



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

392 283 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2089/85

(51) Int.Cl.⁵ : C08L 67/07

(22) Anmeldetag: 15. 7.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1990

(45) Ausgabetag: 25. 2.1991

(30) Priorität:

21.12.1984 US 684827 beansprucht.
6. 3.1985 US 708754 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

THE DOW CHEMICAL COMPANY
48640 MIDLAND (US).

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS4421894

(54) MASSEN AUS UNGESÄTTIGTEN POLYESTERN ODER POLYESTERAMIDEN MIT ENDSTÄNDIGEN
POLYCYCLOALKENYLGRUPPEN UND VINYL-REAKTIVE WEICHMACHER HIEFÜR

(57) Ungesättigte Polyester- oder Polyesteramidmassen
mit Polycycloalkenylendgruppen, enthalten gegebenen-
falls nichtharzartige Vinylmonomere; die Massen sind
durch Zusatz von Urethanoligomeren mit Vinylendgruppen
und wenigstens einer Polyglykoleinheit biegsam gemacht.

B

392 283

AT

Die US-PS 4.148.765 und 4.233.432 offenbaren mit Dicyclopentadien modifizierte, ungesättigte Polyester. Diese Polyester haben in vieler Hinsicht gute Eigenschaften, sie besitzen jedoch eine niedrige Zugfestigkeit, prozentuelle Dehnung, Schlagzähigkeit und Duktilität; dies gilt auch für die in den vorgenannten Patentschriften geoffenbarten Polyesteramide. Wenn die vorgenannten Arten von Polyestern in den letztgenannten Hinsichten unter weitgehender Beibehaltung ihrer anderen Eigenschaften verbessert werden könnten, würde dies für gewisse Anwendungen von größter Bedeutung sein, wie beispielsweise für die Verwendung als Bohrloch-Pumpgestänge, die durch Pultrusion erzeugt wurden.

Die US-PS 3.297.745 offenbart als homo- und copolymerisierbare "Monomere" gewisse oligomere Urethanketten, die mit vinyl-endständigen Endgruppen verkappt sind. Es wird angegeben, daß ein Copolymer abgeleitet von Styrol, einem Oligomer mit endständigen Allyloxygruppen und einem Oligomer mit endständigen Methacryloxygruppen höhere Zug- und Biegemodule hatte als Homopolymere von einem dieser drei Monomere allein.

Die US-PS 4.360.653 offenbart schlagfeste Polymerivate der letztgenannten Arten von Oligomeren mit Allylcarbonaten und Polyolen.

Die US-PS 4.390.662 (Ando et al; 28. Juni 1983; angemeldet am 25. März 1981) lehrt die Zähmung von Polyesterharzen und Vinylesterharzen (Vinylester plus Styrol) mit ungesättigten Polyurethanen hergestellt durch Umsetzung eines Molanteiles eines organischen Diols mit 0,7 bis 1 Molanteil eines Diisocyanats und Verkappen des resultierenden Addukts mit 2 Molanteilen eines Hydroxylalkylacrylats. Die Ando-Polyurethane haben Molekulargewichte entsprechend "den durchschnittlichen Molekülkettenlängen berechnet als Polystyrol", von 100 bis 1500 Å, vorzugsweise von 200 bis 1000 Å, insbesondere von 300 bis 1000 Å. D. h., daß die gerade Länge eines nicht ausgerichteten Polystyrolmoleküls mit einer Molekularmasse gleich der durchschnittlichen Molekularmasse des Polyurethans 100 bis 1500 Å usw. beträgt. Der Längenbereich von 100 bis 1000 Å entspricht einem Molekularmassenbereich von etwa 22.295 bis etwa 2.229.500.

Diese Patentschrift lehrt, daß das Polyurethan, um ein wirksamer Zähmacher zu sein, beim Härteten von Polyester/Styrol/Urethan-Massen aus der Phase ausfallen muß (es muß jedoch beim Härteten von Vinylester/Styrolurethanmassen nicht aus der Phase ausfallen).

Demnach geht die Lehre dieser Patentschrift von der Verwendung von oligomeren Urethanen zur Zähmung von entweder Polyesterharzen oder Vinylesterharzen weg. Ebenso geht sie an der Lehre vorbei, Polyesterharze mit Urethanen, die nicht aus der Phase beim Härteten ausfallen, zäh zu machen.

Der im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung verwendete Ausdruck "Polycycloalkenyl" bezeichnet einen polycyclischen Kohlenwasserstoffrest enthaltend eine reaktive, cycloolefinische Doppelbindung; beispielsweise kann ein Rest, abgeleitet vom Dimer von Cyclopentadien als ein "Tricyclodeceny"l-Rest und ein Norbornenylrest als ein "Dicycloheptenyl"-Rest bezeichnet werden.

Der im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung verwendete Ausdruck "Urethanoligomer" (oder "oligomeres Urethan") bezeichnet polymere Moleküle aufgebaut aus "Polyglycol"- und "Urethan"-Einheiten (wie in der Folge deutlicher definiert wird) mit durchschnittlichen Molekularmassen von weniger als 22.000, vorzugsweise von weniger als 9.400.

Der Zweckmäßigkeit halber werden mit dem Ausdruck "Alkyd" im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung sowohl Polyester als auch Polyesteramide an sich bezeichnet, wogegen der Ausdruck "Alkydharz" für Gemische von Alkyden und Vinylmonomeren (wie beispielsweise Styrol) verwendet wird.

Das Symbol =NH steht für die Gruppen -NH₂ oder -NHR (R wird später definiert) oder für zweiwertige NH-Gruppen, worin der N ein Teil eines heterocyclischen Ringes ist.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Verbesserung der Duktilität, der prozentuellen Dehnung, der Schlagfestigkeit und der Zugfestigkeit von ungesättigten Polyestern und Polyesteramiden mit endständigen Polycycloalkenylgruppen und die weitgehende Beibehaltung der anderen Eigenschaften davon, d. h., um sie "biegsamer" zu machen, ohne sie anderweitig nachteilig zu beeinflussen.

Diese Verbesserung wird in direkter und einfacher Weise erreicht, wie beispielsweise durch Vermischen des Polyesteralkyds mit den oligomeren Urethanen mit endständigen Vinylgruppen, welche Urethane bei der Härtung des Gemisches nicht aus der Phase ausfallen.

Erfindungsgemäß werden gewisse bekannte, einfache herstellbare Arten von Urethanoligomeren als die zuletzt genannten Biegungsvermittler eingesetzt.

Durch die Erfindung werden biegsame gehärtete Massen aus Polyestern oder Polyesteramiden mit endständigen Polycycloalkenylgruppen mit Vinylmonomeren, wie beispielsweise Styrol und verschiedene Acrylatmonomeren, geschaffen.

Der im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung verwendete Ausdruck "Masse" bezieht sich auf Gemische der Polyester oder Polyesteramide und Oligomeren, welche gegebenenfalls Vinylmonomere enthalten. Das erfundungsgemäße Verfahren besteht allgemein darin, daß man die vorgenannten Komponenten der Massen miteinander vermischt.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine härtbare, biegsam gemachte Polyestermasse, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im Gemisch aus:

a) einem ungesättigten Polyester- und/oder Polyesteramidalkyd mit wenigstens einer Polycycloalkenylendgruppe, enthaltend gegebenenfalls eine biegsam machende, von einem Polyglykol abgeleitete

Gruppe, und

b) einem biegsam machenden, aus Polyglykol- und Urethaneinheiten aufgebauten Urethanoligomer mit (1) zwei oder mehreren Endgruppen, von denen wenigstens eine vinylaktiv ist, und (2) mit einem Massenmittel der Molekularmasse von weniger als 22.000, besteht, wobei die Massenteile des Oligomers pro 100 Teile des genannten Alkyds derart gewählt sind, daß das Oligomer nicht aus der Phase ausfällt, wenn die Masse gehärtet wird und in einem Bereich von 1 bis 60, wenn das Alkyd die biegsam machende Gruppe enthält, jedoch unter 20 liegt, wenn die letztgenannte Gruppe nicht im Alkyd eingeschlossen ist.

5 Mit Dicyclopentadien modifizierte ungesättigte Polyester sind eine relativ neue Klasse von Polyester, welche, wie Alkydharze, eine verbesserte Wirtschaftlichkeit und viele äußerst nützliche Eigenschaften besitzen, wie niedrige Schrumpfung beim Härteten und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit gegen wässrige Medien.

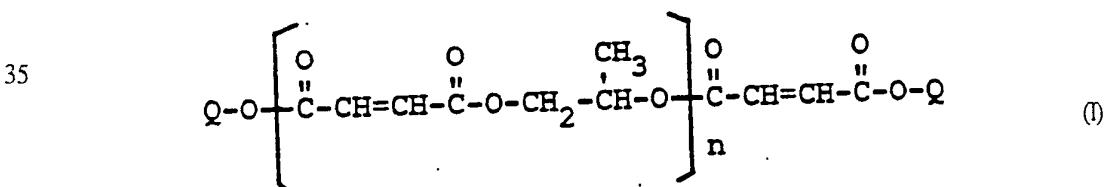
10 Die neue Klasse von Polyesteralkyden, repräsentiert durch die ungesättigten Polyesteramide der vorgenannten Literaturstellen, weisen (wie die Alkydharze) nicht nur die vorteilhaften Eigenschaften der bekannten, mit Dicyclopentadien modifizierten Polyester auf, sondern besitzen auch eine verbesserte Reaktionsfähigkeit, eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, ausgezeichnete elektrische Isolationseigenschaften 15 und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen thermische Alterung.

15 Beide vorgenannte Klassen von Alkydharzen tendieren ihrer Eigenschaft nach zu einer niedrigen Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit, prozentuellen Dehnung, Duktilität und, in einem geringeren Ausmaß, zu einer geringen Biegefestsigkeit. Es wird jedoch nur eine geringfügige Verbesserung erzielt, wenn man die bekannte Maßnahme der Verwendung gemischter Glykole oder Glykoläther bei der Bildung der durch Dicyclopentadien (oder Cyclopentadien) modifizierten Polyester oder Polyesteramide anwendet. Es wurde jedoch gefunden, daß Gemische der letztgenannten Harztypen mit Urethanoligomeren mit endständigen Vinylgruppen ("vinylaktive Weichmacher" oder VRP) zu gehärteten Massen führen, die bedeutend verbesserte mechanische Eigenschaften besitzen.

25 Ungesättigte Polyester und Polyesteramide mit endständigen Polycycloalkenylgruppen

Repräsentative Beispiele einer Art von erfindungsgemäß verwendbarer Polyesterkomponente sind die, welche (vorwiegend) von Maleinsäure und Propylenglykol abgeleitet sind. Sie können durch die gedachte oder statistische Struktur

30

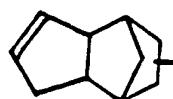


40

45 veranschaulicht werden, worin Q wenigstens in einem der beiden Fälle ein Polycycloalkenylrest, wie beispielsweise ein Tricyclodeceny- oder Bicycloheptenylrest ist, wie

50

55



(a)

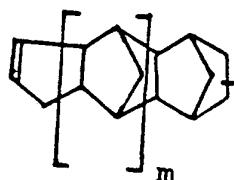
oder



(b)

oder beispielsweise ein Rest der Formel

5



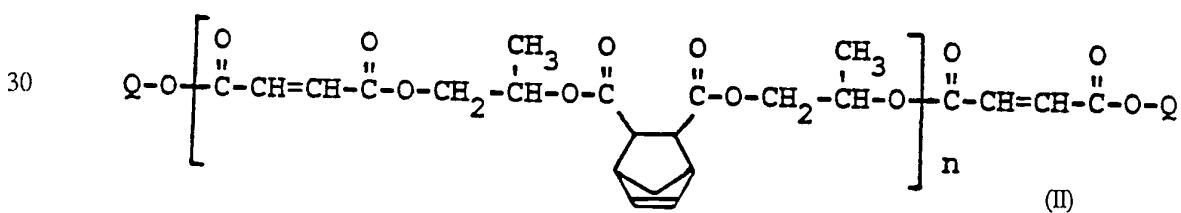
10

(c)

15 ist, wobei, wenn das zweite Q keinen Polycycloalkenylrest bedeutet, es für -OH, =NH oder -COOH stehen kann. Vorzugsweise ist Q in beiden Fällen eine Polycycloalkenylgruppe in wenigstens einem größeren Anteil der Alkydmoleküle und sind m und n ganze Zahlen von 1 bis 10 bzw. 1 bis 100.

20 Beispiele anderer Arten von erfundungsgemäß in Betracht gezogener Polyesterkomponente sind die, welche teilweise von Maleinsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure und Propylenglycol abgeleitet sind. Die Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppen können durch teilweisen Ersatz von Maleinsäure mit diesen oder durch Erzeugung in situ durch eine Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (abgeleitet von Dicyclopentadien) und Maleinsäureanhydrid eingebracht werden. Diese Alkyde können durch die gedachte oder statistische Struktur

25

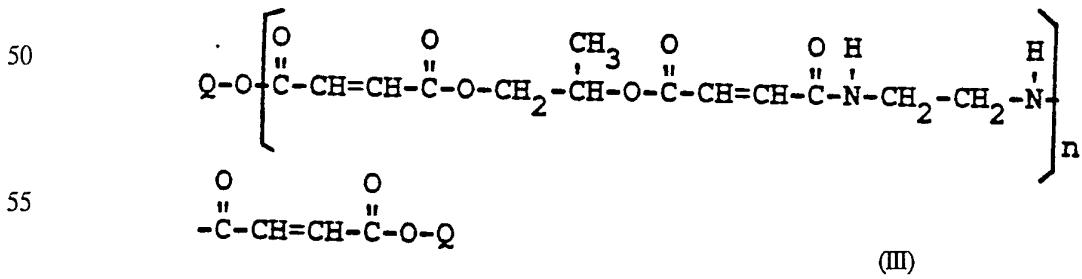


35

40 veranschaulicht werden, worin Q, m und n die in Struktur I angegebenen Bedeutungen besitzen. Auch hier ist Q in beiden Fällen vorzugsweise eine Polycycloalkenylgruppe in wenigstens einem vorwiegenden Anteil der Alkydmoleküle.

45 Beispiele einer Art von erfundungsgemäß verwendbarer Polyesteramidkomponente sind die, welche von Maleinsäure, Propylenglycol und Äthylendiamin ableitbar sind. Diese können durch die ideelle oder statistische Struktur

50



60

veranschaulicht werden, worin Q, m und n die in Struktur I angegebenen Bedeutungen besitzen. Auch hier ist Q in beiden Fällen vorzugsweise eine Polycycloalkenylgruppe in wenigstens einem vorwiegenden Anteil der Alkydmoleküle.

In jeder der oben angegebenen Arten von Strukturen (I, II und III) müssen die Polycycloalkenylreste in einem gegebenen Molekül oder in verschiedenen Molekülen nicht dieselben sein. Wenn beispielsweise Dicyclopentadien verwendet wird, um einen Polyester zu modifizieren, kann es durch Adduktion einer Doppelbindung mit einer alkoholischen oder carboxylichen -OH-Gruppe (vorzugsweise mit Letzterer) unter Bildung einer Endgruppe der Formel (a) reagieren; sie kann sich jedoch auch unter Bildung von monomerem Cyclopentadien "spalten", welches seinerseits Diels-Alder-Addukte mit dienophilen Kohlenstoff- zu Kohlenstoff-Doppelbindungen, wie sie in Maleinsäureanhydrid-, Maleinsäure- und Polycycloalkenylendgruppen zugegen sind, bilden kann. Der Abbruch mit der obgenannten Gruppe der Type (b) kann aus der in situ-Bildung von Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid resultieren. Endgruppen der Type (c) können sich durch nachfolgende Additionen von Cyclopentadien an Gruppen der Type (a) bilden.

Obgleich Dicyclopentadien (als ein handelsübliches "DCPD-Konzentrat") das wirtschaftliche Modifizierungsmittel ist, ist die Inkorporation von endständigen Polycycloalkenylresten anderer Art als die der vorstehenden Arten von Gruppen (a), (b) und (c) nicht ausgeschlossen. Tatsächlich können solche andere Gruppen von anderen DCPD-Konzentraten als DCPD selbst abgeleitet werden, wie beispielsweise von einem Cyclopentadiencodimer, einem Isoprendimer und den Cyclopentadien (Pentacycloalkadiene, die unter Bildung eines Pentacycloalkenylrestes reagieren) abgeleitet sein.

Andere Beispiele von Vorprodukten von Polycycloalkenylresten sind Diels-Alder-Addukte von (1) Butadien, Isopren oder cis- oder Transbiperylen mit Dicyclopentadien, (2) Butadien, Isopren, ein Piperylen oder Cyclopentadien mit Bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-dien und (3) Cyclohexadien-1,3 mit Butadien, Isopren, einem Piperylen, Cyclopentadien oder mit sich selbst.

Die mit Toluolsulfonsäure katalysierte Addition von -COOH-Gruppen des vorgenannten Bicycloheptadiens unter Bildung von Estern ist bekannt. Die Produkte bestehen vorwiegend aus gesättigten Estern mit einer Nortricyclenstruktur, sie können jedoch auch wesentliche Anteile des Bicycloheptenylesters aufweisen. Die Reaktion einer Carboxylendgruppe in einem Polyesteresteil mit einer der Doppelbindungen im Bicycloheptadien sollte sodann in der Bildung eines wesentlichen Anteiles an Bicycloheptenylenden führen.

Demnach können die Di- bis Declacycloalkenylendgruppen in die Polyester- oder Polyesteramidkomponente der vorliegenden Erfindung unter Verwendung verschiedener bekannter Arten von alicyclischen Diolefinen eingeführt werden. Polycycloalkadiene mit mehr als fünf (verschmolzenen) Ringen können verwendet werden, sie sind jedoch eindeutig als weniger wünschenswert zu betrachten.

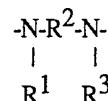
Eine Alternativmethode der Inkorporation von Dicyclopentadien- oder Norbornenteilen ist die Veresterung einer Polyester/Amidkette mit endständigen alkoholischen Hydroxylgruppen mit einer Dicyclopentadienacrylsäure, 5-Norbornen-2-acrylsäure oder dem Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien mit Acrylsäure. Gemäß einer weiteren Methode kann die Norbornengruppe durch Reaktion eines Polyestersteiles mit endständiger Carboxylgruppe mit 5-Norbornen-2-ol oder Dicyclopentadienmonoalkohol inkorporiert werden.

Die Polyester mit endständiger Polycycloalkenylgruppe, die für die Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind die, welche von cyclischen Diolefinen, difunktionellen Carbonsäuren und Polyolen abgeleitet werden können und enthalten wenigstens eine Polycycloalkenylendgruppe und eine andere Endgruppe, die -OH, =NH, -COOH oder eine Polycycloalkenylgruppe ist; die genannte Säure besteht wenigstens teilweise aus einer α,β -ungesättigten Disäure und jeder Rest besteht aus gesättigter aliphatischer Säure oder Säuren, aromatischer Säure oder Säuren oder Gemischen hievon, wobei das Polyol der später definierten Formel HO-R⁴-OH entspricht.

Die zuletzt genannten Polyester können allgemein nach dem in den US-PS 4.189.548; 4.167.542 und 4.148.765 geoffneten Methoden zur Herstellung von mit dicyclopentadienmodifizierten Polyestern erzeugt werden. Die letztgenannten Methoden können entsprechend den vorstehend angedeuteten Wegen der Einführung anderer Polycycloalkenylgruppen als die, welche direkt von Dicyclopentadien (oder Cyclopentadien) ableitbar sind, modifiziert werden.

Die Polyesteramide mit endständiger Polycycloalkenylgruppen, die in vorliegender Erfindung angewendet werden, sind die mit einer zentralen Esteramidkette bestehend aus

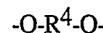
(a) Diaminogruppen der Formel



worin R¹ und R³ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Reste ausgewählt sind oder R¹ und R³ zusammen einen aliphatischen Ring bilden und R² ein zweiwertiger organischer Rest ausgewählt aus der Gruppe Alkylen, oxy-gebundenes Alkylen, oxy-gebundenes Arylen, alkylen-amino-gebundenes Alkylen, alkylen-amino-gebundenes Cycloalkylen, Cycloalkylen,

Polycycloalkylen, Arylen, Alkylarylen, Bis(alkyl)cycloalkylen und Bis(alkyl)polycycloalkylen ist,

(b) Dioxygruppen der Formel



5

worin R^4 ein zweiwertiger organischer Rest ausgewählt aus der Gruppe, Alkylen, oxy-gebundenes Alkylen, oxy-gebundenes Arylen, Cycloalkylen, Polycycloalkylen, Bis(alkyl)cycloalkylen, Bis(alkyl)-polycycloalkylen und Arylen und Mono- bis Trihydroxyalkylen ist;
und

10

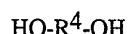
(c) Diacylresten bifunktioneller Carbonsäuren, wobei wenigstens ein Teil der genannten Säuren aus α,β -ungesättigten Säuren besteht und jeder Rest aus gesättigten aliphatischen Säuren, aromatischen Säuren oder Gemischen hievon gebildet ist.

15

Typische Diamine der vorgenannten Polyesteramide sind Äthylendiamin, Propylendiamin, Hexan-1,6-Diamin, Piperazin, 4,4'-Methylenbis-(cyclohexylamin), 2,2'-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 4,4'-Diaminodiphenyläther, Bis(aminomethyl)norbonan, Toluoldiamin, Bis(aminomethyl)dicyclopentadien und Homopiperazin. Typische Polyamine sind Aminoäthylpiperazin und Diäthylentriamin.

Die Polyolkomponente der Polyester oder Polyesteramide ist aus der Klasse der Formel

20



worin R^4 die oben angegebene Bedeutung besitzt, ausgewählt. Gemische von zwei oder mehreren solchen Polyolen können verwendet werden.

25

Beispiele solcher Polyole sind Äthylenglycol, Propylenglycol, Diäthylenglycol, Dipropylenglycol, Dicyclopentadienmethanol, Bis(hydroxymethyl)-norbornan, Methylcyclohexanmethanol, Bis(hydroxypropyl)bisphenol A und andere hydroxyalkylierte Bisphenole, Pentaerythritol, Sorbitol und Glycerin.

30

Wenn ein Polyesteramid verwendet werden soll, so kann das Verhältnis von Diamin zu Polyol innerhalb weiter Grenzen variieren. Das letztgenannte Verhältnis steht in einer deutlichen Beziehung zur Löslichkeit des modifizierten Polyesteramids in reaktionsfähigen Verdünnungsmitteln, wie Styrol, die allgemein mit Polyesteramiden für viele Verwendungszwecke angewendet werden. Als allgemeine Regel kann gelten, daß die Mole an Diamin nicht etwa 1/3 der kombinierten Mole des Polyols und Diamins überschreiten sollen. Die Struktur und die Größe des Diaminmoleküls bestimmt in einem großen Ausmaß die Maximalmenge an Diamin, die verwendet werden kann.

35

Die ungesättigte Polycarbonsäurekomponente des Polyesters oder Polyesteramids besteht vorzugsweise zum Großteil aus einer α,β -ungesättigten Säure, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder Gemischen hievon. Die letztgenannten Säuren sind leicht verfügbar, haben eine gute Reaktivität mit Polyol und/oder Diamin und ergeben Produkte mit guten Eigenschaften.

40

Ein Teil der α,β -ungesättigten Säure kann weiters durch eine gesättigte oder aromatische Polycarbonsäure ersetzt sein, um das Vernetzungspotential und die physikalischen Eigenschaften der modifizierten Polyester oder Polyesteramide zu variieren. Beispiele solcher Säuren sind aliphatische Säuren, wie Adipinsäure, und die aromatischen Säuren, wie Isophthalsäure. Der Ersatz eines Teiles der α,β -ungesättigten Säure mit solchen Säuren wird in der Polyesteretechnik allgemein angewendet. Die geeignete Wahl der Säure und des Anteiles derselben zwecks Erzielung des gewünschten Zweckes ist dem Fachmann bekannt und kann im Zuge einfacher Vorexperimente optimiert werden.

45

Wenn Endomethylentetrahydrophthalsäure oder das Anhydrid hievon verwendet wird, so kann sie bzw. es getrennt oder in situ nach bekannten Methoden hergestellt werden. Weiters kann diese Komponente zur Gänze oder teilweise aus dem entsprechenden Methylendomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid bestehen.

50

Die modifizierten Polyesteramide können nach verschiedenen Techniken hergestellt werden. Gemäß einer der am meisten zu bevorzugenden Methoden, in der Folge als "Hydrolysemethode" bezeichnet, wird ein α,β -ungesättigtes Polycarbonsäureanhydrid und/oder eine entsprechende Säure teilweise mit weniger als dem stöchiometrischen Äquivalent an Wasser hydrolysiert und mit weniger als oder gleich dem stöchiometrischen Äquivalent des Dicyclopentadienderivats umgesetzt, um ein Produkt zu erhalten, welches das veresterte Derivat, etwas (vorzugsweise kein) nicht umgesetztes Derivat und die nicht umgesetzte Säure und das Anhydrid enthält. Die Reaktion wird zweckmäßig stufenweise durchgeführt, wobei die Reaktanten in Anteilen zugesetzt werden, um auf diese Weise die exotherme Wärmetönung zu kontrollieren. Das resultierende Reaktionsgemisch wird sodann mit dem Polyol und dem Diamin unter Bildung des gewünschten modifizierten Polyesteramids umgesetzt.

55

Bei einer typischen Arbeitsweise werden geschmolzenes Maleinsäureanhydrid und eine Fraktion des stöchiometrischen Äquivalents an Wasser auf einer erhöhten Temperatur von 60° bis 130 °C gehalten. Der anfängliche Äquivalentbruchteil an Dicyclopentadien (DCPD) wird sodann hinzugefügt und reagieren gelassen. Ein zweiter Äquivalentbruchteil an Wasser und DCPD wird zugesetzt und ebenfalls reagieren gelassen. Weitere Äquivalentbruchteile an DCPD werden hinzugefügt, wobei jeder reagieren gelassen wird, bevor der nächste Zusatz

des nächsten Anteiles erfolgt, bis die gewünschte Menge an DCPD hinzugefügt wurde. Die Anzahl an Äquivalentbruchteilen kann erhöht und dementsprechend die Größe des Zusatzanteiles vermindert werden, um jede gewünschte Anzahl an Zusatzanteilen zu erhalten. Gewünschtenfalls kann die Zugabe des DCPD kontinuierlich erfolgen. Gegebenenfalls können die relativen Größen der aufeinanderfolgenden Zusatzanteile oder die Geschwindigkeit des kontinuierlichen Zusatzes variiert.

Das Gemisch aus verestertem DCPD, nicht umgesetzter α,β -ungesättigter Polycarbonsäure und/oder des Anhydrids wird zum Polyol und Diamin hinzugefügt. Der Zusatz kann absatzweise erfolgen, wobei das ganze Polyol und Diamin in einer Stufe zugesetzt werden können. Alternativ kann der Zusatz ein anteilsweiser Zusatz sein, wobei das ganze Polyol und ein Äquivalentbruchteil des Diamins am Anfang zugesetzt und reagieren gelassen werden, wonach der Zusatz weiterer Anteile an Diamin erfolgt. In allen Fällen wird Wasser kontinuierlich während der Veresterungs-Amidierungsstufe entfernt. Der Zeitplan der verbleibenden Diaminzusätze kann leicht durch die Menge an entferntem Wasser, durch die Säurezahl und/oder durch die Viskosität bestimmt werden. Eine zweckmäßige und praktische Anleitung ist die, einen Diaminanteil hinzuzufügen, wenn etwa ein Viertel bis eine Hälfte des aus der Reaktion zu erwartenden Wassers aufgenommen wurde. Der anteilsweise Diaminzusatz unterstützt die Kontrolle der exothermen Wärmetönung der Reaktion, wenn gewisse Diamine verwendet werden.

Nach Beendigung des Zusatzes des Polyols und Diamins kann die Reaktion bis zu einer maximalen Ausbeute getrieben werden, indem man die Temperatur aufrecht erhält oder erhöht, vorzugsweise von 160 bis 205 °C, bis die gewünschte Säurezahl erreicht wurde. Typische Säurezahlen liegen bei 15 bis 35, obgleich auch etwas höhere oder niedrigere Säurezahlen toleriert werden können und in einigen Fällen für gewisse Anwendungszwecke wünschenswert sind.

In einer gleichfalls bevorzugten Methode, in der Folge als "Vorhydrolysemethode", bezeichnet, wird ein α,β -ungesättigtes Polycarbonsäureanhydrid im wesentlichen vollständig mit einem stöchiometrischen oder größeren Anteil an Wasser hydrolysiert und mit weniger als oder gleich dem stöchiometrischen Äquivalent des Dicyclopentadienderivats unter Bildung eines Produktes umgesetzt, welches das veresterte Dicyclopentadienderivat, das nicht umgesetzte Derivat (falls vorhanden) und die nichtveresterte Säure enthält. Diese Reaktion kann zweckmäßig stufenweise durchgeführt werden, wobei die Reaktanten stufenweise zugesetzt werden, um auf diese Weise die exotherme Wärmetönung der Reaktion zu kontrollieren. Das Produktgemisch wird sodann mit dem Toluol und dem Diamin wie oben beschrieben umgesetzt, wobei man das gewünschte modifizierte Polyesteramid erhält.

Gemäß einer typischen Arbeitsweise werden das geschmolzene Maleinsäureanhydrid und das stöchiometrische Äquivalent oder eine größere Menge an Wasser auf einer erhöhten Temperatur von 60 bis 130 °C gehalten. Die Temperatur wird sodann auf 120 bis 125 °C stabilisiert und ein erster Äquivalentbruchteil an DCPD zugesetzt und sodann reagieren gelassen. Ein zweiter Äquivalentbruchteil an DCPD wird sodann hinzugefügt und ebenfalls reagieren gelassen. Weitere Äquivalentbruchteile an DCPD werden sodann zugesetzt und jedesmal reagieren gelassen, bevor der nachfolgende Zusatz des nächsten Anteils erfolgt, bis die gewünschte Menge an DCPD zum Produktgemisch hinzugefügt wurde.

Das Polyol und das Diamin werden zum Gemisch des veresterten DCPD und der Säure wie in der oben beschriebenen Hydrolysemethode hinzugefügt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Methode, in der Folge als "Direktmethode" bezeichnet, werden Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure und die gewünschte Menge an DCPD bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid umgesetzt. Nach dem Abkühlen werden das Reaktionsgemisch und das nicht umgesetzte Maleinsäureanhydrid mit einer Menge von weniger, gleich oder größer als ein stöchiometrisches Äquivalent an Wasser hydrolysiert und mit weiterem Dicyclopentadienderivat unter Bildung eines Produktes umgesetzt, das ein verestertes DCPD-Derivat und unveresterte Säuren und/oder Anhydride enthält. Diese Reaktion kann zweckmäßig in Stufen durchgeführt werden, wobei die Reaktanten stufenweise zugesetzt werden, um dadurch die exotherme Wärmetönung der Reaktion zu kontrollieren. Das Produktgemisch wird sodann mit dem Polyol und dem Diamin wie oben beschrieben umgesetzt, wobei man das gewünschte modifizierte Polyesteramid erhält.

Gemäß einer typischen Arbeitsweise werden geschmolzenes Maleinsäureanhydrid und die gewünschte Menge an DCPD auf einer erhöhten Temperatur von 130 bis 170 °C gehalten, um Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid zu bilden. Die Temperatur wird sodann auf 60 bis 130 °C stabilisieren gelassen und ein Äquivalentbruchteil an Wasser hinzugefügt. Ein Äquivalentbruchteil an DCPD wird zugesetzt, und reagieren gelassen. Ein zweiter Äquivalentbruchteil Wasser und DCPD wird hinzugefügt und ebenfalls reagieren gelassen. Weitere Äquivalentbruchteile an DCPD werden jeweils hinzugefügt und reagieren gelassen, bevor der folgende Zusatz des nächsten Anteiles erfolgt, bis die gewünschte Menge an DCPD hinzugefügt wurde.

Das Polyol und das Diamin werden zum Gemisch von verestertem DCPD und Säuren und/oder Anhydriden wie bei der oben genannten Hydrolysemethode beschrieben hinzugefügt.

Wenn ein Dicyclopentadienkonzentrat enthaltend Piperylen und/oder Isoprenecodimere von Cyclopentadien verwendet wird, führt die Dedimerisation der genannten Codimere gefolgt von der Reaktion von Piperylen und/oder Isopren mit Maleinsäureanhydrid und/oder Säure zur Bildung von Methyltetrahydrophthalsäureanhydriden und/oder -säuren. Die Methyltetrahydrophthalylgruppen werden in die Esteramidketten in der gleichen Weise wie

die Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppen inkorporiert. Wenn Methylidycyclopentadien verwendet wird, so bildet sich Methylcyclopentadien, was in der Bildung von Diels-Alder-Addukten hievon resultiert.

Gemäß einer weiteren Abänderung entweder der Hydrolysemethode, der Vorhydrolysemethode oder der Direktmethode kann ein Polyol mit einem Gehalt von drei oder mehreren Hydroxylgruppen, wie z. B. Pentaerythritol getrennt zur Reaktion, nachdem die Polyesteramidation im wesentlichen beendet ist, hinzugefügt werden. Dies dient zur raschen Erhöhung der Molekularmasse und der Viskosität durch Vernetzung der Esteramidketten. Bei dieser Ausführungsform werden modifizierte physikalische Eigenschaften erhalten.

Für den Fachmann sind viele andere Alternativmethoden offensichtlich. Beispielsweise kann geschmolzenes Maleinsäureanhydrid zu einem Gemisch von DCPD und Wasser, die in einem Reaktor gehalten werden, hinzugefügt werden. Das Polyol und das Diamin können sodann wie vorher zum Gemisch aus verestertem DCPD und Säuren und/oder Anhydriden hinzugefügt werden. Schließlich können, obgleich dies weniger bevorzugt ist, DCPD, Maleinsäureanhydrid, Wasser, Glycol und keines, das Ganze oder ein Teil des Diamins gleichzeitig umgesetzt werden.

15 Vinylreaktive Weichmacherkonstitution

Die VRP-Komponente der erfindungsgemäßen Masse ist ein einen Polyglycolteil enthaltendes Urethanoligomer mit Endgruppen, von denen wenigstens eine vinylaktiv ist (d. h., sie enthält eine polymerisierbare Kohlenstoff zu Kohlenstoff-Doppelbindung).

20 Die Oligomeren dieser Art, die in den vorgenannten Patentschriften '745 und '653 (als "Monomere") geoffenbart sind, eignen sich für die Durchführung der vorliegenden Erfindung. Ähnliche Oligomere, bei denen die Endgruppen als durch hydroxyalkylacrylatinitiierte Polyglycole und nicht als Hydroxyalkylacrylate an sich inkorporiert sind, sind als VRP-Komponente nicht nur geeignet, sondern bevorzugt.

25 Weitere geeignete VRP sind Bis(N-vinylcarbamate), gebildet durch Umsetzung eines ungesättigten Isocyanats mit einem Polyglycol. Geeignete solche Isocyanate sind Vinylisocyanat und Isopropylisocyanat, wie sie in der US-PS 3.598.866, siehe Beispiel 8, geoffenbart sind. In gleicher Weise können als VRP-Komponente Polyaddukte von Isocyanatoäthylmethacrylat, Allylisocyanat, Allylisothiocyanat oder Allylglycidyläther mit Polyglycolen verwendet werden.

30 Die VRP-Komponente der erfindungsgemäßen Massen können alternativ von der neuen, in der am 4. Dezember 1984 veröffentlichten US-PS 4.486.582 beschriebenen Art sein. Diese Art von VRP wird durch Umsetzung eines Vinyl- oder acryloxy-substituierten Phenols oder phenolinitiierten Polyols mit wenigstens einer der endständigen Isocyanat- (oder Isothiocyanat-)gruppen in einem Urethanoligomer, gebildet durch Umsetzung eines Überschusses eines bi-funktionellen Isocyanats (oder Thiocyanats) mit einem Polyol, erhalten. Das für diesen Zweck bevorzugte vinylsubstituierte Phenol ist Phenol selbst, substituiert durch eine Isopropenylgruppe. Es sind jedoch auch andere Phenole, wie Kresole, ringsubstituiert mit Äthenyl-, Allyl- oder Isopropenylgruppen, geeignet, und der Polyolanteil des Moleküls kann durch eine NH₂-Gruppe abgeschlossen sein.

35 Die im allgemeinen am meisten geeigneten und billigsten derzeit bekannten VRP sind Produkte von (1) einem Diisocyanat, (2) einem Hydroxy- oder Aminoalkylacrylat und (3) einem Polyglycol oder einem aminoverkappten Polyglycol. Bei diesen VRP kann der Alkylteil des Hydroxy- oder Aminoalkylacrylats durch eines oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein; d. h., das hydroxy-substituierte Acrylat kann ein Monoacrylat von Diäthylen- oder Tripropylenglycol sein. Auch N-Methylolacrylamid kann anstelle von Hydroxyalkylacrylat als Quelle für die Vinylendgruppen in solchen VRP verwendet werden.

40 In jeder der verschiedenen vorgenannten Arten ungesättigter Addukte ist der Polyglycolteil vorzugsweise von einem Diol abgeleitet (durch Basen katalysierte Reaktion mit einem Alkylenoxid), vorzugsweise jedoch basiert es auf (ist es initiiert mit) einem Triol, wie z. B. Glycerin oder Triäthanamin, einem Aminoalkohol oder einem polyfunktionellen Amin. Da Isocyanate mit -NH sowie mit -OH (oder -SH) Gruppen reagieren, kann die Polyglycoleinheit oder die Polyglycoleinheiten aminoverkappt sein und/oder kann die -OH-Funktion in einem Endgruppenvorprodukt, wie beispielsweise 2-Hydroxypropylmethacrylat, durch eine -NH₂-Funktion ersetzt sein.

45 Eine besonders bevorzugte Art von VRP für die Verwendung mit Alkyden, welche einen biegsam machenden Teil in ihrer Struktur enthält, ist eine solche, in welcher die Polyglycolkomponente von einem Triol, wie beispielsweise Glycerin, und einem Alkylenoxid, wie beispielsweise Propylenoxid, abgeleitet ist. Ziemlich dramatische Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Polyolkomponente des VRP und der biegsam machende Teil im Alkyd gleich sind. Es wird auf das Beispiel 10 der vorliegenden Erfindung verwiesen, wo propoxyliertes Glycerin sowohl im Alkyd als auch im VRP inkorporiert war.

50 Vorzugsweise besitzt das VRP wenigstens zwei vinylaktive Endgruppen. Dies ist jedoch nicht unbedingt erforderlich; VRP mit nur einer vinylaktiven Endgruppe sind für die Durchführung der vorliegenden Erfindung ebenfalls als geeignet zu betrachten. Andererseits ist eine Gesamtanzahl von drei "endständigen" Vinylgruppen (resultierend aus der Verwendung eines Polyglycols auf Triolbasis) vorteilhaft.

55 Alle Verzweigungen der VRP-Komponente liegen natürlich im Bereich der Forderung, daß die VRP-Komponente die erforderliche Kompatibilität mit den anderen Komponenten (der Polyester- oder Polyester-Vinylmonomerkomponenten) der erfindungsgemäßen gehärteten Masse aufweist. Dies kann für jeden beliebigen VRP-Kandidaten ohne übermäßigen Experimentaufwand in einer für den Fachmann bekannten Weise getestet

werden.

Für die erfindungsgemäßen Zwecke haben die verwendeten Urethanoligomere durchschnittliche Molekularmassen-Kettenlängen, berechnet als Polystyrol, von weniger als 100 Å, vorzugsweise von weniger als 65 Å. Die letzteren Werte entsprechen durchschnittlichen Molekularmassen von weniger als 22.000 bzw. 5 vorzugsweise weniger als 9.400. Eine besonders bevorzugte Klasse von Oligomeren sind die, deren durchschnittliche Molekulargewichte unter 8.000 liegen.

Am meisten bevorzugt unter den letzteren sind die Oligomere, welche aus einem Molanteil von einem Polyglycol mit einer Molekularmasse von etwa 2.000, etwa 1,7 bis 2 Molanteilen eines monomeren Diisocyanats und etwa 2 Molanteilen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats in einer oder in zwei Reaktionsfolgen hergestellt wurden. D. h., daß das Glycol und das Isocyanat miteinander vor der Einführung des 10 Acrylats umgesetzt werden, oder daß man das Acrylat und das Isocyanat zuerst miteinander umsetzt und sodann das Glycol einführt (wobei die Molekularmasse des gebildeten Oligomers auf einem Minimum gehalten wird). Es wurde gefunden, daß ein typisches Urethanoligomer, erhalten durch Vorreaktion von 2,4 Molen Toluoldiisocyanat mit 1,2 Molen Polypropylenglycol (Molmasse 2.000) und nachfolgende Umsetzung in 2,4 Molen 15 Hydroxyäthylacrylat (2/2/1-Verhältnis) eine durchschnittliche Molekularmasse von 7.681 hatte. Wenn 0,8 Mol desselben Isocyanats mit 0,8 Mol desselben Acrylats vorreagiert und sodann 0,4 Mole desselben Glycols einreagiert wurden, hatte das erhaltene Oligomer eine durchschnittliche Molekularmasse von 5.132.

Eine Art von VRP, die zur Verwendung mit intern biegsam gemachten Alkyden als besonders geeignet 20 gefunden wurde, ist eine solche, in welcher das Polyglycol ein hydroxyalkyliertes Triol, wie beispielsweise propoxiliertes Glycerin, ist. Solche Polyglycole haben wesentlich höhere Molekularmassen, die aus ihnen nach den hier beschriebenen Methoden hergestellten VRP haben jedoch Molekularmassen, die unterhalb 22.000 liegen.

Verfahren zur Herstellung von vinylreaktiven Weichmachern (VRP)

Die in den US-PS 3.297.745 und 4.360.653 geoffneten Urethanoligomeren mit endständigen 25 Vinylgruppen sind allgemein zur Verwendung als VRP gemäß vorliegender Erfindung geeignet und können nach den verschiedenen, in diesen Patentschriften beschriebenen Methoden hergestellt werden.

Die letztgenannten Methoden sind auch allgemein für die Herstellung von VRP geeignet, in welchen die endständige Ünsättigung von einem hydroxyacrylat-initiierten Polyol oder einem phenol-initiierten Polyol, wobei der Phenolring mit einer Alkenylgruppe substituiert ist, abgeleitet ist. (Siehe Beispiel J in vorliegender 30 Beschreibung).

Die Herstellung von VRP durch Umsetzung eines ungesättigten Isocyanats, wie beispielsweise Isopropenylisocyanat, Allylisothiocyanat und Isocyanatäthylmethacrylat, mit einem Polyglycol ist hier beispielsweise beschrieben und erfordert keine weitere, für den Polyurethancemiker unvertraute Maßnahmen.

Bei der Herstellung von VRP durch Kondensation eines Hydroxy- oder Aminoalkylacrylats, eines 35 Diisocyanats und eines Polyglycols, unabhängig davon, ob das Isocyanat zuerst mit dem Acrylat oder mit dem Polyglycol umgesetzt wird, ist nicht kritisch. In beiden Fällen jedoch muß das Verhältnis der Reaktanten bei der anfänglichen Kondensation kontrolliert werden, um die Gegenwart der erforderlichen, nicht umgesetzten Isocyanatendgruppen im Zwischenprodukt zu gewährleisten.

Wie bereits früher erwähnt wurde, beeinflußt die Reaktionsfolge die Viskosität (durchschnittliche 40 Molekularmasse) des VRP und kann zur Steuerung derselben benutzt werden. Wenn das Isocyanat zuerst mit dem Hydroxyacrylat umgesetzt wird, so ist die Viskosität des Endproduktes niedriger als dann, wenn das Isocyanat zuerst mit dem Polyol umgesetzt worden wäre.

Verhältnis von VRP zu Polymer

Das Massenverhältnis von VRP zu Polyester oder Polyesteramid in den erfindungsgemäßen Massen kann in 45 einem Bereich von 1/100 bis 3/5 liegen, d. h. von 1 bis 60 Teilen VRP pro 100 Teile des Alkyds, oder 1-60 "phr". Ausgenommen in dem Fall, wenn das Alkyd einen biegsam machenden Teil als Teil des Alkydmoleküls inkorporiert enthält, soll der VRP-Gehalt innerhalb des Bereiches von 1-20 phr, vorzugsweise von 6-16 phr liegen; der Bereich von 12-16 phr ist besonders vorteilhaft. In jedem Falle ist der Gehalt an VRP derart, daß im wesentlichen kein Phasenausfall, d. h. die Bildung einer besonderen getrennten VRP-Phase resultiert, wenn die Masse gehärtet wird.

Wenn das Alkydmolekül einen biegsam machenden Teil enthält, so liegt der Gehalt an VRP vorzugsweise im Bereich von 41 bis 59 phr.

Copolymerisierbares Vinylmonomer

Die erfindungsgemäßen Massen enthalten vorzugsweise ein nichtharzartiges vinylreaktives Monomer, 55 welches vorzugsweise Styrol ist. Andere spezifische solche Monomere sind beispielsweise Vinyltoluol, t-Butylstyrol, Divenylbenzol und Chlorstyrol. Verschiedene Acrylate, wie beispielsweise Dicyclopentadienylacrylat, sec-Butylacrylat und Äthylacrylat sind, obgleich weniger bevorzugt, ebenfalls für die Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet. Demnach sind geeignete Vinylmonomere gewöhnlich die, die allgemein mit Polymeren copolymerisiert werden, welche endständige oder anhängende vinylreaktive olefinische oder cycloolefinische Doppelbindungen aufweisen. Solche Monomere sind in der Literatur katalogisch

zusammengefaßt.

Die allgemein bekannten Katalysatoren und Verfahren für die letztgenannte Copolymerisationsart sind auch allgemein zum "Härten" (Ausmaß der Kettenlänge und Vernetzung) der erfindungsgemäßen Massen, welche Vinylmonomere enthalten, anwendbar. Die Massen, welche keinen Vinylmonomeren enthalten, sind an sich als neu zu betrachten und können unter Anwendung derselben Katalysatoren und Maßnahmen, wie sie bei der Wärmehärtung von Produkten eingesetzt werden, gehärtet werden.

Das häufig als reaktives Versöhnungsmittel bezeichnete Vinylmonomer kann in einem weiten Konzentrationsbereich von 20 bis 80 % Verdünnungsmittel auf 80 bis 20 % des Polyesters oder Polyesteramids (25-400 phr) angewendet werden. Die optimale Menge hängt in großem Ausmaß vom jeweiligen Alkyd, dem Verdünnungsmittel und den gewünschten Eigenschaften ab, die im ungehärteten und im gehärteten Zustand erhalten werden sollen. Reaktive Verdünnungsmittel werden hauptsächlich dazu verwendet, die Viskosität eines Harzgemisches einzustellen, um seine leichte Handhabung in einem gegebenen Fabrikationsprozeß zu ermöglichen. Eine Beschichtungsmasse erfordert gewöhnlich eine geringere Viskosität als eine Gießmasse. Wenn das Alkyd keine biegsam machende Gruppe enthält, so beträgt der bevorzugte Gehalt an Vinylmonomer etwa 58 bis etwa 68 phr.

Wenn das Alkyd eine biegsam machende Gruppe enthält, so sind etwa 130 bis etwa 150 phr Monomer bevorzugt.

Weitere Zusätze, die in der Polyester- und Polyesteramidtechnik üblich sind, können den Massen, die auf diesen modifizierten Alkyden basieren, zugegeben werden. Demnach ist der Zusatz von Füllstoffen, Pigmenten und anderen Farbstoffen, Verstärkungsfasern und anderen Zusätzen möglich, damit diese ihre beabsichtigten Funktionen erfüllen.

Die modifizierten Polyester und Polyesteramide können mittels bekannter Katalysatorsysteme gehärtet werden. Peroxide, wie beispielsweise Methyläthylketonperoxyde, können mit oder ohne bekannte Promotoren, wie Kobaltoctoat oder Kobaltnaphthenat, die bei solchen Peroxiden funktionieren, eingesetzt werden. Acylperoxyde, wie Benzoylperoxyde, können mit oder ohne Promotoren, wie tertiären Aminen, einschließlich in typischer Weise Dimethylanilin und N,N-Dimethyl-p-toluidin, verwendet werden. Die Konzentrationen des Katalysators und Promotors werden innerhalb bekannter Grenzen von 0,1 bis 3,0 Massen-%, je nach der gewünschten Härtungsgeschwindigkeit, der Größe der auftretenden exothermen Wärmetönung und nach anderen bekannten Überlegungen eingestellt. In solchen Härtungssystemen können bekannte, die Gelierung verzögernde Mittel, wie p-Benzochinon, eingesetzt werden.

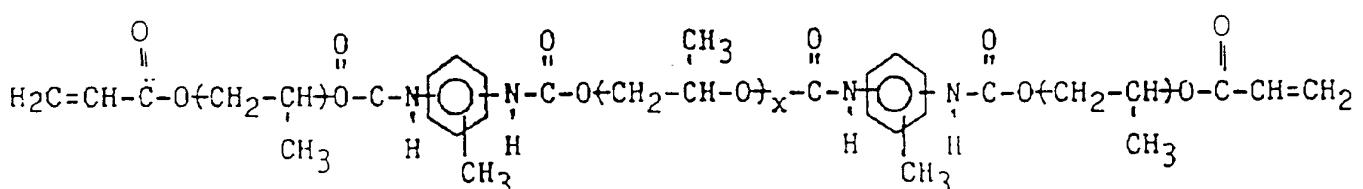
Die erfundungsgemäßen Massen weisen Eigenschaften auf, durch welche sie sehr gut zum Formpressen, Gießen, zur Pultrusion, zur Herstellung von Fäden und für andere bekannte Fabrikationsprozesse geeignet sind. Eine bevorzugte Verwendung ist die Herstellung von Teilen, bei denen eine erhöhte Zähigkeit notwendig ist und bei denen überdies ein hohes Ausmaß an Korrosionsbeständigkeit, Wärmefestigkeit und eine hohe elektrische Isolierfähigkeit gefordert werden. Typische solche Anwendungen sind durch Pultrusion geformte Pumpstangen für Ölbohrlöcher sowie Formteile, die an der Außenseite von Kraftfahrzeugen oder in elektrischen Transformatorgehäusen Verwendung finden.

Die ungehärteten erfundungsgemäßen Massen, welche keine Vinylmonomeren (wie z. B. Styrol) enthalten, sind als Zwischenmaterialien nützlich, welche mit solchen Monomeren vermischt und gehärtet werden können.

Beispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, ohne auf diese beschränkt zu sein, näher erläutert. Die in den Überschriften der Beispiele angegebenen Materialnamen sind registrierte Warenzeichen.

45 A. Herstellung eines VRP aus Polypropylenglycol, Toluoldiisocyanat und Hydroxypolyacrylat.



$$x = -34$$

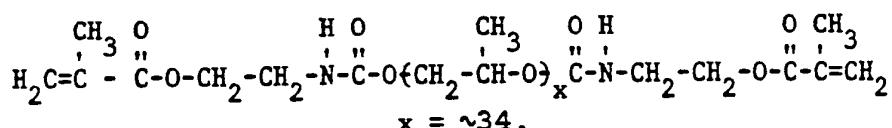
wurde in zwei Stufen hergestellt; das Polyglycol wurde mit dem Diisocyanat in Gegenwart von Zinn(II)-Octoat umgesetzt, bis das -OH-Band im Infrarotspektrum (IR) des Reaktionsgemisches verschwand, wonach das Hydroxyacrylat zugesetzt wurde, um die verbleibenden Isocyanatgruppen auszureagieren. Nachstehend wird die detaillierte Verfahrensweise beschrieben.

5 Eine 0,12 %-ige Lösung von Zinn(II)-Octoat (3,355 g) in 2811,12 g (1,4056 g MOL) Polypropylenglycol (DOW: P-2000) wurde während einer Zeitdauer von etwa 1 3/4 Stunden zu 488,4 g (2,8111 g MOL) Toluoldiisocyanat (Type I, NACONATE 80; registrierter Warenname der Firma The Dow Chemical Company) (80/20 Gemisch der 2,4- und 2,6-Isomeren) in einem 5-Liter Harzkolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler und Rührer, hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde von einer Anfangstemperatur von 60 °C auf eine Endtemperatur von 70 °C während des Zusatzes erwärmt. Bei der letzten genannten Temperatur wurde das Rühren während einer weiteren 3/4 Stunde fortgesetzt, zu welchem Zeitpunkt der -OH-Infrarotpeak verschwunden war. Eine vorgeformte Lösung von 1,815 g Phenothiazin (Vinylpolymerisationsinhibitor) in 330 g (2,54 g MOL) 2-Hydroxypropylacrylat wurde sodann hinzugefügt und das resultierende Gemisch bei einer Temperatur von 82-86 °C während einer weiteren 2/3 Stunde gerührt, zu welchem Zeitpunkt keine weitere Zunahme in der Isocyanatabsorption (IR) oder eine Erhöhung in der Carbonylabsorption beobachtbar war. Das in vorliegender Beschreibung als VRP-A bezeichnete Produkt hatte eine Gardenviskosität bei 20 °C entsprechend 79.200 cps. (Acrylat/Diisocyanat/Glycol-Molverhältnis 1,8/2/1).

25 B. Herstellung von VRP aus Isocyanatoäthylmethacrylat und einem Polyol.

(1) 80,4 g (0,52 g MOL) Isocyanatoäthylmethacrylat, 519,6 g (0,26 g MOL) P-2000, 0,66 g Zinn(II)-Octoat (Katalysator) und 0,05 g Phenothiazin (Vinylstabilisator) wurden in einem Rundkolben 3 Stunden lang gerührt. Die Reaktion lief spontan bis zur Beendigung weiter. Der resultierende VRP hatte eine niedrige Viskosität und die statistische Struktur IV

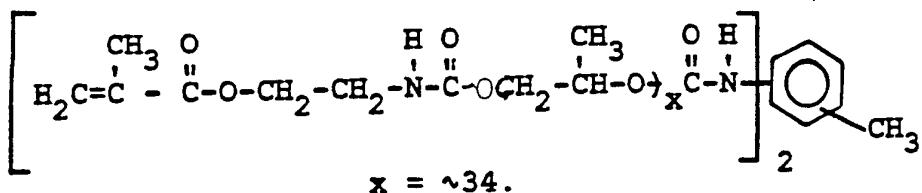
30



35

40 (2) Ein VRP mit hoher Molekularmasse wurde in zwei Stufen hergestellt. 25,2 g (0,145 g MOL) Toluoldiisocyanat (Type I NACONATE 80) wurde langsam zu einer Lösung von 0,69 g Zinn(II)-Octoat in 574,8 g (0,2874 g MOL) P-2000 hinzugefügt. Nach mehrstündigem Rühren wurde das mit Glykol verlängerte Diurethan mit 44,5 g (0,287 g MOL) Isocyanatoäthylmethacrylat wie oben unter (1) angegeben umgesetzt. Der resultierende VRP war wesentlich viskoser als der in der Herstellung B-(1) erhaltene und hatte die statistische Struktur V:

50



60

C. Herstellung von ungesättigtem, mit Dicyclopentadien modifiziertem Polyesteramidalkyd.

Maleinsäureanhydrid (7,0 MOL, 686,42 g) wurde in einen Reaktor eingebracht und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt. Wasser (7,10 MOL, 127,94 g) wurde hinzugefügt, wobei eine Minute später ein exothermes Maximum von 134 °C auftrat. 15 min nach dem anfänglichen Wasserzusatz wurde der Reaktor mit Luft auf 120 °C gekühlt und Dicyclopentadienkonzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) zugesetzt. Das DCPD-Konzentrat enthielt 0,31 % leichte Stoffe, 13,64 % Cyclopentadiencodimere und Diolefindimere sowie 86,05 % DCPD. Drei Minuten später trat ein exothermes Temperaturmaximum bis 125 °C auf. Durch Luftkühlung wurde die Reaktortemperatur auf 120 °C reduziert. Ein zweiter aliquoter Anteil von DCPD-Konzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) wurde 15 min nach dem Zusatz des anfänglichen DCPD-Konzentrats hinzugefügt. 15 min später wurde ein abschließender aliquoter Anteil an DCPD-Konzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) eingetragen und die Reaktionstemperatur von 120 °C neuerlich drei min später erreicht. Nach 30 min wurden Propylenglykol (3,78 MOL, 287,66 g) und Piperazin (0,420 MOL, 36,18 g) in den Reaktor eingetragen, der Dampfkondensator in Tätigkeit gesetzt, die Spülung mit Stickstoff auf vier Liter/min verstärkt und der Temperaturregler auf 160 °C eingestellt. Die Temperatur von 160 °C wurde 22 min später erreicht. Nach zwei Stunden bei 160 °C wurde der Temperaturregler auf 205 °C eingestellt, welche Temperatur 25 min später erreicht wurde. Nach 10 Stunden hatten sich in einer Dean-Stark-Falle eine Schicht von insgesamt 157,5 ml Wasser und 46,5 ml organisches Material angesammelt. Der Reaktorinhalt wurde auf 168 °C gekühlt und mit 100 ppm Hydrochinon versetzt. Das modifizierte Polyesteramidalkyd wurde als klarer, lichtgelb gefärbter Feststoff mit einer abschließenden Säurezahl von 26,4 gewonnen.

D. Modifikation von Polyesteramid nach der Flexibilisierungstechnik gemäß dem Stand der Technik, d. h. - Verwendung eines äquimolaren Gemisches von Propylen- und Dipropylenglykol als Glykolkomponente.

Ein mit Dicyclopentadien modifiziertes ungesättigtes Polyesteramid wurde unter Anwendung eines äquimolaren Propylenglykol- und Dipropylenglykogemisches hergestellt. Insbesondere wurde die Reaktion auf folgende Weise durchgeführt:

Maleinsäureanhydrid (7,0 MOL, 686,42 g) wurde in einen Reaktor eingebracht und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt. Wasser (7,10 MOL, 127,94 g) wurde hinzugefügt, wobei eine min später ein exothermes Temperaturmaximum von 134 °C auftrat. 15 min nach der anfänglichen Wasserzugabe wurde der Reaktor auf 121 °C luftgekühlt und wurden die Cyclopentadienkonzentrate (2,10 MOL, 278,70 g) hinzugefügt. Das DCPD-Konzentrat enthielt 0,31 % leichte Bestandteile, 13,64 % Cyclopentadiencodimere und Diolefindimere sowie 86,05 % DCPD. Drei min später wurde ein exothermes Maximum von 130 °C erreicht. Durch Luftkühlung wurde die Reaktortemperatur auf 120 °C reduziert. Fünfzehn min nach dem anfänglichen Zusatz an DCPD-Konzentrat wurde ein zweiter aliquoter Anteil an DCPD-Konzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) hinzugefügt. 15 min später wurde ein abschließender aliquoter Anteil an DCPD-Konzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) zugesetzt, wobei drei min später die Reaktionstemperatur von 120 °C neuerlich erreicht wurde. Nach dreißig min wurden Propylenglykol (1,89 MOL, 143,83 g), Dipropylenglykol (1,89 MOL, 253,60 g) und Piperazin (0,420 MOL, 36,18 g) in den Reaktor eingebracht, der Dampfkondensator wurde in Tätigkeit gesetzt, die Spülung mit Stickstoff auf vier Liter/min erhöht und der Temperaturregler auf 160 °C eingestellt. Die Temperatur von 160 °C wurde 28 min später erreicht. Nach zwei Stunden bei 160°C wurde der Temperaturregler auf 205 °C eingestellt, diese Temperatur wurde 34 min später erreicht. Nach zehn Stunden hatten sich in der Dean-Stark-Falle insgesamt 182 ml einer Wasserschicht und 49,5 ml organisches Material angesammelt. Der Reaktor wurde auf 168 °C gekühlt und mit 100 ppm Hydrochinon versetzt. Das modifizierte Polyesteramidalkyd wurde als klarer, hellgelb gefärbter Feststoff mit einer abschließenden Säurezahl von 25,6 gewonnen.

Beispiel 1 - Vergleich der Technik der Biegsammachung gemäß vorliegender Erfindung mit der des Standes der Technik

Eine ungehärtete Masse gemäß vorliegender Erfindung wurde hergestellt, indem ein Teil des vorgenannten Polyesteramids C mit Styrol und VRP-A in den relativen Anteilen von 57,0, 35,5 bzw. 7,5 Massen-% vereinigt wurde. Es wurde eine klare Lösung erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurden aus jedem der vorgenannten Alkyde C und D Ansätze enthaltend 57,0 % Alkyd und 43,0 % Styrol hergestellt.

Die drei Harzansätze wurden getestet, um die SPI Gel- und Härtungseigenschaften (84 °C) und die Brookfield-Viskosität (25 °C) zu testen; zur Ermittlung der Formbeständigkeit, der Zugfestigkeit, der Biegefestigkeit, des Biegemoduls, der prozentuellen Dehnung und der durchschnittlichen Barcol-Härte (934-1 Skala) wurde von jedem Ansatz ein durchsichtiger, ungefüllter 3,2 mm Gußkörper hergestellt. Die klaren Gußkörper wurden unter Verwendung eines Härtungssystems aus 1,0 % Benzylperoxid und 0,05 % Dimethylanilin bei Raumtemperatur, gefolgt von einer Nachhärtung während zwei Stunden bei 93 °C gebildet. Die mechanischen Eigenschaften der Zugteststücke (6) und Biegeteststücke (6) wurde unter Verwendung einer Instron-Maschine gemäß den ASTM Testmethoden 0-638 und D-790 ermittelt. Die Formbeständigkeit wurde unter Verwendung eines Aminco Plastic Deflection-Testers mit der ASTM Testmethode D-678 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

5

		<u>Alkyd C/Styrol</u>		<u>Alkyd D/Styrol</u> (gemischte Glykole)
		<u>mit</u> <u>VRP-A</u>	<u>ohne</u> <u>VRP</u>	
10	Brookfield-Viskosität (cp)	771	178	143
	SPI Gel-Test			
	Gel-Zeit (min)	6,1	3,2	3,1
	Härtungszeit (min)	8,5	5,0	5,3
15	Exothermes Maximum (°C)	174	210	221
	Durchschnittliche Barcol-Härte	34,5	40,8	41,1
	Formbeständigkeit (Temp. (°C))	97,8	107,2	105
	Zugfestigkeit (kPa)	44 000	21 860	24 000
	Dehnung (%)	2,36	0,69	0,89
	Biegefestigkeit (kPa)	92 400	75 800	98 000
20	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	30,6	36,8	36,8

25 Die Tabelle zeigt, daß bei Verwendung von VRP eine dramatische Verbesserung der Zugfestigkeiten und der prozentuellen Dehnung im Vergleich zur Verwendung gemischter Glykole erreicht wurde; die Auswirkung des VRP auf die Biegefestigkeit war geringer als die der gemischten Glykole, jedoch immer noch bedeutend.

E. Herstellung von ungesättigtem, mit Dicyclopentadien modifiziertem Polyesteralkyd.

30 Maleinsäureanhydrid (7,0 MOL, 686,42 g) wurde in einen Reaktor eingebracht und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt. Wasser (7,10 MOL, 127,94 g) wurde hinzugefügt, wobei drei min später ein exothermes Temperaturmaximum von 131 °C erreicht wurde. Fünfzehn min nach dem anfänglichen Wasserzusatz wurde der Reaktor mit Luft auf 120 °C gekühlt und wurde Dicyclopentadienkonzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) hinzugefügt. Das DCPD-Konzentrat enthielt nun 0,31 % leichte Anteile, 13,64 % Cyclopentadiencodimere und Diolefindimere sowie 86,05 % DCPD. Vier min später wurde ein exothermes Maximum von 126 °C erzielt. Durch Luftkühlung wurde die Reaktortemperatur auf 120 °C gesenkt. Ein zweiter aliquoter Anteil an DCPD-Konzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) wurde fünfzehn min nach dem anfänglichen Zusatz von DCPD-Konzentrat hinzugefügt. Fünfzehn min später wurde ein abschließender aliquoter Anteil von DCPD-Konzentrat (2,10 MOL, 278,70 g) hinzugefügt und drei min später wurde die Reaktionstemperatur von 120 °C neuerlich erreicht. Nach dreißig min wurde in den Reaktor Propylenglykol (4,20 MOL, 319,62 g) eingebracht und wurde der Dampfkühler in Tätigkeit gesetzt, die Stickstoffspülung auf vier Liter/min erhöht und der Temperaturregler auf 160 °C eingestellt. Zwanzig min später wurde die Temperatur von 160 °C erreicht. Nach zwei Stunden bei 160 °C wurde der Temperaturregler auf 205 °C eingestellt und diese Temperatur wurde siebenundzwanzig min später erreicht. Nach 4,25 Stunden hatten sich insgesamt 189,5 ml Wasserschicht und 60,5 ml organisches Material in einer Dean-Stark-Falle angesammelt. Der Reaktor wurde auf 168 °C gekühlt und mit 100 ppm Hydrochinon versetzt. Das modifizierte Polyesteralkyd wurde als durchsichtiger, hellgelb gefärbter Feststoff mit einer abschließenden Säurezahl von 25,8 gewonnen.

50 Beispiel 2 - Biegsamkeit vermittelnde Wirkung von VRP auf mit dicyclopentadien-modifiziertes Polyesteralkyd.

Eine ungehärtete erfundungsgemäße Masse wurde aus dem Alkyd E (57,0 Massen-%), Styrol (34,0 Massen-%) und VRP-A (9,0 Massen-%) angesetzt. Zum Vergleich wurde ein Ansatz ohne der VRP-Komponente aus demselben Alkyd (57,0 Massen-%) und Styrol (43,0 Massen-%) hergestellt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der beiden Ansätze wurden wie in Beispiel 1 ermittelt und sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

60

Tabelle 2

5

		<u>Alkyd-E/Styrol</u>	
		<u>mit</u> <u>VRP-A</u>	<u>ohne</u> <u>VRP</u>
10	Brookfield-Viskosität (cp)	194	44
	SPI Gel-Test		
	Gel-Zeit (min)	9,72	5,1
	Härtungszeit (min)	13,1	7,6
	Exothermes Maximum (°C)	170	183
15	Durchschnittliche Barcol-Härte	32,3	44,0
	Formbeständigkeit (Temp. (°C))	88,3	103,9
	Zugfestigkeit (kPa)	52 300	29 200
	Dehnung (%)	3,48	1,16
	Biegefestigkeit (kPa)	101 400	72 800
20	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	31,8	42,6

20

Auch hier ist eine dramatische Verbesserung der Zugfestigkeit, der prozentuellen Dehnung und der Biegefestigkeit als Ergebnis des Zusatzes von VRP feststellbar.

25

F. Herstellung von ungesättigtem modifiziertem Polyesteramid unter Verwendung von reinerem Dicyclopentadien (98 %).

Maleinsäureanhydrid (7,0 MOL, 686,42 g) wurde in einen Reaktor eingebracht und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt. Wasser (7,10 MOL, 127,94 g) wurde zugesetzt, wobei eine min später exotherm ein Maximum von 135 °C erreicht wurde. Fünfzehn min nach dem anfänglichen Wasserzusatz wurde der Reaktor mit Luft auf 121 °C gekühlt und mit 98%-igem Dicyclopentadien (2,10 MOL, 277,64 g) versetzt. Zwei min später resultierte exotherm ein Maximum von 125 °C. Durch Luftkühlung wurde die Temperatur des Reaktors auf 120 °C reduziert. Ein zweiter aliquoter Anteil an Dicyclopentadien (2,10 MOL, 277,64 g) wurde fünfzehn min nach dem anfänglichen Dicyclopentadienzusatz hinzugefügt. Vier min später wurde exotherm ein Temperaturmaximum von 127 °C erreicht. Die Temperatur des Reaktors wurde durch Luftkühlung auf 120 °C reduziert. Fünfzehn min nach dem zweiten Dicyclopentadienzusatz wurde ein abschließender aliquoter Anteil an Dicyclopentadien (2,10 MOL, 277,64 g) zugesetzt und zwei min später war die Reaktionstemperatur von 120 °C neuerlich erreicht. Nach dreißig min wurden Propylenglykol (3,78 MOL, 287,66 g) und Piperazin (0,420 MOL, 36,18 g) zum Reaktor hinzugefügt, der Dampfkondensator wurde in Tätigkeit gesetzt, die Stickstofffüllung wurde auf vier Liter/min erhöht und der Temperaturregler auf 160 °C eingestellt. Die Temperatur von 160 °C wurde siebzehn min später erreicht. Nach zwei Stunden bei 160 °C wurde der Temperaturregler auf 205 °C eingestellt, welche Temperatur fünfundzwanzig min später erreicht wurde. Nach vierzehn Stunden hatten sich insgesamt 175 ml Wasserschicht und 27 ml organisches Material in einer Dean-Stark-Falle angesammelt. Der Reaktor wurde auf 168 °C gekühlt und mit 100 ppm Hydrochinon versetzt. Das modifizierte Polyesteramidalkyd wurde als heller, lichtgelb gefärbter Feststoff mit einer abschließenden Säurezahl von 18,8 gewonnen.

Beispiel 3 - Auswirkung des VRP auf die Schlagfestigkeit von Alkyd F.

Anteile vom Alkyd F wurden mit verschiedenen Mengen an VRP-A und Styrol angesetzt, um sechs ungehärtete erfundungsgemäße Massen zur Verfügung zu stellen.

Die Izod-Schlagfestigkeitswerte wurden auf nichtgekerbten, klaren, ungefüllten 3,2 mm Gußkörpern bestimmt, die bei Raumtemperatur aus jedem Ansatz unter Verwendung eines Härtungssystems aus 1,0 % Benzoyl-Peroxid und 0,05 % Dimethylanilin und Anwendung einer Nachhärtung von zwei Stunden bei 93 °C hergestellt wurden. Die 6,35 x 1,27 x 0,32 cm Teststücke wurden aus jedem Gußkörper hergestellt und unter Verwendung eines TMI-Schlaggerätes Nr. 43-1 getestet (ASTM-Methode D256).

Die Zusammensetzungen und die Schlagfestigkeitswerte sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

60

Tabelle 3

5

	Ansatz			Izod-Schlagfestigkeit (ohne Kerbe) Joules/met.
	Alkyd F Massen-%/g	VRP-A Massen-%/g	Styrol Massen-%/g	
10	57,0/85,5	keiner-1/	43,0/64,5	42,72
	"	2,0/3,0	41,0/61,5	69,42
	"	4,0/6,0	39,0/58,5	80,10
	"	7,0/10,5	36,0/54,0	133,5
	"	9,0/13,3	34,0/51,0	90,78
	"	11,0/16,52/	32,0/48,0	69,42

20 Bemerkung: 1/ zum Vergleich; keine Ausführungsform der Erfindung.

2/ gehärtete Gußprobe war trüb, offenbar wegen Phasenausfall von etwas VRP

25

Es ist ein Optimum an VRP-Gehalt für die Verbesserung der Schlagfestigkeit zu bemerken. Weiters ist durch Extrapolieren offensichtlich, daß auch so kleine Anteile als 1 Massen-% VRP eine wirksame Verbesserung der Schlagfestigkeit zur Folge haben.

30

G. Herstellung von ungesättigtem, mit Dicyclopentadien modifiziertem Polyesteramid in der Größenordnung einer Pilotanlage.

Ein ungesättigtes, mit Dicyclopentadien modifiziertes Polyesteramidharz wurde in einem 10-Gallonenreaktor aus rostfreiem Stahl Nr. 316 hergestellt. Der Reaktor war mit einem mechanischen Rührer, mit durch Strömungsmesser kontrollierten Einlaßleitungen mit entsprechender Ventilsteuerung für Stickstoff, Wasser, Dicyclopentadien, Propylenglykol-Piperazinlösung und Styrol ausgerüstet. Die jeweils flüssigen Reaktionskomponenten wurden in den Reaktor aus einzelnen Bomben aus rostfreiem Stahl, die unter einem positiven Stickstoffdruck standen, mittels kalibrierter Pumpen eindosiert. Eine Digitalkala wurde verwendet, um den Gewichtsverlust bei jeder Bombe während des Einpumpens zu überwachen. Zum Heizen und zum Kühlen wurde der Reaktormantel über eine Zirkulationspumpe mit dem Wärmeübertragungsfluid versorgt. Posaunenförmige Kühlsschlangen mit einem Wasservorhangsystem sorgten für eine rasche Kühlung, wenn sie betätigt wurden. Der Reaktorkopfabschnitt war mit einem verschließbaren Einfüllloch (zum Eintragen der festen Maleinsäureanhydridbriketts oder des Hydrochinons) und mit einem Dampfmantelkühler versehen. Der Kopf des Dampfkühlers wurde mit einer Kühleinheit gekühlt. Die Flüssigkeit aus dem Kühler wurde in einem Aufnahmebehälter aufgefangen, der mit einem Abzugsventil versehen war. Das Produkt wurde aus dem Reaktor über ein Durchlaßventil in eine 10-µm Filteranordnung abgezogen, die zu einem mit Ventil versehenen Auslaß führte.

50

Es wurde folgende Reaktionsstöchiometrie angewendet:

55	Maleinsäurenhydrid	7940	g
	Wasser	1600	g
	Dicyclopentadien (96 %)	9630	g
	11,17 Massen-% Piperazin in Propylenglycollösung	3750	g
	Hydrochinon	2,75	g
	Styrol	12 803	g.

60

Es wurde folgender Reaktionsablauf angewendet:

5

	<u>Reaktionsstufe</u>	<u>Kumulative Reaktionszeit</u>
10	Maleinsäureanhydrideintrag	0 min
	1/2 Wasser eingetragen zur gerührten Maleinsäureanhydridlösung von 90 °C	28 min
15	Dicyclopentadien, Beginn des Zusatzes	30 min
	1/2 Wasser eingetragen	45 min
20	Dicyclopentadienzusatz beendet	58 min
	Hydrolysereaktion beendet [% Dicyclopentadien/Säurezahl] nicht umgesetzt	2,0 h [1,0 %/255]
25	Piperazin-Propylenglykollösung zugesetzt und Temperaturregler auf 160 °C eingestellt	2,0 h 20 min
30	Reaktion bei 160 °C beendet [Säurezahl]	4 h 15 min [129]
	Temperaturinstellung auf 205 °C	4,0 h 25 min
35	Stickstoffspülung eingestellt auf 1 GPH	12,0 h 15 min
	Reaktion bei 205 °C beendet und Kühlung eingeleitet [Säurezahl]	17,0 h 15 min [19,7]
40	Hydrochinonzusatz	17,0 h 43 min
	Styrolzusatz	18,0 h 50 min
	Styrolharz in Trommeln abgezogen	20,0 h 15 min
45		

Beispiel 4 -Auswirkung von VRP-A auf die Eigenschaften von Alkyd G.

50 Ein Anteil des styrolisierten Alkyd G wurde mit VRP-A in den relativen Mengen von 92,5 % bzw. 7,5 %, bezogen auf die Masse, angesetzt, um eine ungehärtete erfundungsgemäße Masse zu erhalten. Ein zweiter Anteil von styrolisiertem Alkyd G wurde als solcher zum Vergleich verwendet.

55 (A) Klare, ungefüllte Gußkörper aus dem VRP-modifizierten und dem unmodifizierten Alkydharz (styrolisiertes Alkyd) wurden hergestellt und wie in Beispiel 1 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

60

Tabelle 4

		Harz mit VRP-A (7,5 %)	Harz ohne VRP
5	Brookfield-Viskosität (cp)	243	132
10	SPI Gel-Test		
	Gel-Zeit (min)	6,6	3,0
	Härtungszeit (min)	10,2	5,5
	Exothermes Maximum (°C)	187	216
15	Durchschnittliche Barcol-Härte	40	46
	Formbeständigkeit (Temp. (°C))	102	113
	Zugfestigkeit (kPa)	52 400	37 900
	Dehnung (%)	2,2	1,2
	Biegefestigkeit (kPa)	83 400	90 300
	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	33,1	40,68

20 Auch hier ergab der Zusatz des VRP eine Verbesserung in der Zugfestigkeit und in der prozentuellen Dehnung.

25 Es ist zu bemerken, daß die zu erwartenden Abnahmen der Biegemodule, der Barcol-Härten und der Formbeständigkeitstemperaturen (und Reaktivitäten), wie sie in den verschiedenen vorstehenden Tabellen angegeben sind, nicht so hoch ausfallen, daß die genannten Eigenschaften der biegsam gemachten Harze außerhalb der für die meisten, wenn nicht für alle Endverwendungszwecke akzeptablen Bereiche liegen.

30 (B) Duktilitätsvergleiche wurden nach den Biaxialstrecktestmethoden von P.B. Bowden und J.A. Jukes, Journal of Materials Science, 3, 183 (1968) und 7, 52 (1972) an Testproben durchgeführt, die aus 0,16 cm dicken, klaren, ungefüllten Gußproben aus VRP-modifiziertem und unmodifiziertem Alkyd hergestellt waren und folgende Abmessungen hatten: 16,51 cm lang, 1,59 cm breit an den Streifenenden und 1,02 cm breit in der Mitte.

35 Die Querschnittsfläche der Proben betrug 0,16 cm², die Zugbelastung wurde in Anteilen von 564 psi erhöht und die Kriechgeschwindigkeit (Dehnung) betrug etwa 0,0051 cm/min. Die Werte der Streckgrenze und der Druckgrenze wurden aufgetragen und das Diagramm extra poliert, um die Werte der Zugfestigkeit und der Druckfestigkeit zu erhalten. Die Duktilität wurde als 1 minus dem Verhältnis des Druckes beim Bruch zur Streckgrenze errechnet. (Die Duktilität kann alternativ als das Verhältnis der Bruchspannung zur Zugfestigkeit errechnet werden). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

40

Tabelle 5

		Harz mit VRP-A (7,5 %)	Harz ohne VRP
45	Duktilität	0,409	0,060
	Bruchdehnung (kPa)	30 469	6 336
50	Druck beim Bruch (kPa)	63 682	127 661
	Zugfestigkeit (kPa)	74 466	(1)
	Druckfestigkeit (kPa)	107 024	135 811
	Bruchpunkt	pp ⁽²⁾	pp ⁽²⁾
	Letzter Gewichtszusatz (Kg.)	0,91	0

55 (1) Kann nicht genau mit den aufgenommenen Daten extrapoliert werden.

(2) Früherer Klemmpunkt.

60 Eine sehr wesentliche und bedeutende Verbesserung der Duktilität bei Zusatz von VRP ist offensichtlich. Ein entsprechend "zäheres" Harz wird erhalten.

H. Herstellung eines VRP mit Idealstruktur mit zwei Polyglykoleinheiten und drei Diisocyanateinheiten.
 (Acrylat/Diisocyanat/Glycolmolverhältnis = 1/1,5/1)

Ein Gemisch von 2473 g (1,2365 g MOL) Polypropylenglykol (P-2000) und 1 g ZinnII-Octoat wurde unter Röhren zu einem Gemisch von 330 g (1,897 g MOL) Toluoldiisocyanat (80/20-Gemisch der 2,4- und 2,6-Isomeren) und 0,465 g ZinnII-Octoat hinzugefügt und das Röhren wurde so lange fortgesetzt, bis die Reaktion beendet war (aufhören der IR-Absorption von -OH). 162,5 g (1,25 g MOL) 2-Hydroxyäthylacrylat (und eine geringe Menge an Methyläthylhydrochinon-Vinylstabilisator) wurden sodann zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und so lange reagieren gelassen, bis die IR-Absorption von -OH minimal und die Absorption von Urethancarbonyl maximal war. Eine geringe Menge an Toluoldiisocyanat wurde zugesetzt, um das letzte -OH auszureagieren, wonach das verbleibende -NCO durch Zusatz von etwa 0,5-1 g Isopropanol ausreagiert wurde. Das resultierende Produkt, eine sehr viskose, klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit, wurde sodann mit Styrol zu einer Lösung von 80 Massen-% VRP, in der Folge als "VRP-H" bezeichnet, verdünnt.

Vergleichsbeispiel 5 - Auswirkungen von VRP-H auf die Eigenschaften von ungesättigtem, mit Dicyclopentadien modifiziertem Polyesteramidalkyd F.

Dieses Beispiel demonstriert die relativ geringe zähigmachende Wirkung, die auftritt, wenn während der Härtung ein wesentlicher Phasenausfall stattfindet. 199,5 g Alkyd F wurden mit 32,81 g der VRP/Styrollösung (VRP-H) und mit 122,69 g Styrol vermischt, um einen Ansatz mit 57 % Alkyd/7,5 % VRP und 35,5 Massen-% Styrol zu erhalten. Ein 57 % Alkyd/43 % Styrolansatz (kein VRP) wurde aus demselben Alkyd (F) zum Vergleich hergestellt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der beiden Ansätze wurden durch die in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Methoden ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

25

Tabelle 6

	<u>Eigenschaft</u>	<u>Ansatz</u>	
		<u>mit VRP-H</u>	<u>ohne VRP</u>
30	Brookfield-Viskosität (cp)	919	184
35	SPI Gel-Test		
	Gel-Zeit (min)	7,6	2,7
	Härtungszeit (min)	10,1	7,9
	Exothermes Maximum (°C)	202	221
40	Durchschnittliche Barcol-Härte	35	41
	Formbeständigkeit ((Temp.) (°C))	110,5	115,5
45	Zugfestigkeit (kPa)	37 200	35 200
	Dehnung (%)	2,7	1,1
	Biegefestigkeit	71 000	100 000
	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	26,2	40,68
	Izod-Schlagfestigkeit (Joules/met.)	126	42,7

Eine geringe Erhöhung der Zugfestigkeit und wesentliche Erhöhung der Dehnung und der Schlagfestigkeit sind zu bemerken. Es fand im wesentlichen keine Änderung der Formbeständigkeit statt.

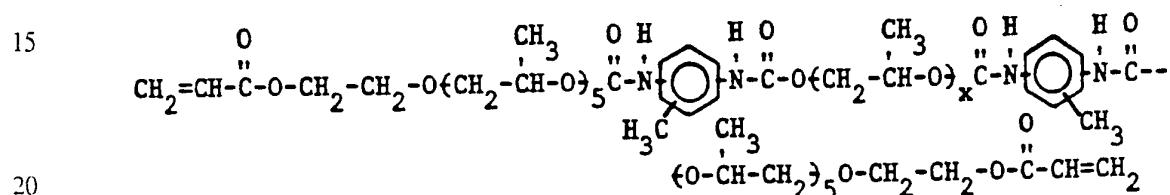
Es wurde bemerkt, daß die gehärteten, VRP-H enthaltenden Ansatzproben undurchsichtig waren, was anzeigt, daß zumindest ein geringer Phasenausfall an VRP stattfand. Es kann angenommen werden, daß die relativ geringe Verbesserung in der Zugfestigkeit auf dieses deutlich ausgeprägte Phasenausfallverhalten zurückzuführen ist (eine wirksame Vermittlung von Zähigkeit erfordert eine Erhöhung sowohl der Zugfestigkeit als auch der Dehnung).

I. Herstellung eines VRP mit durch Äthylenoxid gestreckten, hydroxyfunktionellen Acrylatendgruppen.

Polypropylenglykol (0,06375 MOL, 127,5 g) mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von 2000 und einem Gehalt an gelöstem ZinnII-Octoat (0,1105 g) und einem organischen Zinnsalz, was im Handel von der Firma Witco Chemical Co. als Fomrez U1-28 verfügbar ist (0,1105 g) wurde innerhalb einer Minute in einen Glasreaktor enthaltend gerührtes Toluoldiisocyanat (0,1275 MOL, 22,21 g) unter einer Stickstoffatmosphäre eingetragen. Das verwendete Toluoldiisocyanat war ein Gemisch von 80/20 Massen-% der 2,4- bzw. 2,6-Isomeren. Drei min später stellte sich ein exothermes Maximum bei 51 °C ein; hierauf wurde die

Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht. Nach 44 min bei der Reaktionstemperatur von 60 °C zeigte die infrarotspektrophotometrische Analyse einer Filmprobe des durchsichtigen Reaktionsproduktes, daß die Reaktion des Isocyanats mit der aliphatischen Hydroxylgruppe beendet war (Verschwinden der Hydroxylgruppe, Aufscheinen der Urethancarbonylgruppe). 51,19 g (0,1275 MOL) des Mono(2-hydroxyäthylacrylat)äthers von Polypropylenglykol-1,2 wurden sodann hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 60 °C gehalten und nach achtund siebenzig min zeigte die infrarotspektrophotometrische Analyse einer Filmprobe des durchsichtigen Reaktionsproduktes, daß die Reaktion der verbleibenden Isocyanatgruppen mit der aliphatischen Hydroxylgruppe beendet war. Hydrochinon (100 ppm) wurde in den Reaktor eingebracht und der resultierende VRP (als VRP-I bezeichnet) wurde gewonnen. (Molverhältnis Acrylat/Diisocyanat/Glykol = 2/2/1).

10 Das Oligomer (VRP-I) hatte folgende statistische Struktur (VI):



x = ~34.

25

und hat auf Grund der wenigstens zehn mehr Propylenoxideinheiten, welches es enthält, ein wesentlich höheres Molekulargewicht als VRP-A.

Beispiel 6 - Auswirkungen des VRP-I auf die Eigenschaften von Alkyd F.

Grenzbeispiel der Erfindung.
199,5 g Alkyd F wurden mit 129,25 g Styrol und 26,25 g VRP-I zu einem Ansatz von 57,0/35,5/7,5 % kombiniert (eine ungehärtete Masse gemäß vorliegender Erfindung). Ein Teil der Masse bestehend aus 57 % Alkyd/43 % Styrol gemäß Beispiel 5 wurde zu Vergleichszwecken verwendet. Die in Tabelle 7 angegebenen Eigenschaften der beiden Ansätze wurden nach den früher beschriebenen Methoden ermittelt.

Tabelle 7

		Alkyd F/Styrol Ansatz	
		mit <u>VRP-I</u>	ohne <u>VRP</u>
45			
	Brookfield-Viskosität (cp)	647	184
50	SPI Gel-Test		
	Gel-Zeit (min)	4,4	2,7
	Härtungszeit (min)	7,3	4,9
	Exothermes Maximum (°C)	201	221
	Durchschnittliches Barcol-Härte	40	41
	Formbeständigkeit ((Temp.) (°C))	114	115
55	Zugfestigkeit (kPa)	38 600	35 200
	Dehnung (%)	1,6	1,1
	Biegefestigkeit (kPa)	76 500	100 000
	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	31	40,68
60	Izod-Schlagfestigkeit (Joules/met.)	90,8	42,7

Die Erhöhung der Dehnung war geringer, als die, welche mit VRP-H in Beispiel 5 erzielt wurde.

Es ist jedoch interessanterweise die größere Zunahme an Zugfestigkeit und die ziemlich geringe Abnahme der Formbeständigkeit und Barcol-Härte als Folge des Zusatzes von VRP zu bemerken. In diesem Falle konnte eine nur sehr geringe Trübung in den (ansonsten klaren) gehärteten VRP-enthaltenden Proben festgestellt werden. Dies dürfte nicht nur auf die Erhöhung der Molekularmasse auf Grund der zusätzlichen Propylenoxideinheiten (gegenüber VRP-A; gleiche Stöchiometrie), sondern auch auf die Auswirkung der Einfügung der zusätzlichen Einheiten zwischen die Acrylat- und Carbamatgruppen im Oligomer zurückzuführen sein. (Die Verwendung eines geringeren Anteiles an VRP-I als 7,5 % könnte zur Eliminierung der Trübung in der gehärteten Zusammensetzung führen).

10

J. Herstellung eines mit Vinylgruppen endenden Urethanoligomers ("VRP-J") enthält von Isopropenylphenol abgeleitete Endgruppen.

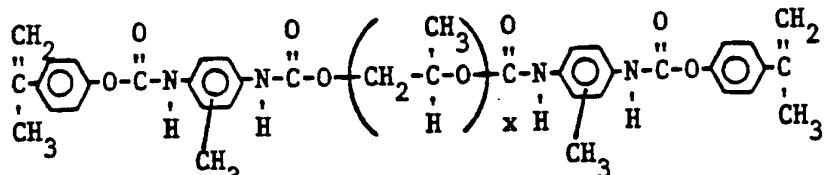
(Molverhältnis Vinylphenol/Diisocyanatglykol 2/2/1).

15

Toluoldiisocyanat (0,255 MOL, 44,41 g), p-Isopropenylphenol (0,255 MOL, 31,21 g) und Phenthiazin (0,055 Massen-%, 0,167 g) wurden in einen Glasreaktor eingebracht und unter Rühren einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Das Toluoldiisocyanat war ein 80 zu 20 Massen-%-Gemisch der 2,4- bzw. 2,6-Isomeren. Das p-Isopropenylphenol enthielt weniger als 1,6 Massen-% Dimer und nur Spuren von restlichem Phenol. Die Reaktionskomponenten wurden auf 45 °C erhitzt. Eine Katalysatorpackung bestehend aus einem Organozinnsalz, im Handel von der Firma Witco Chemical Co. unter der Bezeichnung FOMREZ UL-28 verfügbar (0,152 g) und ein tertiäres Amin, im Handel von der Firma Abbot Labs unter der Bezeichnung Polycat DBU verfügbar (0,152 g) wurde zur gerührten Aufschämmung hinzugefügt und es wurde mit der Luftkühlung der Reaktoraußenseite begonnen. Vier min später trat ein exothermes Maximum bei 82 °C auf. Durch Kühlen wurde die Temperatur des Reaktorinhalts auf 60 °C reduziert und diese Temperatur 56 min beibehalten. Zu diesem Zeitpunkt zeigte eine infrarotspektrophotometrische Analyse der Filmprobe des durchsichtigen blaß gelbgefärbten Reaktionsproduktes, daß die Reaktion des Isocyanats mit dem phenolischen Hydroxyl im wesentlichen beendet war (Verschwinden der Hydroxylgruppen, Auftreten der Carbonylgruppen). Propylenglykol (0,1275 MOL, 225,0 g) mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von 2000 wurde in den Reaktor eingebracht, wonach weiterer Katalysator, Witco FOMREZ UI-28 (0,076 g) und POLYCAT DBU (0,152 g) zugesetzt wurde. Elf min später trat ein exothermes Maximum bei 68 °C auf. Durch Kühlen wurde die Reaktionstemperatur auf 65 °C reduziert und diese Reaktionstemperatur wurde 3,8 Stunden beibehalten. Zu diesem Zeitpunkt zeigte die infrarotspektrophotometrische Analyse einer Filmprobe des weißgefärbten viskosen flüssigen Reaktionsproduktes, daß die Reaktion der verbleibenden Isocyanatgruppen mit den aliphatischen Hydroxylgruppen beendet war. Der Reaktorinhalt wurde gekühlt und ein vinyl-reaktives "Oligomer" (VRP-J) der folgenden statistischen Formel (VII) wurde gewonnen:

35

40



45

worin $x = \sim 34$.

50

Beispiel 7 - Auswirkung von VRP-J auf die Eigenschaften eines mit Dicyclopentadien modifizierten, ungesättigten Polyesters (im wesentlichen identisch zum Alkyd E).

55

Eine härtbare erfundungsgemäße Zusammensetzung wurde durch Vermischen von 199,5 g des modifizierten Polyesteralkyds, 24,5 g VRP-J und 126,0 g Styrol hergestellt. Gehärtete Testproben wurden aus der letztgenannten Lösung (57 % Alkyl/7% VRP/36 % Styrol) und aus einem Gemisch von 57 % Alkyl/43 % Styrol (kein VRP) hergestellt und wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, getestet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 8 angegeben.

60

Tabelle 8

		Alkyd/Styrol Ansatz	
		mit VRP-J	ohne VRP
5	Brookfield-Viskosität (cp)	158	42
10	SPI Gel-Test		
	Gel-Zeit (min)	5,5	3,0
	Härtungszeit (min)	11	5,5
	Exothermes Maximum (°C)	176	226
15	Durchschnittliche Barcol-Härte	35	35
	Formbeständigkeit ((Temp.) (°C))	87,8	114
	Zugfestigkeit (kPa)	46 200	31 700
	Dehnung (%)	2,1	0,9
	Biegefestigkeit (kPa)	100 600	66 900
20	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	29,6	42
	Izod-Schlagfestigkeit (Joules/met.)	85,44	53,4
	Biaxialer Dehnungstest:		
	Duktilität	0,67	0,07
25	Bruchdehnung, kPa	46 700	5992
	Bruch beim Druck, kPa	35 054	131 080
	Zugdehnungsfestigkeit, kPa	69 639	*
	Druckdehnungsfestigkeit, kPa	106 231	140 534

* Kann nicht genau aus den gesammelten Daten extrapoliert werden.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Zugabe von VRP eindrucksvolle Verbesserungen hinsichtlich der Zugfestigkeit, der Dehnung, der Biegefestigkeit, der Schlagfestigkeit und der Duktilität zur Folge hatte.

Beispiel 8 - Auswirkung von VRP-J auf die Eigenschaften eines mit Dicyclopentadien modifizierten, ungesättigten Polyesteramids, im wesentlichen identisch mit Alkyd E.

Ein Anteil von 199,5 g des Polyesteramidalkyds wurde mit 126,0 g Styrol und 24,5 g VRP-J zu einer erfundungsgemäßen ungehärteten Zusammensetzung enthaltend 57 Massen-% Harz, 36 % Styrol und 7 % VRP vermischt. Ein ansonsten identischer Ansatz, jedoch ohne VRP und enthaltend 57 % Alkyd und 43 % Styrol wurde zu Vergleichszwecken hergestellt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der beiden Ansätze wurden ermittelt und sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

		Alkyd/Styrol Ansatz	
		mit VRP-J	ohne VRP
45	Brookfield-Viskosität (cp)	669	184
50	SPI Gel-Test		
	Gel-Zeit (min)	5,4	2,7
	Härtungszeit (min)	9,6	4,9
	Exothermes Maximum (°C)	179	221
55	Durchschnittliche Barcol-Härte	36	46
	Formbeständigkeit (kPa)	100	115
	Zugfestigkeit (kPa)	41 400	35 200
	Dehnung (%)	1,9	1,1
	Biegefestigkeit (kPa)	66 900	100 000
60	Biegemodul x 10 ⁻⁵ (kPa)	28,3	40,7
	Izod-Schlagfestigkeit (Joules/m)	90,8	53,4

Auch in diesem Falle wurde eine wesentliche Verbesserung der Zugfestigkeit, der Dehnung und der Schlagfestigkeit durch den Zusatz von VRP erzielt. Die anderen Eigenschaften waren nicht wesentlich beeinträchtigt.

Die Anteile an VRP pro hundert Teile Harz oder phr-Werte entsprechenden Massen-% der Zusammensetzungen der folgenden Beispiele sind in der nachstehenden Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

phr-Gehalt von VRP und Styrol in Ansatzbeispielen der vorliegenden Erfindung

Beispiel Nr.	Masse						Bemerkungen
	Alkyd Massen-%	Styrol Massen-%	phr	VRP- Massen-%	phr		
1	C 57,0	35,5	62,28	7,5	A 13,16		
2	E 57,0	34,0	59,65	9,0	A 15,79		
3	F 57,0	41,0	71,93	2,0	A 3,51		
	" 39,0	68,42	4,0	7,02			
	" 36,0	63,16	7,0	12,28			(Beste (Serie
	" 34,0	59,65	9,0	15,79			
	" 32,0	56,14	11,0	19,30			
4	G (enthält Styrol) 92,5				A 8,11		
5	F 57,0	35,5	62,28	7,5	H 13,16		
6	F 57,0	35,5	62,28	7,5	I 13,16		
7	wie E 57,0	36,0	63,16	7,0	J 12,28		
8	wie F 57,0	36,0	63,16	7,0	J 12,28		

Eine weitere Klasse von polycycloalkenylenständigen ungesättigten Polyester oder Polyesteramiden, die für die erfindungsgemäßen Zwecke geeignet sind, sind in der gleichlaufenden Anmeldung Serial No. 661,845, eingereicht am 17. Oktober 1984, auf welche im Zusammenhang mit vorliegender Erfindung Bezug genommen wird, beschrieben. Zur Herstellung dieser Klasse von Polyester- oder Polyesteramidalkyden (oder Harzen) wird ein Harzöl verwendet.

Harzöle sind komplexe Gemische, welche drei unterschiedliche Typen von Komponenten enthalten: veresterbare reaktive Kohlenwasserstoffe, einschließlich Dicyclopentadien, Methylbicyclopentadien, Inden, Methylinden, Cyclopentadienodimere, Diolefindimere u. dgl.; äthylenisch ungesättigte reaktionsfähige aromatische Kohlenwasserstoffe, einschließlich Styrol, Vinyltoluol, Allylbenzol u. dgl.; und nicht reaktionsfähige Kohlenwasserstoffe, einschließlich aromatische, alkylaromatische, polyalkylaromatische Kohlenwasserstoffe u. dgl.

Die verwendbaren Harzöle werden gewöhnlich als Destillationsfraktionen bei der Kohlenwasserstoffaufbereitung erhalten. Die Zusammensetzung des Harzöls kann innerhalb weiter Grenzen, je

nach der Kohlenwasserstoffbeschickung, die verarbeitet wird, nach der Art des Verfahrens, der Destillationsbedingungen und vieler anderer bekannter Variablen schwanken. Die Menge an reaktionsfähiger veresterbarer Kohlenwasserstoffkomponente kann zwischen etwa 25 Massen-% bis etwa 95+ Massen-% variieren. Die Menge an äthylenisch-ungesättigter reaktionsfähiger aromatischer Kohlenwasserstoffkomponente kann von 5 etwa 5 Massen-% bis etwa 50 Massen-% schwanken. Der Rest besteht aus nichtreaktionsfähiger Kohlenwasserstoffkomponente.

Die neue Klasse an ungesättigten Polyester oder Polyesteramiden kann nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt werden. Die Vorhydrolysemethode ist am meisten zu bevorzugen, wobei ein Überschuß von 10 50 bis 100 Mol Wasser, bezogen auf die Mole an eingesetztem Maleinsäureanhydrid, angewendet wird. Bei diesen Methoden werden die reaktionsfähigen veresterbaren Kohlenwasserstoffkomponenten, wie Dicyclopentadien u. dgl., dem ungesättigten Polyester oder Polyesteramid in derselben wie oben beispielsweise im Zusammenhang mit Dicyclopentadien beschriebenen Weise zugesetzt. Diese Reaktion findet in Gegenwart der reaktionsfähigen äthylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffkomponenten und der nichtreaktionsfähigen Kohlenwasserstoffkomponenten in diesem Harzöl statt. Bei dem am meisten zu bevorzugenden Verfahren gemäß 15 vorliegender Erfindung werden die reaktionsfähigen äthylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe einer Polymerisationsreaktion zugleich mit der Veresterung der reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffe unterworfen. Es ist jedoch möglich, die äthylenisch ungesättigten reaktionsfähigen aromatischen Kohlenwasserstoffkomponenten vor der Reaktion der veresterbaren Kohlenwasserstoffkomponenten teilweise oder 20 zur Gänze zu polymerisieren.

Wenn ein Harzöl verwendet wird, so wird eine bedeutende Menge an nicht reaktionsfähiger Kohlenwasserstoffkomponente zusammen mit dem Wasser aus der Reaktion entfernt. Geringere Mengen an nichtreaktionsfähiger Kohlenwasserstoffkomponente, die im ungesättigten Polyester verbleiben, sind für die Weichmachung und für die Biegsammachung des ungesättigten Polyesters und somit zur Verbesserung der 25 mechanischen Eigenschaften nützlich.

Das resultierende Produkt ist ein mit Kohlenwasserstoff modifiziertes ungesättigtes Polyester- oder Polyesteramidalkyd enthaltend die Polymerisationsprodukte der reaktionsfähigen äthylenisch ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffkomponenten und, gegebenenfalls, geringe Mengen an nichtreaktionsfähiger Kohlenwasserstoffkomponente. Das Alkyd wird mit einem äthylenisch ungesättigten Monomer in der oben beschriebenen Weise vermischt.

K. Herstellung eines mit Harzöl modifizierten ungesättigten Polyesteramidharzes.

Ein mit Harzöl modifiziertes ungesättigtes Polyesteramidharz wurde in einem 378 Liter Reaktor aus rostfreiem Stahl 316 hergestellt. Der Reaktor war mit einem mechanischen Rührer, mit Einlaßleitungen, die durch einen Strömungsmesser kontrolliert waren und den entsprechenden Ventilen für die Zuführung von Stickstoff, Wasser, Harzöl, Äthylenglykol-Piperazinlösung und Styrol ausgerüstet. Das verwendete Harzöl 35 enthielt 63,06 Massen-% reaktionsfähige veresterbare Kohlenwasserstoffe bestehend aus Isopren-Cyclopentadiencodimer (1,65 Massen-%), Inden (4,03 Massen-%), Methylcyclopentadien-Cyclopentadiencodimer (6,17 Massen-%), Butadien-Cyclopentadiencodimer (5,32 Massen-%) und Dicyclopentadien (45,89 Massen-%); äthylenisch ungesättigte reaktionsfähige aromatische Kohlenwasserstoffe bestehend aus Styrol und Vinyltoluol (15,96 Massen-%); Cyclopentadien (1,56 Massen-%); und nichtreaktionsfähige Kohlenwasserstoffe (19,42 Massen-%). Die jeweiligen flüssigen Reaktionskomponenten wurden in den Reaktor aus getrennten Trommeln, wobei kalibrierte Trommelpumpen verwendet wurden, eindosiert. Es wurde eine Skala verwendet, um 40 den Gewichtsverlust einer jeden Trommel während des Pumpens zu überwachen. Über den Reaktormantel wurde mittels einer Kreislaufpumpe für das Wärmeübertragungsfluid erhitzt und gekühlt. Die Wärme wurde dem Wärmeübertragungsfluidreservoir mittels eines Paares von thermostatgeregelten elektrischen Heizkörpern zugeführt. Gerippte Kühlschläuche mit einem Wasservorhang sorgten, wenn sie in Betrieb genommen wurden, für eine rasche Kühlung. Der Kopfabschnitt des Reaktors war mit einem abgedichteten Einlaßloch für den Zusatz 45 der festen Maleinsäureanhydridbricks oder des Hydrochinons und mit einem Dampfkondensator versehen. Ein gekühlter Wasserkondensator und ein mit einem Abzugsventil versehener Abscheidekopf wurden verwendet, um 50 das Kondensat aus dem Dampfkondensator zu gewinnen. Das Produkt wurde aus dem Reaktor über ein Stößelventil in eine 10 µm-Filteranordnung und zu einem mit Ventil versehenen Ablaufauslaß abgezogen.

Es wurde folgende Reaktionsstöchiometrie und Reaktionsfolge angewendet:

	<u>Reaktionsstufe</u>	<u>Kumulative Reaktionszeit</u>
55	Wasserzusatz (14,1 kg bei 0,12 l/min) beginnend in eine 100 °C gerührte Lösung von Maleinsäureanhydrid (76,7 kg) unter 0,375 scfh Stickstoff	0 min
60	Erste 14,1 kg Wasser eingetragen, Beginn des Zusatzes der zweiten 14,1 kg Wasser	1 Stunde, 45 min

(Fortsetzung)

	<u>Reaktionsstufe</u>	<u>Kumulative Reaktionszeit</u>
5	Alles Wasser zugesetzt, Reaktionstemperatur zwischen 90-110 °C, Beginn der Kreislaufführung von Wasser und Kohlenwasserstoffdestillat zurück in den Reaktor	1 Stunde, 50 min
10	Beginn des Harzölzusatzes (145,3 kg bei 2,5 l/min)	2 Stunden
	Harzölzusatz beendet, Temperaturregler auf 135 °C eingestellt	2 Stunden, 55 min
15	Hydrolysereaktion beendet, Kreislaufführung von Wasser und Kohlenwasserstoffdestillat zurück zum Reaktor gestoppt (Säurezahl = 218)	4 Stunden, 55 min
20	Zusatz von Piperazin-Äthylenglykollösung (30,3 kg) Temperaturregler auf 160 °C eingestellt, Stickstoffspülung auf 7,5 scfh eingeregelt, Zusatz von 2,5-di-tert-Butylhydrochinon (12,6 g) als Prozeßinhibitor	5 Stunden, 50 min
	Reaktion bei 160 °C beendet, Temperaturregler auf 205 °C eingestellt (Säurezahl = 120)	7 Stunden, 50 min
25	205 °C erreicht	10 Stunden
	Stickstoffspülung auf 2,75 scfh eingestellt	11 Stunden, 40 min
30	Reaktion bei 205 °C beendet, Kühlung eingeschaltet, Stickstoffspülung auf 0,375 scfh gedrosselt	15 Stunden, 30 min
	Zusatz von Hydrochinon (58,9 g) bei 150 °C (Säurezahl = 27)	16 Stunden, 40 min
35	2 % O ₂ in N ₂ begonnen bei 125 °C	17 Stunden, 15 min
	Styrol (169,1 kg) zugesetzt bei 110 °C	18 Stunden
40	Styrolisiertes Harz abgezogen ¹	19 Stunden, 30 min

¹ enthielt 43 % Styrol.

45 L. Herstellung von VRP-L (Acrylat/Diisocyanat/Polyolverhältnis = 3/3/1).
 Toluoldiisocyanat (208,99 g; 1,2 MOL) und Phenthiazin (0,31 g) wurden in den Reaktor eingetragen und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 21 °C gehalten. Ein Gemisch von Polypropylen (Äthylen) Glykoladdukt von Glyzerin, hergestellt durch Umsetzung von 92,0 % Propylenoxid, 8,0 % Äthylenoxid-Gemisch mit Glyzerin bis zu einer durchschnittlichen Molmasse von 3000 (1200 g; 0,4 MOL) ZinnII-Octoat (0,85 g) und ein Organozinnsalz (Dabco 33LV) (0,85 g) wurde innerhalb einer Zeitperiode von 10 Minuten zugesetzt, um die Reaktionstemperatur auf 56 °C zu halten. Nach Beendigung des Zusatzes wurde die Reaktionstemperatur auf 65 °C erhöht und 75 Minuten auf diesem Wert gehalten. Am Ende dieser Nachreaktionszeit wurde 2-Hydroxyäthylacrylat (139,27 g; 1,20 MOL) innerhalb einer Minute zugesetzt. Ein exothermer Temperaturanstieg auf 73 °C fand statt und der Reaktor wurde sodann auf 76 °C erhitzt und 90 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten. Das Produkt wurde mit 0,08 g Hydrochinon inhibiert und sodann in im wesentlichen quantitativer Ausbeute gewonnen.

Beispiel 9 - Auswirkung von VRP-L auf das Harz K.

60 Klare, ungefüllte, 0,3 cm dicke Gußstücke wurden hergestellt und (wie früher beschrieben) bewertet, wobei die speziellen Gemische des mit Harzöl modifizierten ungesättigten Polyesteramidharzes und VRP-L verwendet wurden. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

5	Massen-% VRP	ohne (1)	4,9	10,0	15,2
	Zugfestigkeit (kPa)	49 782	49 437	39 991	19 237
	Dehnung (%)	1,70	2,20	4,40	12,40
	Biegefestigkeit (kPa)	71 639	74 052	71 087	32 958
	Biegemodul (kPa)	4 164 580	4 370 740	2 158 135	1 029 423
	Visuelles Aussehen	einphasig	einphasig	einphasig	einphasig

(1) Keine Ausführungsform der Erfindung

10

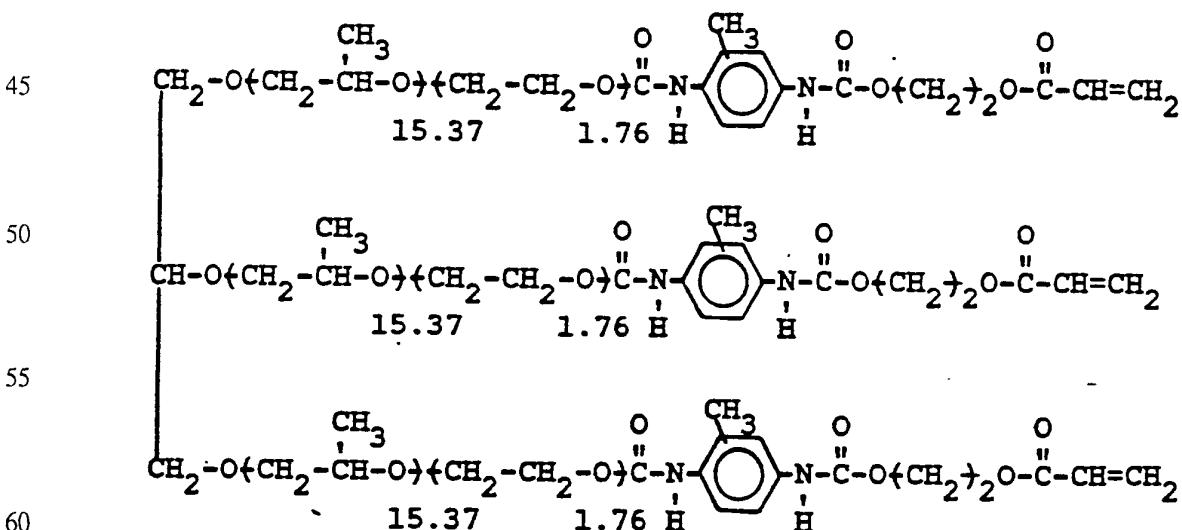
Der Unterschied in der Zugfestigkeit für die Massen enthaltend 0 und 4,9 Massen-% VRP-L liegt innerhalb des Bereiches experimenteller Fehler und ist als unbedeutend zu betrachten. Es konnte eine bedeutende Erhöhung der Dehnung festgestellt werden, die größte Zähigkeit wurde jedoch beim 4,9 %-Wert erreicht.

15

Beispiel 10 - Kombination eines innen biegsam gemachten Alkyds und eines VRP, bei dem die Polyglykolkomponente ein hydroxylalkyliertes Glyzerin ist.

A. Herstellung eines Urethanoligomers mit Vinylendgruppen aus einem hydroxyalkylierten Glyzerin, Toluoldiisocyanat und 2-Hydroxyäthylacrylat

Toluoldiisocyanat (1,20 MOL, 208,99 g) und Phenthiazin (0,02 Massen-%, 0,31 g) wurden in den Reaktor eingebracht und unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 21 °C gehalten. Das Toluoldiisocyanat wurde in einem Gemisch von 80 zu 20 Massen-% der 2,4- bzw. 2,6-Isomeren eingesetzt. Polypropylen (Äthylen) Glykoladdukt von Glyzerin, hergestellt durch Umsetzung von 92,0 % Propylenoxid und sodann 8,0 % Äthylenoxid mit Glyzerin bis zu einer durchschnittlichen Molekularmasse von 3000 (1,20 MOL Hydroxylgruppen, 1200,0 g) wurde mit ZinnII-Octoat (0,055 Massen-%, 0,85 g) und einem tert. Alkylamin-Katalysator (Dabco 33LV) (0,055 Massen-%, 0,85 g) vermischt und dieses Gemisch wurde in den Reaktor während einer 10 Minutenperiode (800 s) eingetragen. Ein exothermes Maximum von 56 °C wurde am Ende der Zugabe des hydroxyalkylierten Glyzerins und des Katalysators erreicht, wonach mit dem Erwärmen begonnen und eine Reaktionstemperatur von 65 °C sechs Minuten später (360 s) erreicht wurde. Die Reaktion wurde 75 Minuten lang (4500 s) bei 65 °C weiterlaufen gelassen, wonach die infrarotspektrophotometrische Analyse einer Filmprobe des Reaktionsproduktes zeigte, daß die Reaktion im wesentlichen beendet war (Verschwinden der Hydroxylgruppenabsorption). Zu diesem Zeitpunkt wurde 2-Hydroxyäthylacrylat (1,20 MOL, 139,27 g) in den Reaktor während einer Periode von einer Minute (60 s) eingebracht. Ein exothermes Maximum von 73 °C trat auf, wonach der Reaktor auf 76 °C erhitzt und 90 Minuten lang (5400 s) auf dieser Temperatur gehalten wurde, nach welcher Zeit die infrarotspektrophotometrische Analyse einer Filmprobe des Reaktionsproduktes zeigte, daß die Reaktion im wesentlichen beendet war (Verschwinden der Isocyanatgruppenabsorption). Hydrochinon (0,08 g) wurde als Inhibitor hinzugefügt und das Produkt als durchsichtige viskose Flüssigkeit der folgenden statistischen Struktur, entsprechend einer Molekularmasse von 3830, gewonnen:



B. Herstellung eines mit Dicyclopentadien modifizierten ungesättigten Polyesteramids mit einer biegsammachenden Glykolätherkomponente.

Ein mit Dicyclopentadien modifiziertes ungesättigtes Polyesteramid wurde in einem 100 Gallonen-Reaktor aus rostfreiem Stahl 316 hergestellt. Der Reaktor war mit einem mechanischen Rührer, mit Einlaßleitungen, die mit Strömungsmeter kontrolliert waren, und entsprechenden Ventileinrichtungen für die Zufuhr von Stickstoff, Dicyclopentadienkonzentrat, Propylenglykol-Piperazin-Polypropoxylat von Glyzerin mit Propylenoxid (Mol-Verhältnis 1 zu 9)-Lösung und Styrol ausgerüstet. Das Dicyclopentadienkonzentrat enthielt 99,23 Massen-% veresterbare reaktionsfähige Kohlenwasserstoffkomponenten, einschließlich 81,4 Massen-% Dicyclopentadien, 11,86 Massen-% Isopren-Cyclopentadiencodimer, 0,16 Massen-% Tricyclopentadien und 0,59 Massen-% Methylcyclopentadien-Cyclopentadiencodimer.

Die flüssigen Reaktionskomponenten wurden in den Reaktor jeweils aus Trommeln unter Verwendung kalibrierter Trommelpumpen eingetragen. Eine Skala wurde verwendet, um die Gewichtsabnahme einer jeden Trommel während des Pumpens zu überwachen. Über eine Zirkulationspumpe für das Wärmeübertragungsfluid wurde der Reaktormantel geheizt und gekühlt. Die Wärme wurde dem Wärmeübertragungsfluidbehälter über ein Paar mit Thermostat in-line gesteuerten elektrischen Heizkörpern zugeführt. Gerippte Kühlslangen mit einem Wasservorhang sorgt für eine rasche Kühlung, wenn sie eingesetzt wurden. Der Kopfabschnitt des Reaktors war mit einem Eintragsloch für die Einbringung der festen Maleinsäureanhydridbriketts oder des Hydrochinons und einem Dampfmantelkondensator versehen. Ein gekühlter Wasserkondensator und ein in einem Abzugsventil versehener Austragstopf wurden zur Gewinnung des Kondensats aus dem Dampfmantelkondensator verwendet. Das Produkt wurde aus dem Reaktor über ein Stößelventil in eine 10 μm -Filteranordnung und zu einem mit Ventil gesteuerten Austragsauslaß abgezogen.

Es wurde folgende Reaktionsstöchiometrie verwendet:

25	Maleinsäureanhydrid	65,5 kg
	Wasser	13,2 kg
	Dicyclopentadienkonzentrat	79,7 kg
30	72,64 Massen-% Polypropoxylat von Glycerin und 4,34 Massen-% Piperazin in Propylenglykollösung	79,5 kg
	Hydrochinon - Zusatz 1	5,6 g
	Zusatz 2	58,9 g
35	Styrol	169,1 kg

Die nachstehende Reaktionsfolge wurde angewendet:

	<u>Reaktionsstufe</u>	<u>Kumulative Reaktionszeit</u>
40	Wasserzusatz begonnen in die gerührte Lösung von 70 °C von Maleinsäureanhydrid und Hydrochinon (Zusatz 1) unter 0,38 scfh Stickstoff	0 min
45	Dicyclopentadienkonzentrat, Beginn des Zusatzes	2 min
	Wasser und Dicyclopentadienkonzentratzusätze beendet	2 min
50	Hydrolysereaktion beendet (Säurezahl)	4 Stunden 45 min (259)
	Piperazin-Propylenglykol-Glyzerin-Polypropoxylatlösung zugesetzt, Temperaturregler auf 160 °C eingestellt, Stickstoffspülung auf 2 scfh eingestellt	5 Stunden
	Reaktion bei 160 °C beendet und Temperatur auf 205 °C eingestellt	7 Stunden 45 min
60	Stickstoffspülung auf 2,8 scfh eingestellt	15 Stunden 45 min
	Reaktion bei 205 °C beendet und Kühlung gestartet (Säurezahl)	19 Stunden 45 min (27)

(Fortsetzung)

	<u>Reaktionsstufe</u>	<u>Kumulative Reaktionszeit</u>
5	Hydrochinon (Zusatz 2), 2 % O ₂ in N ₂ begonnen	20 Stunden 40 min
	Styrolzusatz bei 110 °C	22 Stunden 40 min
10	Styrolisiertes Harz abgezogen ¹	25 Stunden 10 min

¹ enthielt 43 Massen-% Styrol.

15 C. Herstellung und Härtung von Urethanoligomer mit Vinylendgruppen und mit Dicyclopentadien
modifizierten ungesättigten Polyesteramidharz-Ansätzen

20 Anteile von Urethanoligomer mit Vinylendgruppen aus obigem Absatz A und Anteile des mit
Dicyclopentadien modifizierten ungesättigten Polyesteramidharzes aus dem Abschnitt B wurden mit zusätzlichem
Styrol zu folgenden Ansätzen vermischt:

	<u>Komponente</u>	<u>Ansätze (Massen-%/PHR)</u>		
		<u>A</u> Massen-%/PHR	<u>B</u> Massen-%/PHR	<u>C</u> Massen-%/PHR
25	Urethanoligomer mit Vinylendgruppen	14,8/40,8	17,2/49,6	19,5/58,5
30	Mit Dicyclopentadien modifiziertes ungesättigtes Polyesteramidalkyd (styrolfreie Basis)	36,3/100	34,7/100	33,3/100
	Styrol (aus Harz plus zugesetzt)	48,9/135	48,1/139	47,2/142

35 Klare, ungefüllte, 1/8 Zoll-Gußproben wurden unter Verwendung eines Härtersystems bestehend aus
2 Massen-% Methyläthylketonperoxid, 0,6 Massen-% Kobaltnaphthenat (6 %) und 0,3 Massen-%
Dimethylanilin bei Raumtemperatur (25 °C) hergestellt. Die Gußproben wurden bei 100 °C 2,0 Stunden lang
nachgehärtet, und sodann zur Herstellung von Teststücken für die Bewertung der mechanischen Eigenschaften
40 verwendet. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

		<u>Ansatz</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
45	Brookfield-Viskosität (cp)	95	102	105
	Dehnung (%)	35,8	42,5	43,6
	Zugfestigkeit (kPa)	35 751	29 290	26 153
	Barcol-Härte	12	12	14
50	Visuelles Aussehen	einphasig	einphasig	einphasig

Unter Verwendung eines Härtersystems bestehend aus 2,25 Massen-% Methyläthylketonperoxid, 0,4 Massen-% Kobaltnaphthenat (6 %) und 0,2 Massen-% Dimethylanilin wurden mit dem Ansatz C folgende Ergebnisse im SPI-Geltest (84 °C) erzielt:

55	Gelzeit	0,9 min
	Härtungszeit	2,75 min
	Exothermes Maximum	160,6 °C

Unter Verwendung eines Härtersystems bestehend aus 1,50 Massen-% Benzoylperoxid und 0,5 Massen-% Dimethylanilin wurden mit dem Ansatz C im SPI-Geltest (84 °C) folgende Ergebnisse erzielt:

5	Gelzeit	1,25 min
	Härtungszeit	3,4 min
	Exothermes Maximum	181,8 °C

10 Es ist zu beachten, daß außerordentlich hohe prozentuelle Dehnungswerte erzielt wurden. Die Zugfestigkeit nahm mit der Zunahme der Menge des VRP von 40,8 auf 58,5 phr ab, sie war jedoch noch immer mehr als angemessen. Ansätze (VRP/Alkyd/Styrolharze) von der in diesem Beispiel geoffenbarten Art erwiesen sich als eminent geeignet für den Zusatz zu sogenannten Polymerzementen, die in Brückenbelegen verwendet werden.

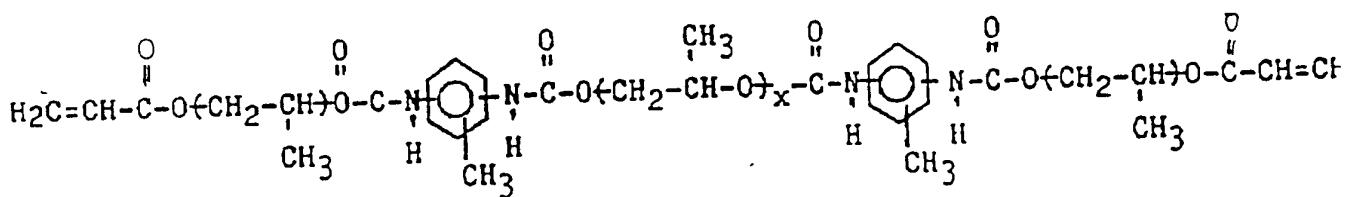
15

PATENTANSPRÜCHE

20

1. Härtbare, biegsam gemachte Polyestermasse, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im Gemisch aus:
 - a) einem ungesättigten Polyester- und/oder Polyesteramidalkyd mit wenigstens einer Polycycloalkenylendgruppe, enthaltend gegebenenfalls eine biegsam machende, von einem Polyglykol abgeleitete Gruppe, und
 - b) einem biegsam machenden, aus Polyglykol- und Urethaneinheiten aufgebautem Urethanoligomer mit (1) zwei oder mehreren Endgruppen, von denen wenigstens eine vinylaktiv ist, und (2) mit einem Massenmittel der Molekularmasse von weniger als 22.000, wobei die Massenteile des Oligomers pro 100 Teile des genannten Alkyds derart gewählt sind, daß das Oligomer nicht aus der Phase ausfällt, wenn die Masse gehärtet wird und in einem Bereich von 1 bis 60, wenn das Alkyd die biegsam machende Gruppe enthält, jedoch unter 20 liegt, wenn die letztgenannte Gruppe nicht im Alkyd eingeschlossen ist.
2. Masse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 25 bis 400 Massenteile eines nichtharzartigen Vinylmonomers pro 100 Teile des genannten Alkyds enthält.
3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkyd zwei der genannten Polycycloalkenylendgruppen besitzt.
4. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens zwei der Endgruppen im genannten Oligomer vinylaktiv sind.
5. Masse nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß jede der genannten Endgruppen von einer Vinylverbindung ableitbar ist, die aus der Gruppe Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, Monoacrylate oder -methacrylate von Polyäthylen-, Polypropylen- oder Polybutylenglykol, Isocyanatoäthyl- oder 2-Isocyanatopropylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Vinyl- oder Isopropenylisocyanat oder ein Isopropenylphenol, ausgewählt ist.
6. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das genannte Monomer zugegen ist und aus Styrol besteht.
7. Masse nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkyd keine biegsammachende Gruppe enthält und das Styrol in einer Menge von 58 bis 68 phr zugegen ist.
8. Masse nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkyd die biegsammachende Gruppe enthält und das Styrol in einer Menge von 130 bis 150 phr zugegen ist.
9. Masse nach Anspruch 5, 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oligomer von 2-Hydroxypropylacrylat ableitbar ist und die statistische Formel

60



$$x = \sim 34$$

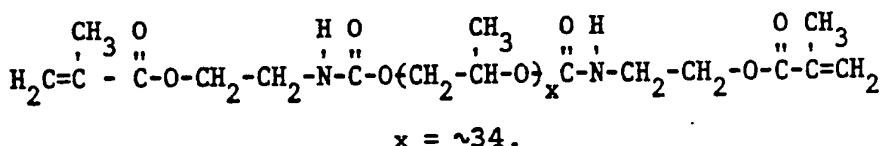
besitzt.

15

10. Masse nach Anspruch 5, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligomer von 2-Isocyanatoäthylmethacrylat ableitbar ist und folgende statistische Formel

20

25



$$x = \sim 34.$$

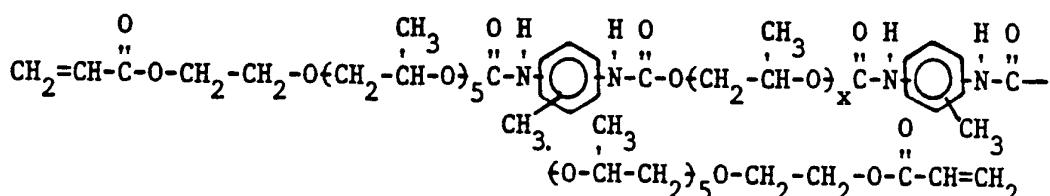
30

35

11. Masse nach Anspruch 5, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligomer vom Mono(2-hydroxyäthylacrylat)äther von Pentapropylenglykol-1,2 ableitbar ist und folgende statistische Formel

40

45



50

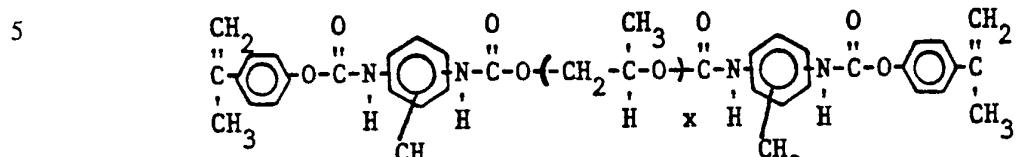
$$\text{worin } x = \sim 34.$$

55

besitzt.

60

12. Masse nach Anspruch 5, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligomer von p-Isopropenylphenol ableitbar ist und folgende statistische Formel



worin $x = \sim 34$.

15

besitzt.

13. Masse nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oligomer in einer Menge von 6 bis 16 phr vorhanden ist.

20

14. Masse nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oligomer in einer Menge von 41 bis 59 phr vorhanden ist.

25

15. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkyd das Reaktionsprodukt von

(a) Dicyclopentadien oder einem Konzentrat hievon, Maleinsäure und, gegebenenfalls, Wasser oder
 (b) Dicyclopentadien oder einem Konzentrat hievon, Wasser und Maleinsäureanhydrid oder einem Gemisch hievon mit Maleinsäure
 mit einem Polyol und, gegebenenfalls, einem Diamin ist.

30

16. Masse nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkyd eine biegsammachende Gruppe enthält, welche von einem Polyglykol abgeleitet ist, welches das Polyol bildet, und daß der Polyglykolteil im Oligomer von einem alkoxylierten Triol abgeleitet ist.

35

17. Masse nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyol auch ein alkoxyliertes Triol ist.

18. Masse nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die biegsammachende Gruppe im Alkyd und der Polyglykolteil im Oligomer beide vom selben alkoxylierten Triol abgeleitet sind.

40

19. Masse nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das alkoxylierte Triol ein propoxyliertes Glyzerin ist.

20. Masse nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das genannte Oligomer in einer Menge von 38 bis 60 phr vorhanden ist.

45

21. Masse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkyd mit Harzöl modifiziert ist.

22. Masse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oligomer ein Reaktionsprodukt von einem Molanteil eines Polyglykols, etwa 1,7 bis 2 Molanteilen eines monomeren Diisocyanats und etwa 2 Molanteilen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats ist, wobei das Polyglykol ein Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 ist.

23. Gehärtete Masse nach einem der vorhergehenden Ansprüche.