modifizierten (Meth)acrylate und diese erhöhte Reaktivität verringert dann die Kleb-rikigkeit der erhaltenen Beschichtungen.

[0094] Aus primären Aminogruppen werden durch Michael-Addition an (Meth)acrylatgruppen sekundäre Ami-nogruppen, welche sich wiederum erneut an (Meth)acrylgruppen unter Bildung tertiärer Aminogruppen addie-ren können.

[0095] Geeignete Verbindungen (h) mit mindestens einer primären und/oder sekundären Aminogruppe sind im allgemeinen niedermolekular und weisen vorzugsweise ein Molgewicht unter 1000 auf.

[0096] Zu nennen sind beispielsweise primäre Monoamine wie C_1 - C_{20} -Alkylamine, insbesondere n-Butylamin, n-Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, Octadecylamin, Isopropanolamin oder Methoxypropylamin, cycloaliphatische Amine wie Cyclohexylamin sowie (hetero)aromatengruppenhaltige Amine wie Benzylamin, 1-(3-Aminopro-pyl-)imidazol und Tetrahydrofurfurylamin.

[0097] Verbindungen mit 2 primären Aminogruppen sind z. B. C_1 - C_{20} -Alkylendiamine wie Ethylendiamin, Bu-tylendiamin, Neopentandiamin oder Hexamethylendiamin.

[0098] Verbindungen mit sekundären Aminogruppen sind beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Diisop-ropylamin oder Di-n-butylamin, sowie Piperidin, Pyrrolidin und Morpholin.

[0099] Weiterhin genannt seien 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 4,4'-Dia-minodicyclohexylmethan und Isophorondiamin. Als Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogrup-pen mit mindestens einer Hydroxygruppe genannt seien Alkanolamine, z. B. Mono- oder Diethanolamin, Ami-noethoxyethanol, Aminoethylethanolamin, 2-Aminopropan-1-ol, Dipropanolamin, 2-Aminobutan-1-ol, 3-Ami-nopropan-1-ol, Hydroxyethylpiperazin, Piperazin, Imidazol, etc.

[0100] Verbindungen mit primären und sekundären Aminogruppen sind z. B. 3-Amino-1-methylaminopropan,

Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin.

[0101] Vorzugsweise werden die Verbindungen (h) mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen in solchen Mengen eingesetzt, daß auf 1 Mol der (Meth)acrylatgruppen in den Verbindungen (A) und/oder (B) 0,005 bis 0,4, bevorzugt 0,01 bis 0,2 Mol, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Mol aminische Wasserstoffatome von primären oder sekundären Aminogruppen in den Verbindungen (h) kommen.

[0102] Dabei erfolgt die optionale Zugabe der Verbindung (h) in der Regel nach Abschluß der Herstellung des Urethan(meth)acrylats, d. h. nachdem die Reaktion der Komponenten (a) bis (f) im wesentlichen abgeschlossen ist.

[0103] Die Zusammensetzung der Urethan(meth)acrylate ist in der Regel wie folgt:

- (a) 100 mol% Isocyanatfunktionen,
- (b) 25 bis 75 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)), bevorzugt 40 bis 60 mol%,
- (c) 10 bis 80 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)), bevorzugt 20 bis 50 mol%,
- (d) 0 bis 20 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)), bevorzugt 0 bis 10 mol%,
- (e) 0 bis 5 mol% gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)),
- (f) 0 bis 5 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)),

mit der Maßgabe, daß die Summe der Hydroxyfunktionen in den Komponenten (b), (c), (d), (e) und (f) 100 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)) ergibt.

[0104] Es kann sinnvoll sein, die Komponente (a), die Isocyanatgruppen enthält, im Überschuß einzusetzen, beispielsweise bis zu 120 mol%, bevorzugt bis zu 115 mol%, besonders bevorzugt bis zu 110 mol% und ganz besonders bevorzugt bis zu 105 mol%. Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn mindestens eine der eingesetzten Komponenten, insbesondere die hygroskopische Verbindung (b), Wasser enthält, das mit Isocyanatfunktionen in Konkurrenz zu Hydroxyfunktionen reagiert.

[0105] Der Reaktivverdünner (B) kann in der 0 bis 3-fachen Menge des Urethan(meth)acrylats (A) während der Reaktion anwesend sein und/oder nach der Herstellung des Urethan(meth)acrylats (A) zugegeben werden, bevorzugt in der 0,1 bis 2-fachen Menge.

[0106] Die Herstellung der Polyurethane erfolgt zweckmäßigerweise so, daß man die Komponenten unter Beachtung der erfindungsgemäßen Zugabereihenfolge in der Schmelze oder in Gegenwart eines inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels (siehe oben) bei Temperaturen von 20 bis 160, bevorzugt 50 bis 100°C umsetzt, wobei die Reaktionsdauer üblicherweise 2 bis 10 h beträgt. Durch die Mitverwendung von in an sich bekannter Weise katalytisch wirksamen Substanzen wie Dibutylzinn-dilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazobicyclo-(2,2,2)-octan, normalerweise in Mengen von 10 bis 500 ppm, bezogen auf die lösungsmittelfreie Reaktionsmischung, kann die Umsetzung beschleunigt werden. Anschließend wird gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt, ionogene Gruppen können, soweit nicht bereits geschehen, durch Neutralisation gegebenenfalls ionisiert werden, Wasser zugegeben und gegebenenfalls Di- oder Polyamine zur Kettenverlängerung eingerührt. Danach werden üblicherweise die gegebenenfalls mitverwendeten organischen Lösungsmittel abdestilliert, weshalb solche Lösungsmittel bevorzugt sind, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Wasser liegt. Gegebenenfalls können die Di- oder Polyamine zur Kettenverlängerung auch vor der Dispergierung mit Wasser zugegeben werden. Die zugegebene Wassermenge wird üblicherweise so bemessen, dass die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% aufweisen.

[0107] Erfindungsgemäß werden zur Herstellung des Urethan(meth)acrylats (A) von den Komponenten (a) bis (f) zumindest die Komponenten (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) zumindest teilweise, bevorzugt vollständig vorgelegt und zu diesem Gemisch der vorgelegten Komponenten das Isocyanat (a) hinzugegeben.

[0108] Dazu legt man bevorzugt zumindest die Hälfte der geplanten Einsatzmenge an Komponente (b) vor, bevorzugt zumindest 65%, besonders bevorzugt zumindest 75% und insbesondere die vollständige Menge.

[0109] Weiterhin legt man bevorzugt zumindest die Hälfte der geplanten Einsatzmenge an Komponente (c) vor, bevorzugt zumindest 65%, besonders bevorzugt zumindest 75% und insbesondere die vollständige Menge.

[0110] Falls Komponente (d) eingesetzt wird, so legt man bevorzugt zumindest die Hälfte der geplanten Ein-

satzmenge an Komponente (d) vor, bevorzugt zumindest 65%, besonders bevorzugt zumindest 75% und insbesondere die vollständige Menge.

[0111] Zu diesem Gemisch der Komponenten (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) wird dann das Isocyanat (a) hinzugegeben. Dies kann kontinuierlich, in mehreren Portionen oder in einer Zugabe erfolgen.

[0112] Das Reaktionsgemisch wird dann bei Temperaturen von 50 bis 80°C über einen Zeitraum von 4 bis 10 Stunden, bevorzugt von 6 bis 10 Stunden unter Rühren oder Umpumpen miteinander umgesetzt.

[0113] Während der Umsetzung kann die Temperatur gleichbleiben oder kontinuierlich oder stufenweise erhöht werden.

[0114] Die Umsetzung wird bevorzugt durch Zugabe eines geeigneten Katalysators beschleunigt. Solche Katalysatoren sind literaturbekannt, beispielsweise aus G. Oertel (Hrsg.), Polyurethane, 3. Auflage 1993, Carl Hanser Verlag, München – Wien, Seiten 104 bis 110, Kapitel 3.4.1. "Katalysatoren", bevorzugt sind organische Amine, insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, Brønsted-Säuren und/oder Lewis-saure Organometallverbindungen, besonders bevorzugt sind Lewis-saure Organometallverbindungen. Bevorzugt handelt es sich dabei um Lewis-saure organische Metallverbindungen, für die z. B. Zinnverbindungen in Frage kommen, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-diacetat, Zinn-(II)-dioctoat, Zinn-(II)-bis(ethylhexanoat) und Zinn-(II)-dilaurat und die Dialkyzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutytrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-malest, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat. Zudem können Zink-(II)-Salze eingesetzt werden, wie beispielsweise Zink-(II)-dioctoat.

[0115] Es ist auch denkbar, die Reaktion ohne Katalysator durchzuführen, in diesem Fall muß das Reaktionsgemisch jedoch höheren Temperaturen ausgesetzt werden und/oder die Reaktionszeit verlängert werden.

[0116] Um eine unerwünschte Polymerisierung der (Meth)acrylatgruppen während der Reaktion zu vermeiden können Polymerisationsinhibitoren zugesetzt werden. Derartige Inhibitoren sind beispielsweise beschrieben in WO 03/035596, Seite 5, Zeile 35 bis Seite 10, Zeile 4, worauf hiermit im Rahmen der vorliegenden Offenbarung Bezug genommen sei.

[0117] Um die während der Urethanisierungsreaktion aufgebauten Präpolymere zu vernetzen können diese für einen weiteren Molmassenaufbau mit einem Di- oder Polyamin (g) umgesetzt werden. Dazu werden die aus der obigen Reaktionsführung erhaltenen Präpolymere, wenn die Umsetzung der Komponenten (a) bis (d) im wesentlichen abgeschlossen ist, d. h. zu beispielsweise mindestens 95%, bevorzugt zu mindestens 97% und besonders bevorzugt zu mindestens 98%, zur Umsetzung der noch enthaltenen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem, bevorzugt genau einem Di- oder Polyamin (g) umgesetzt.

[0118] Diamine sind beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA), 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Triamine sind beispielsweise Diethylentriamin oder Tetramine wie N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutan. Es kommen aber auch Ketimine, wie sie in der DE-B 27 25 589 beschrieben sind, Ketazine, wie diejenigen der DE-B 28 11 148 und der US-A 42 69 748, Aminsalze wie diejenigen in der US-A 42 92 226 oder Oxazolidine, wie sie in der DE-B 27 32 131 und der US-A 41 92 937 beschrieben werden, in Betracht. Hierbei handelt es sich um maskierte Polyamine, aus denen in Gegenwart von Wasser intermediär die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

[0119] Bevorzugt als Verbindungen (g) sind jedoch Di- oder Polyamine, die ihrerseits eine freie oder neutralisierte Säuregruppe, beispielsweise eine Carboxy- oder Sulfonsäuregruppe, tragen.

[0120] Besonders bevorzugt sind die Ammonium- oder Alkalisalze von 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (N-(2'-Carboxyethyl)ethylendiamin) und 5-Amino-3-aza-pentansulfonsäure (N-(2'-Sulfoethyl)ethylendiamin), bevorzugt deren Natrium-, Ammonium- oder Kaliumsalze, besonders bevorzugt deren Natriumsalze.

[0121] Solche Produkte sind beispielsweise beschrieben in EP 704469 A2, Seite 3, Zeilen 47 bis 49, für die sich als dort erwähnte Ausgangsdiamine 1,2-Ethylendiamin, 1,3-propylendiamin, 1,4-Buylendiamin, 1,5-Pentylendiamin oder 1,6-Hexylendiamin, insbesondere 1,2-Ethylendiamin anbieten.

[0122] In der Regel werden 0–10 mol% Di- oder Polyamin (g) (Summe aus primären und sekundären Aminogruppen, bezogen auf Isocyanatgruppen in (a)) eingesetzt, bevorzugt 0–8 mol%, besonders bevorzugt 1–7 und ganz besonders bevorzugt 2–5 mol%.

[0123] Bevorzugt sind entweder mindestens eine Verbindung (g) oder mindestens eine Verbindung (e) vorhanden. Weniger bevorzugt sind sowohl mindestens eine Verbindung (g) als auch mindestens eine Verbindung (e) anwesend.

[0124] Die Reaktion kann als beendet gelten, wenn der NCO-Wert den theoretischen Umsatzwert zu mindestens 95%, bevorzugt zu mindestens 97% und besonders bevorzugt zu mindestens 98% erreicht hat.

[0125] Falls noch unumgesetzte Isocyanatgruppen anwesend sein sollten, so kann die Reaktion durch Umsetzung mit dem Monoalkohol (f) unter den obigen Reaktionsbedingungen vervollständigt werden.

[0126] Es ist möglich, das Reaktionsgemisch nach der Herstellung in Wasser zu dispergieren oder zu verdünnen.

[0127] Die Reaktion kann bevorzugt in Anwesenheit von Reaktivverdünner (B) erfolgen, der sowohl für die einzelnen Komponenten sowie für das Urethan(meth)acrylat (A) als Lösungsmittel fungiert als auch später in der Anwendung Bestandteil der Beschichtungsmasse ist.

[0128] Dazu kann die gesamte Menge des Reaktivverdünners bereits zu Beginn der Reaktion vorgelegt werden oder im Verlauf der Reaktion zugegeben werden. Es kann aber auch sinnvoll sein, einen Teil des Reaktivverdünners (B) erst nach Beendigung der Reaktion zuzugeben um das Urethan(meth)acrylat (A) weiter zu verdünnen.

[0129] Bevorzugt werden 30 bis 100% des insgesamt eingesetzten Reaktivverdünners (B) bereits in der Reaktion eingesetzt, besonders bevorzugt 50 bis 100%, ganz besonders bevorzugt 70 bis 100% und insbesondere 100%. Der Rest kann dann nach Beendigung der Reaktion zugesetzt werden.

[0130] Das nach der erfindungsgemäßen Reaktionsführung erhaltene Urethan(meth)acrylat (A), optional in Reaktivverdünner (B) gelöst, kann mit Vorteil als oder in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen eingesetzt werden.

[0131] Diese Beschichtungsmassen können weitere Bestandteile enthalten: Sofern die Aushärtung der Beschichtungsmassen nicht mit Elektronenstrahlen, sondern mittels UV-Strahlung erfolgt, ist vorzugsweise wenigstens ein Photoinitiator enthalten, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann.

[0132] Photoinitiatoren können beispielsweise dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren sein, 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.

[0133] In Betracht kommen z. B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide, wie sie z. B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO der BASF AG), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin® TPO L der BASF AG), Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure® 819 der Firma Ciba Spezialitätenchemie), Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methyläthylketon, Valerophenon, Hexanophenon, α -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β -Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäureester, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthron, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylinol, 9-Fluorenol, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthron-9-on, Xanthron-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthron, 2,4-Diethylthioxanthron, 2,4-Di-iso-propylthioxanthron, 2,4-Dichlorthioxanthron, Benzoin, Benzoin-iso-butylether, Chloroxanthron, Benzointetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-iso-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethyl-

acetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, o-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

[0134] Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxalsäureestertyp, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

[0135] 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.

[0136] Bevorzugt unter diesen Photoinitiatoren sind 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Benzophenon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon.

[0137] Die Beschichtungsmassen enthalten die Photoinitiatoren vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a) bis (f).

[0138] Die Beschichtungsmassen können weitere lackübliche Zusatzstoffe, wie Verlaufsmittel, Entschäumer, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten.

[0139] Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® R der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® R-Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen "festen" Komponenten eingesetzt.

[0140] Die Beschichtungsmassen eignen sich insbesondere zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und holzhaltigen Substraten, wie Faserplatten. Denkbar ist auch die Beschichtung von Cellulosefasern, wie beispielsweise Papier, Pappe oder Karton.

[0141] Es sind insbesondere solche Hölzer bevorzugt, die üblicherweise für Parkett eingesetzt werden, beispielsweise Eiche, Fichte, Kiefer, Buche, Ahorn, Kastanie, Platane, Rubinie, Esche, Birke, Pinie und Ulme, aber auch Kork.

[0142] Besonders sind die Beschichtungsmassen als Vorbeschichtung (Grundierung, Primer), bevorzugt Haftungsgrundierung für Holz, insbesondere für Parkett geeignet. Durch Anwendung solcher Beschichtungsmassen läßt sich die Haftung weitere Beschichtungen auf dieser Grundierung verbessern.

[0143] Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine Beschichtungsmasse auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Beschichtungsmassen 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/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².

[0144] Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Strahlungshärtung erfolgen.

[0145] Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht der Wellenlänge 250 bis 600 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungs-dosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

[0146] Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A1 199 57 900 beschrieben ist.

[0147] In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der Beschichtungsmasse behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der Beschichtungsmasse ausreichend hoch ist.

[0148] Diesen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Härtung kann man sich insbesondere dann zu Nutze machen, wenn sich an die Beschichtung des Gegenstandes noch ein Verarbeitungsschritt anschließt, bei dem die Filmoberfläche in direkten Kontakt mit einem anderen Gegenstand tritt oder mechanisch bearbeitet wird.

[0149] Der Vorteil der Beschichtungsmassen liegt darin, dass man die beschichteten Gegenstände unmittelbar im Anschluß an die Strahlungshärtung weiterverarbeiten kann, weil die Oberfläche nicht mehr klebt. Andererseits ist der getrocknete Film noch so flexibel und dehnbar, dass der Gegenstand noch verformt werden kann, ohne dass der Film dabei abplatzt oder reißt.

[0150] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1.

[0151] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 231 g Plurion® E 600, 165 g Plurion® E 1000 (Polyethylenglykole der mittleren Molmasse 600 bzw. 1000 g/mol, OH-Zahlen 197 bzw. 125, Handelsprodukte der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 17,88 g N-Methyldiethanolamin, 46,44 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,70 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,35 g Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 2 Stunden bei 60 bis 65°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,3% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (Natriumsalz) und das Reaktionsgemisch wurde mit 200 g Wasser verdünnt.

[0152] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75 Gew.-%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 0,56 mol/kg, und die Viskosität 11,5 Pa·s.

Beispiel 2.

[0153] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 330 g Plurion® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 17,88 g N-Methyldiethanolamin, 46,44 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,63 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 40 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 4,5 Stunden bei 60 bis 65°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,89% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (Natriumsalz) und das Reaktionsgemisch wurde mit 200 g Wasser verdünnt.

[0154] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 0,63 mol/kg, und die Viskosität 15,4 Pa·s.

Beispiel 3.

[0155] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 300 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, N-8,94 g Methyl-diethanolamin, 75,4 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,60 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,30 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinn-dilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 5 Stunden bei 60 bis 65°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,77% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (Natriumsalz) und das Reaktionsgemisch wurde mit 183,3 g Wasser verdünnt.

[0156] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,06 mol/kg, und die Viskosität 9,0 Pa·s.

Beispiel 4.

[0157] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 330 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 8,94 g N-Methyl-diethanolamin, 75,4 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,64 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinn-dilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 5 Stunden bei 60 bis 65°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,5% betrug. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 214,3 g Wasser verdünnt.

[0158] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,01 mol/kg, und die Viskosität 5,4 Pa·s.

Beispiel 5.

[0159] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 300 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 14,9 g N-Methyl-diethanolamin, 75,4 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,60 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,30 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinn-dilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 5,5 Stunden bei 70 bis 75°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,30% betrug. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 206,3 g Wasser verdünnt.

[0160] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,05 mol/kg, und die Viskosität 7,5 Pa·s.

Beispiel 6.

[0161] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 270 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 14,9 g N-Methyl-diethanolamin, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,60 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,30 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinn-dilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 35 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 6 Stunden bei 70 bis 75°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,30% betrug. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 200 g Wasser verdünnt.

[0162] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,24 mol/kg, und die Viskosität 6,7 Pa·s.

Beispiel 7.

[0163] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 315 g Pluriol® E 600, (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,64 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 g Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinn-dilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 5,5 Stunden bei 70 bis 75°C Innentemperatur

gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,94% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-azahexancarbonsäure (Natriumsalz) und das Reaktionsgemisch wurde mit 200 g Wasser verdünnt.

[0164] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,17 mol/kg, und die Viskosität 5,1 Pa·s.

Beispiel 8.

[0165] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 270 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 7,6 g Dimethylolpropionsäure, 8,94 g N-Methyldiethanolamin, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,64 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 222 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 40 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 5,5 Stunden bei 70 bis 75°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,74% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (Natriumsalz) und nach 5 Minuten wurde das Reaktionsgemisch mit 189,1 g Wasser verdünnt.

[0166] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,24 mol/kg, und die Viskosität 7,5 Pa·s.

Beispiel 9.

[0167] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 300 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 6,7 g Dimethylolpropionsäure, 14,9 g N-Methyldiethanolamin, 75,4 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,63 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,33 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 233,1 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 7 Stunden bei 75°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,29% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 1,7 g Methanol. Nach 2 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,08% und das Reaktionsgemisch wurde mit 210 g Wasser verdünnt.

[0168] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,03 mol/kg, und die Viskosität 9,6 Pa·s.

Beispiel 10.

[0169] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 300 g Pluriol® E 600 (Handelsprodukt der BASF AG), 6,7 g Dimethylolpropionsäure, 14,9 g N-Methyldiethanolamin, 75,4 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,63 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,33 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 244,2 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 7 Stunden bei 75°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,66% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 4 g Methanol. Nach 4 Stunden betrug der NCO-Gehalt 0,1% und das Reaktionsgemisch wurde mit 213,7 g Wasser verdünnt.

[0170] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,01 mol/kg, und die Viskosität 10,2 Pa·s.

Beispiel 11.

[0171] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 315 g Pluriol® E 600, (Handelsprodukt der BASF AG), 6,7 g Dimethylolpropionsäure, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,64 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 g Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 233,1 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 8 Stunden bei 75 bis 77°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,68% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-azahexancarbonsäure (Natriumsalz) 40%-ig in Wasser und das Reaktionsgemisch wurde mit 205 g Wasser verdünnt.

[0172] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Ure-

thanacrylats betrug 1,15 mol/kg, und die Viskosität 7,7 Pa·s.

Beispiel 12.

[0173] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 315 g Pluriol® E 600, (Handelsprodukt der BASF AG), 6,7 g Dimethylpropionsäure, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,64 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol und 0,32 g Methylhydrochinon bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 244,2 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 8 Stunden bei 75 bis 77°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 1,25% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 3 g Methanol und nach 2 Stunden betrug der NCO-Wert 0,71%. Anschliessend wurden 19,5 g 6-Amino-4-azahexancarbonsäure (Natriumsalz) zudosiert und nach 5 min wurde das Reaktionsgemisch mit 208,5 g Wasser verdünnt.

[0174] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,13 mol/kg, und die Viskosität 8,8 Pa·s.

Beispiel 13.

[0175] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 315 g Pluriol® E 600, (Handelsprodukt der BASF AG), 6,7 g Dimethylpropionsäure, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,64 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,32 g Methylhydrochinon und 160 g Aceton wasserfrei bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 233,1 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 40 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 15 Stunden bei 75 bis 77°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,68% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (Natriumsalz) 40%-ig und das Reaktionsgemisch wurde mit 205 g Wasser verdünnt. Zuletzt wurde das Aceton abdestilliert bei 45°C und 100 mbar.

[0176] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 77%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,15 mol/kg, und die Viskosität 11,2 Pa·s.

Beispiel 14.

[0177] In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden 315 g Pluriol® E 600, (Handelsprodukt der BASF AG), 6,7 g Dimethylpropionsäure, 87 g 2-Hydroxyethylacrylat, 0,65 g 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,32 g Methylhydrochinon und 0,065 g Phenothiazin bei 60°C gemischt. Als Katalysator wurden in die gut durchmischte Vorlage 0,30 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Zu dieser Mischung wurden bei 60 bis 70°C 233,1 g Isophorondiisocyanat innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Es wurde anschließend 8 Stunden bei 75 bis 77°C Innentemperatur gerührt bis der NCO-Wert der Reaktionsmischung 0,95% betrug. Dann erfolgte die Zugabe von 19,5 g 6-Amino-4-aza-hexancarbonsäure (Natriumsalz) 40%-ig in Wasser und anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit 205 g Wasser verdünnt.

[0178] Der Festkörper des Urethanacrylats betrug 75%. Die Doppelbindungsdichte des lösemittelfreien Urethanacrylats betrug 1,15 mol/kg, und die Viskosität 7,7 Pa·s.

Vergleichsbeispiel V1.

[0179] Ein handelsübliches Gemisch eines wasserlöslichen ungesättigten Polyesteracrylats und Epoxidacrylats (Laromer® PE 22WN der Firma BASF AG, Ludwigshafen) wurde mit einem handelsüblichen wasserlöslichen Epoxidacrylat (Laromer® LR 8765 der Firma BASF AG, Ludwigshafen) 70 zu 30 Gewichtsanteile gemischt. Die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse erfolgte durch intensive Mischung von 100 Gewichtsteilen dieser Mischung mit 4 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Photoinitiators Irgacure® 500 (1:1 Gemisch aus 1-Hydroxycyclohexyl phenylketon und Benzophenon) der Firma Ciba Spezialitätenchemie.

Anwendungsbeispiele

[0180] Die wäßrigen Polyurethanzubereitungen werden als Haftprimer mit 10 g/m² auf Buchenparkett appliziert und in der UV-Anlage bei einer Bandgeschwindigkeit von 40 m/min angeliert. Anschließend wird ein Primer (Laromer® PE 56F (handelsübliches Gemisch aus Polyesteracrylat und Epoxyacrylat der BASF AG, Ludwigshafen):1,6-Hexandioldiacrylat; 70:30) appliziert mit einer Sichtdicke von 25 g/m² und unter der UV-Anlage bei einer Bandgeschwindigkeit von 35 m/min angeliert. Der zweite Schicht des Primers wird zweimal unter der

UV-Anlage mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min ausgehärtet. Die Beschichtung wird mit 400er Schleifpapier angeschliffen. Der Topcoat (Laromer LR8986/LR 8967; 70:30, Gemisch aus Polyetheracrylat und Epoxyacrylat, Handelsprodukte der BASF AG) wird bei einer Schichtdicke von 10 g/m² eingetragen und zweimal unter der UV-Anlage mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min ausgehärtet.

[0181] Als Photoinitiator wurde Irgacure® 500 der Firma Ciba Spezialitätenchemie (1:1 Gemisch aus 1-Hydroxycyclohexyl phenyl keton und Benzophenon) eingesetzt.

[0182] Coin-Test Prüfung: Eine Münze wird im steilen Winkel unter Aufdrücken über Parkettoberfläche geführt. Kommt es zu einem Haftungsverlust der UV-Beschichtung, zeigt sich dies im sogenannten "Weißbruch" (es bildet sich eine deutlich erkennbare Kratzspur). Lässt sich das Holz ohne Enthftung der UV-Beschichtung verformen spricht man von einem sehr guten Coin-Test. 1 = sehr gut, 2 = gut, 3 = mittel.

[0183] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Beispiele	Rezepte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	V1
Beispiel 1		66,6														
Beispiel 2			65,1													
Beispiel 3			66,1													
Beispiel 4				73,8												
Beispiel 5					69,8											
Beispiel 6					66											
Beispiel 7						71,2										
Beispiel 8								61,3								
Beispiel 9									66,8							
Beispiel 10										64,5						
Beispiel 11											69,7					
Beispiel 12												68,4				
Beispiel 13														65		
Beispiel 14															71,2	
Laromer® PE 22WN																70
Laromer® LR 8765																30
Irgacure® 500		1,5	1,5	1,5	1,7	1,6	1,5	1,6	1,4	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5	1,6	2
Wasser		33,4	34,9	33,9	26,2	30,2	34	28,8	38,7	33,2	35,5	30,3	31,6	35	27,2	-
Festkörper nur Harz %		75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Viskosität -reines Bindemittel		11,5	15,4	9	5,4	7,5	6,7	5,1	7,5	9,6	10,2	7,7	8,8	11,2	7,7	
Viskosität Pas Lacke		1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	nm	1,2	nm	1,2	2	1,2
Festkörper %		50	48,8	49,6	55,4	52,4	49,5	53,4	46	50,1	48,4	52,3	51,3	50,1	53,4	
Coin - Test: Parkett Buche		3	3	2	2	1	2	1	2	2	1	1	1	1	1	2

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 98752 A [0003]
- DE 2936039 A [0003]
- US 4070323 [0006]
- EP 0168173 A [0007]
- EP 0154237 A [0007]
- EP 0021824 A [0007]
- EP 0381862 A [0007, 0008]
- DE 3437918 A [0008]
- EP 0287736 A [0008]
- EP 287736 A [0010]
- EP 381862 A [0011]
- WO 06/89935 [0013]
- EP 0126299 A [0032]
- US 4596678 [0032]
- EP 126300 A [0032]
- US 4596679 [0032]
- EP 355443 A [0032]
- US 5087739 [0032]
- DE 10013186 A1 [0038]
- DE 10013187 A1 [0038]
- WO 03/035596 [0116]
- DE 2725589 B [0118]
- DB 2811148 B [0118]
- US 4269748 A [0118]
- US 4292226 A [0118]
- DE 2732131 B [0118]
- US 4192937 A [0118]
- EP 704469 A2 [0121]
- EP 7508 A [0133]
- EP 57474 A [0133]
- DE 19618720 A [0133]
- EP 495751 A [0133]
- EP 615980 A [0133]
- DE 19826712 A [0134]
- DE 19913353 A [0134]
- WO 98/33761 [0134]
- DE 19957900 A1 [0146]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Polymer Science USSR, Band 15, Nr. 4, Mai 1974, Seiten 814–822 [0007]
- Journal of Applied Polymer Science, Vol 84, 1818–1831 (2002) [0007]
- D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148–172 (1999), 41, 1–83 (2001) sowie 43, 131–140 (2001) [0040]
- DIN 53240 [0051]
- Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, Hrsg. Heinz Kropf, Band 6/1a, Teil 1, Seiten 373 bis 385 [0052]
- DIN 53240 [0069]
- DIN EN ISO 3219/A.3 [0083]
- P.K.T. Oldring (Herausgeber), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997 [0086]

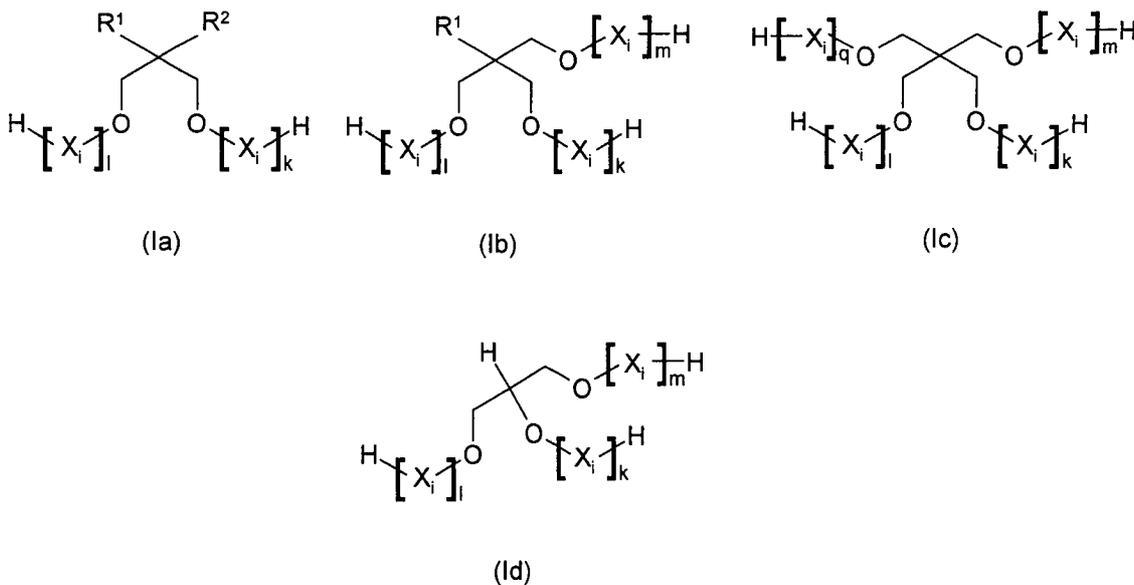
- G. Oertel (Hrsg.), Polyurethane, 3. Auflage 1993, Carl Hanser Verlag, München – Wien, Seiten 104 bis 110, Kapitel 3.4.1. "Katalysatoren" [\[0114\]](#)
- "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 [\[0132\]](#)
- K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3 [\[0132\]](#)
- Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London [\[0132\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten (A) durch Umsetzung der Komponenten
 (a) mindestens ein Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatfunktionen,
 (b) mindestens einen Polyalkylenoxidpolyether mit mindestens 2 Hydroxyfunktionen,
 (c) mindestens ein hydroxyfunktionelles (Meth)Acrylat mit genau einer Hydroxyfunktion und mindestens einer (Meth)acrylatfunktion,
 (d) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Säurefunktion,
 (e) optional mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer basischen Gruppe für eine Neutralisation der Säuregruppen der Komponente (d),
 (f) optional mindestens ein Monoalkohol, der genau eine Hydroxyfunktion aufweist,
 (g) optional mindestens ein Di- oder Polyamin,
 wobei die Herstellung des Urethan(meth)acrylats (A) optional in Gegenwart mindestens eines Reaktivverdünners (B) und/oder optional in Gegenwart mindestens eines Lösungsmittels erfolgen kann,
dadurch gekennzeichnet, daß man von den Komponenten (a) bis (f) die Komponenten (b), (c), (d) sowie, soweit vorhanden, (e) zumindest teilweise vorlegt und zu diesem Gemisch der vorgelegt Komponenten das Isocyanat (a) hinzugibt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Isocyanat (a) um ein (cyclo)aliphatisches Diisocyanat handelt.

3. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (b) um alkoxylierte Di- oder Polyole der Formel (Ia) bis (Id) handelt,



worin

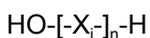
R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl,

k , l , m , unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 1 bis 15, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 7 steht und

jedes X für $i = 1$ bis k , 1 bis l , 1 bis m und 1 bis q unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ und $-CHPh-CH_2-O-$, bevorzugt aus der Gruppe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, und besonders bevorzugt $-CH_2-CH_2-O-$,

worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (b) um ein Polyalkylenglykol der Formel



handelt, worin

X_i für jedes $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ und besonders bevorzugt $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ sein kann, und n eine ganze Zahl von 5 bis 60, bevorzugt 7 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 45 sein kann.

5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, 1,5-Pentandiolmono(meth)acrylat, 1,6-Hexandiolmono(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid und 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid.

6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Komponente (d) anwesend ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure), Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure, Hydroxypivalinsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxydodecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Hydroxyethansulfon-säure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminoethansulfonsäure, Aminopropansulfonsäure, Glycin (Aminoessigsäure), N-Cyclohexylaminoethansulfonsäure, N-Cyclohexylaminopropansulfonsäure und Iminodiessigsäure.

7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (e) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin und N-Ethyldiethanolamin.

8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Urethan(meth)acrylats (A) gewählt ist wie folgt:

(a) 100 mol% Isocyanatfunktionen,

(b) 25 bis 75 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)), bevorzugt 40 bis 60 mol%,

(c) 25 bis 75 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)), bevorzugt 30 bis 50 mol%,

(d) 0 bis 15 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)), bevorzugt 0 bis 8 mol%,

(e) 0 bis 5 mol% gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)),

(f) 0 bis 5 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)),

mit der Maßgabe, daß die Summe der Hydroxyfunktionen in den Komponenten (b), (c), (d), (e) und (f) 100 mol% Hydroxyfunktionen (bezogen auf Isocyanatfunktionen in (a)) ergibt.

9. Verwendung von Reaktionsgemischen erhältlich nach einem der vorstehenden Ansprüche in Beschichtungsmassen zur Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen, holzhaltigen Substraten und Cellulosefasern.

10. Verwendung von Reaktionsgemischen erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Beschichtungsmassen zur Haftgrundierung von Parkett.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen