

51

Int. Cl. 2:

C 08 F 265/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 F 220/04



DT 26 19 669 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 19 669

21

Aktenzeichen: P 26 19 669.0

22

Anmeldetag: 4. 5. 76

43

Offenlegungstag: 18. 11. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

9. 5. 75 USA 575881

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines durch Bestrahlung härzbaren Harzes

71

Anmelder: The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V.St.A.)

74

Vertreter: Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Pat.-Anwälte,
8000 München

72

Erfinder: Najvar, Daniel Joseph, Lake Jackson, Tex. (V.St.A.)

DT 26 19 669 A 1

Verfahren zur Herstellung eines durch Bestrahlung härtbaren Harzes

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines durch Bestrahlung härtbaren Harzes. Man kennt wertvolle Harze, die man durch Umsetzung einer ungesättigten Säure, wie Acrylsäure, mit jeder der Epoxidgruppen eines Polyepoxids herstellen kann. In vielen Fällen ist es wünschenswert, dieses Harz in einem copolymerisierbaren Monomeren, wie Styrol, zu lösen, um versteifte Plastik herzustellen, oder in einem Acrylatester, wenn man durch Bestrahlung polymerisierbare Kompositionen formulieren will. Die Auswahl des Monomeren ist manchmal beschränkt, weil gewisse Monomere zu flüchtig oder zu toxisch sein können oder einen unerwünschten Geruch haben. So ist z.B. die Verwendung eines toxischen oder hoch-flüchtigen Monomeren in Farben, die durch Ultraviolett-Licht härtbar sind, wegen der möglichen Gefahren unerwünscht. Jedoch sind verschiedene dieser Monomeren vom Standpunkt der Eigenschaften her, die sie dem gehärteten Produkt vermitteln können, sehr brauchbar. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, mindestens teilweise Nutzen aus diesen Monomeren zu ziehen, indem das oben genannte Harz unter kontrollierten Produktionsbedingungen modifiziert wird, wobei die damit verbundenen Gefahren sich mit Sicherheit handhaben lassen.

Ohne die Probleme der Flüchtigkeit, Toxizität, des Geruchs, der Entflammbarkeit, Verunreinigung etc., die von gewissen Monomeren herrühren, kann man neue Harze herstellen, welche diese Monomeren in prä-polymerisierter Form als Teil des Harzes selbst einbauen. Durch die vorliegende Erfindung können die wertvollen Eigenschaften, die von diesen Monomeren abgeleitet werden, in den erfindungsgemäßen Harzen verwendet werden, wodurch man bessere Wettereigenschaften oder Zähigkeit, Kostenverminderungen etc. erhält.

ORIGINAL INSPECTED

609847/0916

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines durch Bestrahlung härtbaren Harzes, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) in Gegenwart eines Polyepoxids mit mehr als einer 1,2-Oxiran-Gruppe pro Molekül ein Gemisch aus 2-20, vorzugsweise 3-10 Gew.-% einer Vinylsäure und dem Rest zu 100 % einer oder mehrerer copolymerisierbarer Monovinyl-Monomeren polymerisiert und
- b) das bei Stufe a) erhaltene Produkt mit einer ungesättigten Monocarbonsäure umsetzt, wobei die gesamten Säureäquivalente pro Oxiran-Gruppe 0,8-1,2 und die Vinylsäure der Stufe a) 1-10 % der gesamten Säure-Äquivalente betragen.

Bei diesem Verfahren ist die Verwendung eines flüssigen Polyepoxids bevorzugt, welches vorteilhafterweise als Wärmeumwandler bei der Herstellung des Vinylpolymeren dienen kann. Die Herstellung des Vinylpolymeren aus einem Gemisch, das eine festgelegte Menge Vinylsäure enthält, ist zur Beschränkung der Vernetzung oder Gelierung wünschenswert.

Die Harze sind bei Überzugs- und Farbkompositionen, als Druckfarb-Träger und zur Herstellung von Druckplatten oder verstärkten Plastikartikeln brauchbar.

Als Polyepoxid kann man jedes beliebige Polyepoxid verwenden, einschließlich Polyglycidyläther von mehrwertigen Phenolen, wie Polyepoxide auf Basis von Bisphenol A, Epoxy-Novolac und Polyglycidyläther von mehrwertigen Alkoholen, wie Neopentylglykol, Glycerin oder Polypropylenglykol. Im allgemeinen ist das Epoxy-Äquivalentgewicht 150-1500, obwohl dieser Bereich nicht als beschränkend betrachtet werden soll.

Als ungesättigte Monocarbonsäuren kann man verwenden Acrylsäure, Methacrylsäure, Zimtsäure, Crotonsäure und Hydroxyalkylacrylat- oder -methacrylat-Halbester von Dicarbonsäuren, die entweder gesättigt oder ungesättigt sein können. Die letzteren stellt man zweckmäßigerweise durch Umsetzung des Dicarbonsäureanhydrids, z.B. Maleinsäureanhydrid, mit einem Hydroxyalkylacrylat - oder -methacrylat in äquimolekularen Mengen her.

Die zur Herstellung des Vinylpolymeren verwendete Vinylsäure kann natürlich Acrylsäure oder Methacrylsäure sein; man kann sie aber auch aus einer Reihe von mehrbasischen Säuren, von denen viele leicht verfügbar sind, auswählen. Weitere brauchbare Vinylsäuren sind Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Halbestere von zweibasischen Säuren und Halbamide von zweibasischen Säuren. Es ist wichtig, daß die Vinylsäure verwendet wird, um die Säuregruppe für die Reaktion mit der Epoxidgruppe zu liefern, so daß das Vinylpolymere durch chemische Reaktion als Teil des endgültigen Harzes eingebaut wird.

Zur Herstellung des Vinylpolymeren kann man eine Reihe von mit der Vinylsäure copolymerisierbaren Monomeren verwenden, z.B. Styrol, Methyl-acrylat und n-Butyl-acrylat. Auch andere Monoalkenyl-aromatische Monomere, wie Vinyl-toluol, Halogensubstituierte Monomere, wie Chlorstyrol, oder Alkyl-substituierte Monomere, wie tert.-Butyl-styrol lassen sich verwenden. Man kann jeden Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure einsetzen, insbesondere die im Handel erhältlichen. Als Ester seien genannt die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Cyclohexyl-, 2-Äthylhexyl- sowie Hydroxyalkyl-ester. Andere brauchbare Monomere sind Vinylester, z.B. Vinylacetat, Acrylnitril und Vinyläther. Vorzugsweise besteht das copolymerisierbare Monovinyl-Monomere aus einem Gemisch von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Styrol und C₁₋₈-Alkylestern von Acrylsäure und Methacrylsäure.

Das Vinylpolymere erhält man unter Verwendung von Standard-Polymerisierungsmethoden bei üblichen Reaktionsbedingungen und Katalysatoren. Standard-Polymerisationsinhibitoren können bei der Herstellung des Vinylpolymeren und/oder während der Reaktion mit einer ungesättigten Monocarbonsäure ebenfalls eingesetzt werden. Katalysatoren für die Säure/Epoxidreaktion sind wohl bekannt, z.B. tert.-Amine, Triphenyl-stibin und -arsin, Phosphonium-Verbindungen und verschiedene Metallverbindungen. Im allgemeinen beträgt die Menge des Vinylsäure-Gemischs 1-60 Gew.-% des kombinierten Gewichts von Mischung und Polyepoxid.

Nach Herstellung des Harzes ist es üblicherweise zweckmäßig, wenn man es mit einem copolymerisierbaren Monomeren kombiniert. Jedoch kann das Harz selbst auch leicht ohne solche Monomere gehärtet werden, und es ist bei vielen Gebrauchsmöglichkeiten bevorzugt, nur das Harz zu verwenden. Man kann jedes der oben genannten Monomeren einsetzen. Styrol ist ein in weitem Umfang verwendetes Monomer, insbesondere für verstärkte Plastik. Die Acrylate werden ebenfalls stark verwendet, insbesondere zur Härtung mittels Bestrahlung, vor allem durch Ultraviolett-Licht. Weitere Monomere, die insbesondere im letzteren Fall bevorzugt werden, sind die Acrylat-Polyester von mehrwertigen Alkoholen, wie Di-, Tri- und Tetra-acrylate von Pentaerythrit. Diese Monomere können in jeder verträglichen Menge eingesetzt werden.

Die Harze oder Harz/Monomeren-Mischung können in jeder üblichen Weise gehärtet werden, z.B. durch Erhitzen in Gegenwart eines frei Radikale liefernden Katalysators, durch Bestrahlen mit ionisierenden Strahlen oder mit Ultraviolett-Licht, üblicherweise in Gegenwart eines Photoinitiators.

Gewünschtenfalls kann das Harz durch Reaktion der Hydroxylgruppe (hergestellt durch die Säure/Epoxid-Reaktion) mit einem Anhydrid, einem Isocyanat oder anderen mit Hydroxylgruppen reagierenden Verbindungen modifiziert werden.

Man kann die Harze mit inerten Füllern, Pigmenten oder Farbstoffen, Formfreisetzungsmitteln, polymere Niedrig-Profil-Additive, Stoß-Modifizierungsmittel etc. kombinieren.

In den folgenden Beispielen werden die erfindungsgemäßen Harze näher beschrieben.

- 4 -
- 5 -
B e i s p i e l 1

Ein Diglycidyläther von Bisphenol A mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht (EEW) von 188 (484 g) wird in einen 2 Ltr.-Glaskolben gegeben, der mit Vorrichtungen zum Rühren, zur Temperaturkontrolle und zur Zugabe von Reaktionsmitteln versehen ist.

Man stellt ein Monomeren-Gemisch her aus 104 g Styrol, 128 g n-Butylacrylat, 9,3 g Acrylsäure und 2,4 g Benzoylperoxid. 75 ml dieses Monomeren-Gemischs gibt man in den Glaskolben und mischt den Inhalt unter Erwärmen auf 110°C. Die verbleibende Monomeren-Mischung wird innerhalb einer Stunde zugefügt, wobei die exotherme Temperatur auf 110°C gehalten wird. Dann erhitzt man den Inhalt 2 Std. lang auf 130°C, anschließend auf 180°C und läßt dann auf 100°C abkühlen. Die Infrarot-Analyse zeigt, daß die Polymerisation beendet ist, da die Vinylgruppen verschwunden sind. Das Vinylpolymere hat ein Molekulargewicht von etwa 25.000.

Der Kesselinhalt wird dann mit 0,32 g Hydrochinon, 176 g Acrylsäure und 1 ml 2,4,6-tris-(Dimethylaminomethyl)-phenol versetzt. Man läßt die Reaktion ablaufen, bis der Säuregehalt etwa 1 % (als -COOH) beträgt. Das Harz wird dann mit 45 % 2-Hydroxypropyl-acrylat gemischt und für die zukünftige Verwendung gelagert.

Das gelagerte Harz ist klar und zeigt kein Gel; die Viskosität bei 24°C beträgt 2.270 cps. Man stellt einen 3,175 mm dicken Formling her, indem man 0,5 % Benzoylperoxid-Katalysator zusetzt und 6 Std. bei 80°C sowie 1 Std. bei 121°C härtet. Die Biegezugfestigkeit beträgt 355 kg/cm², die Verlängerung 27 % und die Shore D-Härte 85.

Mit einem Teil des gelagerten Harzes überzieht man ein Stahl-Paneel und härtet in einer Stickstoff-Atmosphäre mit 6 Megarad einer ionisierenden Bestrahlung unter Verwendung eines 1 Mev-Accelerators. Das Paneel hält 161 kg-cm des umge-

kehrten Gardner-Stoßes aus, kann mit dem Fingernagel nicht gekratzt werden und zeigt eine 100 %ige Adhäsion nach der Kreuz-schraffierten Streifenmethode. Der gehärtete Überzug ist nicht klebrig.

Beispiel 2

Ähnlich Beispiel 1 gibt man ein Monomeren-Gemisch aus 80 g Styrol, 150 g n-Butylacrylat, 10 g Acrylsäure und 3,2 g Benzoylperoxid innerhalb 1,5 Stunden in 484 g eines ähnlichen Polyepoxids, das auf 90-100°C erwärmt ist. Das Reaktionsprodukt wird auf 160°C erhitzt, um den Katalysator zu entaktivieren, und wie oben beschrieben auf 100°C abgekühlt. Das EEW des Reaktionsprodukts ist in diesem Stadium 362.

Dann gibt man 0,26 g Hydrochinon, 145 g Acrylsäure und 0,9 g Katalysator zu und erhitzt das Gemisch auf 110°C und dann auf 118°C, bis der Säuregehalt 0,63 Gew.-% beträgt.

Ein Teil des Harzes wird mit 45 Gew.-% 2-Hydroxypropylacrylat vermischt und abgekühlt. Seine Viskosität beträgt 2.153 Cks. Man stellt einen klaren Formling her wie oben beschrieben, dessen Eigenschaften wie folgt sind: Verlängerung 63 %, Biegezugfestigkeit 256 kg/cm², Härte 75.

Man stellt einen 0,05 mm dicken Überzug her und härtet ihn mit 2 Megarad Bestrahlung wie oben beschrieben. Das überzogene Paneel hält 138 kg-cm des umgekehrten Stoßes aus und hat eine gute Lösungsmittel-Widerstandsfähigkeit gegenüber Aceton, Xylol und Methanol. Die Oberfläche ist glatt und glänzend und kann mit dem Fingernagel nicht gekratzt werden; Adhäsion 100 %.

Beispiel 3

Die Säurekonzentration in einem Vinyl-Polymeren, das gemäß Beispiel 1 hergestellt wurde, wird gesteigert, indem man 500 g des Polyepoxids mit einem Monomeren-Gemisch versetzt, das 208 g Styrol, 256 g n-Butylacrylat, 30 g Acrylsäure und 9 g Katalysator enthält, worauf man die Monomeren polymerisiert. Das EEW des Reaktionsprodukts ist 368. Dann versetzt man mit 170 g Acrylsäure sowie 0,35 g Hydrochinon und 1,5 g Katalysator und läßt reagieren. Das Harz wird mit 40 % des gleichen Monomeren verdünnt.

Ein klarer Formling hat eine Verlängerung von 60 % und eine Biegezugfestigkeit von 336 kg/cm^2 . Ein Paneel-Überzug, der mit 6 Megarad Bestrahlung gehärtet wurde, liefert einen glänzenden nicht-klebrigen Überzug mit einer Härte von 5-6, einem umgekehrten Stoß von 138-161 kg-cm sowie 100 % Adhäsion.

Beispiel 4

Man stellt ein Vinylpolymeres in 600 g Polyepoxid her, indem man 100 g Methyl-methacrylat, 128 g n-Butyl-acrylat, 17 g Acrylsäure mit 5 g Benzoylperoxid polymerisiert. Dann werden 204 g Acrylsäure zugefügt und wie oben beschrieben umgesetzt. Das Harz wird dann mit 2-Äthylhexyl-acrylat (EHA) verdünnt und die Viskosität gemessen.

<u>Probe</u>	<u>Gew.-% EHA</u>	<u>Gew.-% HPA[†]</u>	<u>Visk. (Cps)</u>
1	50	-	720
2	45	-	1800
3	40	-	3400
4	25	-	26,400
5	18	26	2840

[†]Hydroxypropyl-acrylat.

Mit Ausnahme der Probe 4 stellt man klare Paneel-Überzüge her und härtet sie mit 2 Megarad Bestrahlung.

Stoß

Probe	Umgekehrt (kg-cm)	Frontal (kg-cm)
1	86.3	57.5
2	86.3	115
3	86.3	57.5
5	86.3	115

Alle Überzüge sind glatt, glänzend und nicht-kleband.

Die folgenden weiteren Harze werden in ähnlicher Weise wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben hergestellt. Man verwendet Acrylsäure, um nicht-umgesetzte Epoxid-Gruppen nach der Herstellung des Vinylpolymeren zu blockieren.

Beispiel 5

Polyepoxid: Polypropylenglykol-diepoxid (EEW 176)

Vinylpolymer-Monomere: Acrylsäure (AA), Styrol (STY) und Butyl-acrylat (BA)

AA/Epoxid: 0.068/1

Mol-Verhältnis STY/BA: 1/1

% Prä-Polymer: 41 %

% BPO: 1 %

Beispiel 6

Polyepoxid: Polypropylenglykol-diepoxid (EEW 176)

Vinylpolymer-Monomere: AA, STY, BA und Methyl-methacrylat (MMA)

AA/Epoxid: 0.05/1

Mol-Verhältnis STY/BA/MMA: 1/1/1

% Prä-Polymer: 40 %

% BPO: 1 %

Beispiel 7

Polyepoxid: Polypropylenglykol-diepoxid (EEW 176)

Vinylpolymer-Monomere: AA, STY, BA und 2-Äthylhexyl-acrylat (EHA)

AA/Epoxid: 0.05/1

Mol-Verhältnis STY/BA/EHA: 1/1/1

% Prä-Polymer: 40 %

% BPO: 1 %

Beispiel 8

Polyepoxid: Polypropylenglykol-diepoxid (EEW 323)

Vinylpolymer-Monomere: AA, STY und BA

AA/Epoxid: 0.09/1

Mol-Verhältnis STY/BA: 1/1

% Prä-Polymer: 44 %

% BPO: 1 %

Beispiel 9

Polyepoxid: Diglycidyläther von Neopentylglykol (EEW 136)

Vinylpolymer-Monomere: AA, STY und BA

AA/Epoxid: 0.038/1

Mol-Verhältnis STY/BA: 1/1

% Prä-Polymer: 41 %

% BPO: 1 %

Wie erwähnt, werden die in jedem der oben genannten Harze verbleibenden Epoxid-Gruppen mit Acrylsäure blockiert. Man kann auch anstelle von Acrylsäure mit ähnlichen Ergebnissen Methacrylsäure verwenden.

Als Polymerisationskatalysator wird Benzoylperoxid eingesetzt. Es wurde gefunden, daß 1 % Katalysator ausreichend ist; wenn diese Menge zu hoch gesteigert wird, so kann eine Gelierung des Harzes eintreten. Eine Gelierung tritt auch ein, wenn die bei der Herstellung des Vinylpolymeren verwendeten Äquivalente der Acrylsäure mehr als 10 % der Äquivalente des Epoxids betragen.

Man untersucht die Eigenschaften von klaren und pigmentierten Filmen der Harze gemäß Beispiel 5-9. Die klaren Filme mit 25 % Monomeren werden unter Verwendung eines Draht-umwundenen Meyer-Stabes auf Stahl-Paneelen heruntergezogen und mit einem Elektronenstrahl gehärtet. Andere Harze werden auf 500 Cs Viskosität eingestellt, mit 40 % Titandioxid pigmentiert und über Nacht mit einer Kugelmühle gemahlen. Die Überzüge werden wie oben beschrieben hergestellt und mit einem Elektronenstrahl gehärtet. Andere Filme werden auf Gewebe aufgebracht und hinsichtlich der "Hand"-Eigenschaften untersucht, d.h. bezüglich des Anfühlens und der Weichheit.

609847/0916

	<u>Beisp. 5</u>	<u>Beisp. 6</u>	<u>Beisp. 7</u>	<u>Beisp. 8</u>	<u>Beisp. 9</u>
Durchschnittliches Molekulargewicht des Copolymeren	40,000	35,000	40,000	40,000	46,000
Visk. @ 25°C, 25 % Monomer, Cs	10,100	5,400	3,200	5,300	7,800
Monomer	HPA ²	APA ¹	APA	HPA	HPA
<u>Klare Filme</u>					
Bleistift-Härte	2H	4H	4H	2H	3H
2 Std. Wasserkochen	S.Y. ³	O.K.	O.K.	S.Y.	S.Y.
Adhäsion (% zurückgehaltene)	90	50	100	100	100
Umgekehrter Stoß (kg-cm)	115	115	-	161	115
<u>Pigmentierte Filme</u>					
Monomer-Konz. @ 500 Cs (%)	51	45	44	47	47
Pigment-Befeuchtbarkeit	befriedigend	gut	gut	gut	gut
<u>Gewebe "Hand"</u>	sehr gut	gut	gut	sehr gut	gut

- 1 APA = Acetoxypopyl-acrylat
 2 HPA = Hydroxypopyl-acrylat
 3 S.Y. = Hellgelb

2619669

1. Verfahren zur Herstellung eines durch Bestrahlung härtbaren Harzes, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) in Gegenwart eines Polyepoxids mit mehr als einer 1,2-Oxiran-Gruppe pro Molekül ein Gemisch aus 2-20 Gew.-% einer Vinylsäure und dem Rest zu 100 % einer oder mehrerer copolymerisierbarer Monovinyl-Monomeren polymerisiert und
b) das bei Stufe a) erhaltene Produkt mit einer ungesättigten Monocarbonsäure umsetzt, wobei die gesamten Säureäquivalente pro Oxiran-Gruppe 0,8-1,2 und die Vinylsäure der Stufe a) 1-10 % der gesamten Säure-Äquivalente betragen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte Monocarbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure verwendet.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das copolymerisierbare Monovinyl-Monomere ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Monoalkenyl-aromatischen Monomeren und Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure enthält.
4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das copolymerisierbare Monovinyl-Monomere ein Gemisch aus zwei oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Styrol und C₁₋₈ Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure ist.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Vinylsäure 3-10 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyepoxid einen Polyglycidyläther eines mehrwertigen Phenols, eines Epoxy-Novolacs oder Gemische derselben verwendet.
7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe a) das Gemisch der Vinylsäure und Monovinyl-Monomeren 1-60 Gew.-% des kombinierten Gewichts von Monomeren und Polyepoxid beträgt.