



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 09 D 3/64
C 08 L 67/06
B 05 D 7/14
H 01 B 3/42

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

643 584

<p>⑳ Gesuchsnummer: 1560/79</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 16.02.1979</p> <p>㉓ Priorität(en): 17.02.1978 US 878858</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.06.1984</p> <p>④ Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1984</p>	<p>㉗ Inhaber: Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh/PA (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Frank A. Sattler, Monroeville/PA (US) George D. Dixon, Monroeville/PA (US)</p> <p>㉙ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	--

⑤④ Beschichtungsmasse.

⑤⑦ Die Masse weist eine Mischung aus (1) einem ölfreien copolymerisierbaren System und (2) 2,0 bis 10,0 Gew.-Teilen eines Photoinitiators pro 100 Gew.-Teile des copolymerisierbaren Systems auf. Diese Mischung enthält 100 Gew.-% Feststoffe.

Das copolymerisierbare System (1) besteht aus (A) 40 bis 90 Gew.-% einer Alkydkomponente und (B) 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Acrylatmonomeren. Die Alkydkomponente (A) besteht aus (i) 55 bis 70 Äquivalent-% mindestens eines mehrwertigen Alkohols und (ii) 30 bis 45 Äquivalent-% einer Mischung organischer zweibasischer Säuren. Die Mischung (ii) besteht aus (a) 40 bis 90 Äquivalent-% mindestens einer organischen aromatischen zweibasischen Säure oder eines Esters oder Anhydrids davon und/oder Trimellitsäureanhydrid und (b) 10 bis 60 Äquivalent-% mindestens einer organischen ungesättigten aliphatischen zweibasischen Säure oder eines Anhydrids davon.

Der Photoinitiator (2) bewirkt bei Ultraviolettbestrahlung die vollständige Härtung der Masse.

Die Beschichtungsmasse hat eine Viskosität von bis zu 2 Pa.s bei 25°C und vermag ohne Anwendung von Wärme einen durch Ultraviolettbestrahlung gehärteten, harten, dünnen Film zu bilden. Sie hat eine gute Topfzeit, eine geringe Flüchtigkeit, gute thermische Eigenschaften und ohne Zusatz nicht-reaktiver Verdünnungs- oder Lösungsmittel eine niedrige Viskosität.

PATENTANSPRÜCHE

1. Lösungsmittelfreie niedrigviskose, lichtempfindliche, ölfreie Beschichtungsmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine 100 Gew.-% Feststoffe enthaltende Mischung der folgenden Bestandteile aufweist: (1) ein ölfreies copolymerisierbares System, bestehend aus: (A) 40 bis 90 Gew.-% einer Alkyd-komponente, bestehend aus: (i) 55 bis 70 Äquivalent-% mindestens eines mehrwertigen Alkohols und (ii) 30 bis 45 Äquivalent-% einer Mischung organischer zweibasischer Säuren, bestehend aus: (a) 40 bis 90 Äquivalent-% mindestens einer organischen aromatischen zweibasischen Säure oder eines Esters oder Anhydrids davon und/oder Trimellitsäureanhydrid und (b) 10 bis 60 Äquivalent-% mindestens einer organischen ungesättigten aliphatischen zwei basischen Säure oder eines Anhydrids davon, und (B) 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Acrylatmonomeren, und (2) 20 bis 10,0 Gew.-% Teile mindestens eines Photoinitiators pro 100 Gew.-% Teile des copolymerisierbaren Systems, wobei der Photoinitiator bei Ultravioletbestrahlung die vollständige Härtung der Masse bewirkt und dass die Masse eine Viskosität von bis zu 2 Pa.s. bei 25 °C hat und ohne Anwendung von Wärme einen durch Ultravioletbestrahlung gehärteten, harten, dünnen Film zu bilden vermag.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatmonomer ein Polyacrylat mit mindestens zwei Acrylsäuregruppen ist und ein Molekulargewicht von über 110 sowie einen Siedepunkt von über 200 °C hat und dass die Masse nach dem Härten eine Temperaturfestigkeit (temperature capability) zwischen 135 und 180 °C hat.

3. Masse nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität von bis zu 0,9 Pa. s hat und einen durch Ultravioletbestrahlung gehärteten lochfreien Film mit einer Dicke von weniger als 0,013 mm zu bilden vermag.

4. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylatmonomer Hexandioldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Tetraäthylenglycoldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, 2-Äthylhexylacrylat und/oder 2-Hydroxyäthylacrylat ist.

5. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Äthylenglycol, Glycerin, 1,2-Propandiol, Diäthylenglycol, Triäthylenglycol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, 1,4-Butandiol 1,5-Pentandiol, Pentaerythrit und/oder Tris-(hydroxyalkyl)-isocyanurat ist.

6. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) Isophthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, Dimethylisophthalat oder eine Mischung davon ist und dass die Komponente (b) Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure ist.

7) Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator Benzophenon, Diäthoxyacetophenon, Benzoinmethyläther, Benzoinäthyläther, Benzoinisopropyläther, Chlorthioxanthanon, Azo-bis-isobutyronitril N-Methyldiäthanolamin-Benzophenon oder eine Mischung davon ist.

8) Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 0,005 bis 0,5 Gew.-% Teile eines Inhibitors pro 100 Gew.-% Teile Beschichtungsmasse enthält, wobei der Inhibitor wirksam das Gelieren bei 25 °C verhindert, und dass die aromatische zweibasische Säure Terephthalsäure ist.

9) Verfahren zum Beschichten eines Metallsubstrats mit einem dünnen isolierenden Film, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Beschichtung aus einer Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einer Dicke von weniger als 0,13 m aufbringt und das beschichtete Metallsubstrat mit einer Ge-

schwindigkeit, die ohne Anwendung von Wärme eine vollständige Härtung der Beschichtungsmasse zu einem lochfreien, harten, dünnen Film bewirkt, kontinuierlich an einer Ultravioletlichtquelle vorbeiführt.

Die Erfindung betrifft eine lösungsmittelfreie, niedrigviskose, lichtempfindliche und ölfreie Beschichtungsmasse.

10 Polyesterharze sind bereits bekannt, bei denen ein Alkydbestandteil mit etwa 50 Gew.-% eines Vinylmonomers wie Styrol umgesetzt wird, um ein schnelltrocknendes Harz zu erhalten, das durch Hinzufügung von aromatischem Naphtha oder einem anderen Lösungsmittel verdünnt werden kann, wie in der US-PS 3 743 615 dargestellt wird. Die Verwendung von Materialien mit niedrigem Molekulargewicht und grossen Mengen von Lösungsmitteln lieferten jedoch Filme, die dazu neigten verhältnismässig weich zu sein, ausserdem ergaben sich Feuergefährdung sowie ökologische Probleme. Die 15 US-Patentschrift 3 620 989 versucht diese Probleme dadurch zu lösen, dass eine Wasseremulsion ein auf Öl basierendes Copolymer von Glycerin Sojaöl, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäure und Äthylhexylacrylat oder Vinylacetat mit einem grossen Überschuss an Maleinanhydrid gegenüber der Phthalsäure verwendet wurde. In der US-Patentschrift 4 077 925 wird ein nichtwässriges Polyesterharz offenbart, das eine hohe 25 Temperaturfestigkeit aufweist und zum Imprägnieren dicker Glimmerisolation dient. Dieses Harz umfasst eine auf Fettsäureöl basierende Alkydkomponente, die mit einem Alkylacrylatmonomer umgesetzt wird. Derartige auf Fettsäureöl basierende Produkte haben zwar sehr gute thermische Eigenschaften, können jedoch nicht leicht in Dicken von weniger als ungefähr 0,013 mm auf Metallsubstrate aufgetragen werden. Zwar können Photoinitiatoren zur Einleitung des Gelie- 30 rens vorhanden sein, jedoch liefert eine Ultravioletaushärtung weiche Filme, und für eine vollständige Aushärtung ist die Zufuhr von Wärme notwendig.

Die Kerne von Transformatoren und Generatoren bestehen aus Blechen die aus fortlaufendem Rollenstahlblech aus- 40 gestanzt werden. Es ist günstig, zwischen diesen Blechen eine sehr dünne ausserordentlich zähe Isolierschicht zu haben. Je dünner die Isolationsschicht ist, desto geringer werden die Kernabmessungen. Viel Zeit und viel Arbeit würde eingespart, wenn Rollenstahlblech ununterbrochen mit einer sehr 45 dünnen Schicht aus Isoliermaterial beschichtet werden könnte, bevor das Stanzen durchgeführt wird. Zu diesem Zweck wäre ein sehr niedrigviskoses Beschichtungsharz notwendig, das schnell aufgetragen werden könnte und ohne Nadellöcher aushärten würde, um so einen zähen Film zu bilden. Die Beschichtung von Metallen ergibt im übrigen noch be- 50 sondere Probleme hinsichtlich der Metallbenetzung und der Filmhaftung.

Bezüglich der Beschichtungsmassen für Metalle offenbart die US-PS Nr. 3 669 825 0,25 mm dicke photoempfindliche 55 Metallbeschichtungsmassen. Diese Massen umfassen einen katalysatorfreien Polyester, der mit einem Styrolvinylmonomer in Verbindung mit einem organischen substituierten Ester einer Metallsäure wie Titan- oder Zirkoniumsäure als adhäsionsförderndes Mittel gemischt ist. Die Beschichtungsmasse wird kontinuierlich auf ein Substrat aufgebracht, das sich auf einem sich mit ungefähr 6 m/min bewegenden Förderer befindet. Die Beschichtung ist in derartig dicken Schichten ohne Katalysator durch anfängliche Strahlungsbehandlung und durch nachfolgende Wärmeaushärtung oder durch die 60 Anwendung von energiereicher Strahlung wie Elektronenbombardement mittels Radium oder Strontium 90 aus- härtbar.

Gemäss der US-PS Nr. 3 567 494 sind Ofenbackzyklen

oder die Benützung von gefährlichen Strahlungsquellen nicht notwendig. Es werden dünne durch UV-Strahlung aushärtbare Metallbeschichtungsmassen beschrieben die keine haftungsfördernden Zusatzstoffe zur Metallbenetzung benötigen. Die Beschichtungsmassen enthalten Acrylester, die unter einer Stickstoffatmosphäre und mit einem Kondensationskatalysator durch Veresterung eines mehrwertigen Alkohols mit Acrylsäure, einer monofunktionellen aliphatischen Säure und einer gesättigten aliphatischen oder ungesättigten Dicarbonsäure in einem Toluolmedium hergestellt wurden. Nach der Entfernung des Lösungsmittels ergibt sich ein viskoses Acrylesterreaktionsprodukt, das mittels UV-Strahlung ausgehärtet werden kann, um so Filme mit einer Dicke von 0,0025 bis 0,05 mm zu erhalten. Derartige Filme haben jedoch schlechte thermische Eigenschaften.

Was benötigt wird, ist eine lösungsmittelfreie, niedrigviskose, lichtempfindliche, ölfreie Beschichtungsmasse, die gute Topfzeit, niedrige Flüchtigkeit, gute thermische Eigenschaften und eine niedrige Viskosität ohne Zusatz von nichtreaktiven Verdünnungs- oder Lösungsmitteln aufweist, wobei die Beschichtungsmasse schnell auf Metallfolien oder Metallstreifen in Dicken aufgetragen werden kann, die unterhalb von 0,13 mm, vorzugsweise unterhalb von etwa 0,013 mm, liegen. Die Masse sollte unter ausschliesslicher Ultraviolettbestrahlung ohne Erhitzung und ohne oberflächliche Inhibition zu einer harten, kratzfesten und zähen Isolierung aushärten, wobei keine Lösungsmittelentfernung notwendig und keine Feuergefahr vorhanden sein soll.

Die erfindungsgemässe Beschichtungsmasse ist nun dadurch gekennzeichnet, dass sie eine 100 Gew.-% Feststoffe enthaltende Mischung der folgenden Bestandteile aufweist: (1) ein ölfreies copolymerisierbares System, bestehend aus: (A) 40 bis 90 Gew.-% einer Alkydkomponente, bestehend aus (i) 55 bis 70 Äquivalent-% mindestens eines mehrwertigen Alkohols und (ii) 30 bis 45 Äquivalent-% einer Mischung organischer zweibasischer Säuren, bestehen aus: (a) 40 bis 90 Äquivalent-% mindestens einer organischen aromatischen zweibasischen Säure oder eines Esters oder Anhydrids davon und/oder Trimellitsäureanhydrid und (b) 10 bis 60 Äquivalent-% mindestens einer organischen ungesättigten aliphatischen zweibasischen Säure oder eines Anhydrids davon, und (B) 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines Acrylatmonomeren, und (2) 2,0 bis 10,0 Gew.-% Teile mindestens eines Photoinitiators pro 100 Gew.-% Teile des copolymerisierbaren Systems, wobei der Photoinitiator bei Ultraviolettbestrahlung die vollständige Härtung der Masse bewirkt, und dass die Masse eine Viskosität von bis zu 2 Pa.s bei 25 °C hat und ohne Anwendung von Wärme einen durch Ultraviolettbestrahlung gehärteten, harten, dünnen Film zu bilden vermag.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zum Beschichten eines Metallsubstrats mit einem dünnen isolierenden Film, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Beschichtung aus einer vorstehend geschilderten Masse mit einer Dicke von weniger als 0,13 mm aufbringt und das beschichtete Metallsubstrat mit einer Geschwindigkeit die ohne Anwendung von Wärme eine vollständige Härtung der Beschichtungsmasse zu einem lochfreien, harten dünnen Film bewirkt kontinuierlich an einer Ultraviolettlichtquelle vorbeführt.

Der mehrwertige Alkohol in der Alkydkomponente ist beispielsweise Glycerin. Die Komponente (B) hat vorzugsweise einen hohen Siedepunkt und enthält vorzugsweise mindestens zwei Acrylsäuregruppen, wie beispielsweise Tetraäthylenglycoldiacrylat und Hexandioldiacrylat.

Die Beschichtungsmasse enthält 40 bis 90 Gew.-% der Alkydkomponente und 10 bis 60 Gew.-% des Acrylmonomeren. Bei Verwendung von geeigneten Inhibitoren und Photoinitiatoren kann eine zu 100 % aus Feststoffen bestehende

Harzmasse gebildet werden die eine geringe Flüchtigkeit, eine gute Topfzeit sowie eine Viskosität von weniger als 2 Pa.s, vorzugsweise weniger als 0,9 Pa.s bei 25 °C aufweist, ohne dass nichtreaktive Verdünnungs- oder Lösungsmittel hinzugefügt werden müssten. Die Harzmasse hat in der Regel einen Flammpunkt über 45 °C, härtet schnell zu einem zähen Film aus und zeigt Temperaturfestigkeit bis zu Temperaturen von 135 bis 180 °C (Klasse H).

Diese Massen können in sehr dünner Schicht auf jedes geeignete Substrat aufgebracht werden und ergeben keine Probleme bezüglich der Umweltverschmutzung, da sie kein Lösungsmittel enthalten. Diese Harzmassen können unter Ultraviolettbestrahlung schnell aushärten, um einen harten, zähen abriebfesten, nadellochfreien Film mit einer Dicke von weniger als 0,13 mm, vorzugsweise weniger als 0,013 mm, zu bilden, wobei diese Harze besonders geeignet sind, um Isolationsschichten für die Bleche von Transformator- und Generatorkernen zu bilden. Der beschichtete Gegenstand kann kontinuierlich an einer Ultraviolettlichtquelle vorbeigeführt werden, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die wirksam ist, um den Film ohne die Anwendung von Hitze auszuhärten.

Für die vorliegende Erfindung brauchbare Alkydkomponenten (A) können durch unterschiedliche Verfahren hergestellt werden einschliesslich Kondensation von mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Diäthylenglycol oder Tris-(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat, mit einer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid, wie Tetraphthalsäure und Maleinsäureanhydrid. Die Kondensation erfolgt gewöhnlich in Gegenwart von Kondensationsreaktionskatalysatoren. Inhibitoren können hinzugefügt werden, um eine Gelierung bei Raumtemperatur zu verhindern und die Topfzeit zu verbessern. Diese Alkydkomponente wird dann mit dem Acrylatmonomeren (B) gemischt.

Die Alkydkomponente (A) wird z.B. dadurch erzeugt, dass die mehrwertigen Alkohole, die Säuren und die Kondensationsreaktionskatalysatoren etwa 5 bis 10 Stunden lang auf 150 bis 240 °C erhitzt werden. Die Reaktion kann durch Bestimmung der Säurezahl, das ist die Anzahl der Milligramm KOH, die der in einem Gramm Harz vorhandenen Azidität äquivalent ist, verfolgt werden. Die Reaktion wird zweckmässig fortgesetzt, bis die Säurezahl auf 5 bis 25 abgesunken ist. Die Alkydkomponente kann dann auf eine Temperatur von weniger als ungefähr 120 °C abgekühlt und ein Inhibitor zugesetzt werden. Die Alkydkomponente kann dann in dem Acrylatmonomeren (B) gelöst werden. Die Herstellung und die im allgemeinen verwendeten Materialien sind bekannt; es sei auf das Buch «Plastic Materials» von J.A. Brydson, Seiten 431 bis 450 (1966) hingewiesen, wo eine vollständige Beschreibung der Synthese und der Eigenschaften dieser Materialien zu finden ist.

Erfindungsgemäss werden Vinylmonomeren, wie Styrol, und keine Fettsäuren oder Fettsäureöle verwendet, da sie erheblich dazu beitragen würden, den ausgehärteten Film weich zu machen, und ausserdem die Aushärtungsgeschwindigkeit verringern.

Es werden keine nichtreaktiven Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Methylcellosolve oder Xylol, verwendet. Die erfindungsgemässe Masse ist vielmehr als lösungsmittelfrei anzusehen. Wasser kann zur Einleitung der Kondensationsreaktion verwendet werden. Es treten keine Luftverunreinigungsprobleme durch Lösungsmittelentfernung auf; die Zusammensetzung ist so gewählt, dass bereits ohne Lösungsmittel eine niedrige Viskosität erhalten wird.

Der hier benutzte Ausdruck «Äquivalent-%» ist bekanntlich wie folgt definiert:

$$\text{Äquivalent-\%} = \frac{100 (A_n \times F_n)}{\Sigma (A_i \times F_i)}$$

worin A_n die Anzahl Mole eines bestimmten Bestandteils und F_n die Funktionalität dieses Bestandteils bedeuten und $\Sigma (A_i \times F_i)$ die Summe aus den Produkten der Anzahl Mole aller Bestandteile mit der Funktionalität der betreffenden Bestandteile bedeutet.

Alle Bestandteile, die reaktive Gruppen haben, werden in der Summe berücksichtigt, die als Nenner in der obigen Formel dient, unabhängig davon, ob sie nach Aushärtung bereits reagiert haben oder noch für die Reaktion zur Verfügung stehen. Die funktionellen Gruppen sind Anhydrid, Carboxyl und Hydroxyl. Die mehrwertigen Alkohole können bifunktionell oder trifunktionell sein, die zweibasischen Säuren sind bifunktionell, obwohl Trimellitsäureanhydrid als trifunktionell angesehen werden sollte.

Brauchbare mehrwertige Alkohole sind beispielsweise Äthylenglycol, Glycerin, 1,2-Propandiol (Propylenglycol), Diäthylenglycol, Triäthylenglycol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol Pentaerythrit und Tris-(hydroxyalkyl)-isocyanurate, wie Tris-(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat und dergleichen. Es versteht sich, dass auch die Tautomeren der Isocyanuratverbindungen, wie Tris-(2-hydroxyäthyl)-cyanurat, angewendet werden können. Diese mehrwertigen Alkohole können allein oder in Mischungen verwendet werden.

Brauchbare Komponenten (a) sind beispielsweise Iso-phthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure, Dimethylterephthalsäureester, Dimethylisophthalsäureester, Trimellitsäureanhydrid und deren Mischungen. Von diesen werden Terephthalsäure und Dimethylterephthalat bevorzugt, da sie härtere, gegen Abrieb widerstandsfähigere Filme ergeben und bessere thermische Eigenschaften aufweisen.

Brauchbare Komponenten (b) sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und deren Mischungen. Beide Komponenten (a) und (b) müssen vorhanden sein.

Die Komponente (a) ist eine kritische Komponente; sie trägt hauptsächlich zur guten Hochtemperaturstabilität der Alkydkomponente bei und sollte im allgemeinen auf molarer Basis in grösserer Menge vorhanden sein. Die Komponente (b) muss vorhanden sein, um die Alkydkomponente mit der Komponente (B) zu copolymerisieren. In der Formulierung sind keine gesättigten aliphatischen Säuren wie Malonsäure oder Bernsteinsäure, oder Vinylsäuren, wie Acrylsäure, enthalten, da sie im allgemeinen die Temperaturbeständigkeit der Beschichtung verschlechtern.

Brauchbare Acrylatmonomere sind solche, die vorzugsweise mindestens zwei Acrylsäuregruppen enthalten und Siedepunkte über etwa 200 °C und Molekulargewichte über etwa 110 aufweisen. Diese Art von Monomeren sind weniger flüchtig und härten schneller zu zäheren, härteren und thermisch stabileren Filmen aus, als einfache Acrylate, wie Methyl- oder Äthylacrylatmonomere, die als nicht vorteilhaft ermittelte wurden. Bei den bevorzugten Acrylmonomeren, die mindestens zwei Acrylsäuregruppen aufweisen, werden die Sauerstoffretardierungseffekte während der Ultraviolettbestrahlungsaushärtung bei dieser speziellen Masse stark verringert, wodurch Fettsäureöle ausgeschlossen werden.

Brauchbare Acrylatmonomere sind beispielsweise Hexandioldiacrylat (HDDA), Neopentylglycoldiacrylat (NPGDA), Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), Tetraäthylenglycoldiacrylat (TEGDA) und Pentaerythrittriacrylat, wobei die ersten vier Acrylmonomere vorzuziehen sind. Diese Polyacrylatmonomere können allein oder in Mischungen verwendet werden oder in Mischung mit Monoacrylatmonomeren, wie z.B. 2-Äthylhexylacrylat oder 2-Hydroxyäthylacrylat und dergleichen, Alkoxyäthylacrylatmonomeren, wie z.B. 2-Methoxyäthylacrylat oder 2-Äthoxyäthylacrylat und derglei-

chen, oder Aryloxyäthylacrylatmonomeren, wie beispielsweise 2-Phenoxyäthylacrylat. Diese Monoacrylatmonomere sollen in der Regel nicht mehr als 10 Gew.-% der Acrylatkomponente ausmachen, d.h., das Gewichtsverhältnis Polyacrylatmonomer zu Monoacrylatmonomer kann von 10:0 bis 9:1 reichen. Mehr als 10 Gew.-% Monoacrylat führt zu einer Verringerung der Härte des ausgehärteten Films.

Diese Acrylatmonomere ergeben in der Regel einen Flammpunkt der Massen von mehr als 45 °C. Mit Flammpunkt ist die tiefste Temperatur gemeint, bei der die Masse in einem offenen Gefäss so viel brennbare Dämpfe abgibt, um einen momentanen Feuerblitz zu erzeugen, wenn eine kleine Flamme nahe an ihrer Oberfläche vorbeigeführt wird.

Zusätzlich werden bei der Herstellung der Alkydkomponente (A) Katalysatoren verwendet, die wirksam als Kondensationsreaktionsförderer arbeiten, wie beispielsweise Dibutylzinnnoxid, Zinnoxalat, Butylzinnssäure, Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat und deren Mischungen und dergleichen. Diese Katalysatoren sind bekannt und können allein oder in Mischungen verwendet werden. Sie können in Mengen zugesetzt werden, die wirksam die Kondensationsreaktion zur Bildung der Alkydkomponente fördern, im allgemeinen 0,05 bis 1,0 Teile pro 100 Teile der Alkydkomponente. Dibutylzinnnoxid ist der bevorzugte Promotor, wenn Terephthalsäure als Komponente (a) verwendet wird.

Inhibitoren wie beispielsweise Pikrinsäure, Benzochinon, Hydrochinon, Methylhydrochinon, p-tert.-Butylbrenzcatechin, Pyrogallol, Phenol, Cresole und dergleichen, können in Mengen hinzugefügt werden, die wirksam die Gelierung bei 26 °C verhindern, im allgemeinen 0,005 bis 0,5 Teile pro 100 Teile der Masse. Die Inhibitoren sind bekannt und können allein oder in Mischungen benutzt werden.

Die Photoinitiatoren werden in Mengen von 2,0 bis 10,0 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des copolymerisierbaren Systems zugesetzt, die die Polymerisation bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einleiten und beenden, so dass die Aushärtung ohne Anwendung von Wärme abgeschlossen werden kann. Es ist notwendig dass eine vollständige Aushärtung ohne Erwärmung erhalten wird, wenn dünne Beschichtungen verwendet werden. Dadurch wird eine grosse Menge an Energie eingespart, insbesondere bei kontinuierlichem Betrieb mit hoher Beschichtungsgeschwindigkeit; ausserdem wird ein zeitraubender Verfahrensrennschritt vermieden, der eine Anzahl von Heizvorrichtungen erfordern würde. Typische Photoinitiatoren sind in der Technik bekannt und umfassen beispielsweise Benzophenon, Diäthoxyacetophenon, Benzoinmethyläther Benzoinäthyläther, Benzoinisopropyläther, Benzoinisobutyläther, Diäthoxyxanthanon, Chlorthioxanthanon, Azobis-isobutyronitril, deren Mischungen, Mischungen von N-Methyl-diäthanolamin und Benzophenon und dergleichen. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 2,0 bis 4 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des copolymerisierbaren Systems verwendet. Es ist keine Oberflächeninhibition infolge des Vorhandenseins von Sauerstoff in der Masse erkennbar, wodurch eine einfache Ultraviolett-aushärtung ermöglicht wird. Die sich ergebende Beschichtungsmasse hat eine Viskosität von bis zu 2 Pa.s, vorzugsweise 0,1 bis 2 Pa.s, insbesondere 0,2 bis 0,9 Pa.s, bei 25 °C.

Die Herstellung der photoempfindlichen Beschichtungsmasse umfasst im allgemeinen das Zusammengeben der Bestandteile, mit Ausnahme des Monomeren und des Photoinitiators, die im allgemeinen zuletzt zugesetzt werden, in den beschriebenen kritischen Mengen durch Mischen bei einer Temperatur von 150 bis 240 °C, bis die Reaktion bis zu einer Säurezahl von 5 bis 25 fortgeschritten ist. Das Reaktionsprodukt, das die Alkydkomponente darstellt, wird dann zweckmässig auf eine Temperatur abgekühlt, die unter etwa 120 °C liegt. Die Alkydkomponente wird dann normalerweise in

dem Acrylatmonomer gelöst. Dies ergibt eine Metallbeschichtungsmasse mit einer Topfzeit bei dunkler Lagerung oder im geschlossenen Behälter, die von vier Wochen bis zu achtzehn Monaten bei 25 °C reicht. Mit Topfzeit ist die Anzahl von Wochen gemeint, die erforderlich ist, damit eine Probe der Masse ihre Viskosität um einen Faktor von 10 Prozent erhöht und dann ein halbfestes Gel bildet, das eine Viskosität von über 1000 Pa.s bei 25 °C besitzt. Diese Masse benetzt Metall sehr gut und lässt sich sehr leicht auf Metallträger aufbringen.

Unter UV-Bestrahlung, beispielsweise durch Anwendung einer Kette von Lichtquellen, härtet die Masse bei kontinuierlichem Betrieb bei 25 °C vollständig aus. Es ist keine zusätzliche Erwärmung erforderlich oder erwünscht. Nach Aushärtung hat sie eine Temperaturfestigkeit, die zwischen 135 und 180 °C liegt, d.h., die Beschichtung wird sich bei diesen Temperaturen auch nach mehr als 40 000 Stunden nicht verschlechtern oder schmelzen.

Im allgemeinen wird diese Masse als dünne Beschichtungsisolierung verwendet. Bei einer derartigen Anwendung wird z.B. eine fortlaufende, z.B. von einer Rolle abgezogene Stahlfolie oder andere Metallfolie, die für einen Transformator- oder Generatorkern benutzt werden soll, durch einen Walzenbeschichter, Rasterwalzenbeschichter oder durch eine andere ähnliche Beschichtungs-, Tauch- oder Aufsprüheinrichtung kontinuierlich beschichtet, und zwar mittels eines Förderbandes bei Geschwindigkeiten, die zwischen etwa 6 und etwa 120 m/min liegen, abhängig von der Anzahl der UV-Lichtquellen. Der Film kann dann unter Anwendung von UV-Aushärteeinrichtungen vollständig ausgehärtet werden, indem der beschichtete Gegenstand an der UV-Quelle ohne Unterbrechung mit einer Geschwindigkeit vorbeigeführt wird, die ausreicht, den Film ohne Anwendung von Wärme vollständig auszuhärten. Dieses Verfahren ist eine billige, schnelle und ausserordentlich einfache Methode, um Metall oder ein andersartiges Substrat zu isolieren und darauf extrem dünne, zähe, nadellochfreie Filme zu bilden.

Die Erfindung sei nun anhand des folgenden Beispiels noch näher erläutert:

Beispiel

Es wurde eine hochtemperaturfeste, lösungsmittelfreie, isolierende, photoempfindliche Beschichtungsmasse hergestellt. Ein Reaktionskolben der mit Rührer und Thermometer ausgerüstet war, wurde mit den folgenden Bestandteilen gefüllt: 326,8 g Äthylenglycol, 161,2 g Glycerin, 90,9 g Triäthylenglycol, 352,0 g 1,2-Propandiol (Propylenglycol), 592,0 g Tris-(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat – alles mehrwertige Alkohole; 897,0 g Terephthalsäure – Komponente (a); 13,6 g Dibutylzinnoxid – Kondensationsreaktionspromotor; und genügend destilliertes Wasser, um die Kondensationsreaktion einzuleiten. Die Bestandteile wurden schnell auf 185 °C und dann mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 10 °C Temperaturanstieg pro Stunde von 185 auf 215 °C erhitzt und danach eine Stunde lang auf 215 °C gehalten, nach welcher Zeit die Mischung klar war. Die Mischung wurde dann auf 190 °C abgekühlt, und 383,2 g Maleinsäureanhydrid – Komponente (b) – wurden hinzugefügt. Die Reaktion wurde bei 200 °C fortgesetzt bis eine Säurezahl von 16 erreicht war. Diese Alkydkomponente wurde dann auf unter 90 °C abgekühlt, und 4,9 g Benzochinon-Inhibitor wurden hinzugefügt. Diese Alkydkomponente wurde dann in einer Mischung von Alkylacrylatmonomeren aufgelöst, welche aus 1225 g Hexandioldiacrylat und 1225 g Tetraäthylenglycoldiacrylat bestand. Schliesslich wurden 196 g Benzoinisopropyläther – Photoinitiator – hinzugefügt.

Diese Beschichtungsmasse enthielt etwa 50 Gew.-% Alkydkomponente und etwa 50 Gew.-% Alkylacrylatmonomer. Es wurden keine Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel hinzugefügt, trotzdem war die Viskosität der Zusammensetzung nur 0,65 Pa.s bei 25 °C (650 cps, gemessen in einem Gardner-Viskositätsrohr). Die Alkydkomponente enthielt:

Gramm	Bestandteil/Mol-Gew.	Mole × funktionelle Gruppen	Äquivalente =
326,8	Äthylenglycol/62,1	= 5,27 × 2(OH)	= 10,54
161,2	Glycerin/92,11	= 1,75 × 3(OH)	= 5,25
90,0	Triäthylenglycol/150,1	= 0,60 × (OH)	= 1,20
592,0	Isocyanurat/261,1	= 2,26 × 3(OH)	= 6,78
352,0	Propylenglycol/76,1	= 4,63 × 2(OH)	= 9,26
897,0	Komponente (a)/166,1	= 5,40 × 2(COOH)	= 10,80
383,2	Komponente (b)/98,1	= 3,90 × 2(COOH)	= 7,80
		Summe	= 51,63

Äquivalent-% mehrwertiger Alkohol = 33,03/51,63 = 64%
 Äquivalent-% Komponenten (a) und (b) = 18,6 / 51,63 = 36%

Innerhalb der Komponente (ii):

Äquivalent-% Komponente (a) = 10,8/18,6 = 58%
 Äquivalent-% Komponente (b) = 7,8/18,6 = 42%

HDDA *Mol-Gew. = 226; Siedepunkt = 316 °C
 TEGDA **Mol-Gew. = 302; Siedepunkt = 320 °C+

Kondensationspromotor = 0,25 Gew.-Teile/100 Gew.-Teile der Alkydkomponente
 Inhibitor = 0,09 Gew.-Teile/100 Gew.-Teile der Masse
 Photoinitiator = 3,7 Gew.-Teile/100 Gew.-Teile der Masse

* Hexandioldiacrylat
 ** Tetraäthylenglycoldiacrylat

Die folgenden Versuche wurden durchgeführt, um die obige niedrigviskose Masse mit 100 % Feststoffgehalt zu untersuchen. Ein Teil der Masse wurde in ein Gardner-Viskositätsrohr gegossen und die Anfangsviskosität gemessen. Das

Viskositätsrohr wurde in eine dunkle Kammer gestellt und periodisch daraufhin überprüft, ob ein Viskositätsanstieg stattgefunden hatte, um die Topfzeit in der weiter oben beschriebenen Ware zu ermitteln. Es wurde gefunden, dass die Topfzeit grösser als sechzehn Monate bei 25 °C ist. Diese Masse wurde dann auf Stahlplatten mit einer Dicke von etwa 0,012 mm sowie mit einer Dicke von etwa 0,005 mm mit einer Walze aufgebracht, woraufhin die Stahlplatten auf ein Förderband bei einer Temperatur von 25 °C gelegt und mit einer Geschwindigkeit von etwa 12 m/min unter zwei Mitteldruck-quecksilber-UV-Lampen hindurchgeführt wurden. Nach Passieren der UV-Lampe ergab sich, dass die sehr dünnen Filme vollständig ausgehärtet, hart und zäh, flexibel und nadellochfrei waren. Die Masse besass ausgezeichnete Metallbenetzungseigenschaften und liess sich gleichförmig auftragen. Das Endprodukt war hart, d.h. konnte mit einem Fingernagel nicht zerkratzt werden. Es wurde kein Oberflächeninhibitionseffekt beobachtet. Eine derartige Masse und ein derartiges Verfahren des Aushärtens ist sehr nützlich für die fortlaufende Beschichtung von Stahl-, Aluminium- oder Kupferfolien oder -streifen.

Diese Beschichtungsmasse hatte eine Temperaturfestigkeit von 135 bis 180 °C sowie gute Flammpunkte von ungefähr 80 bis 100 °C. Thermische Lebensdauerversuche wurden unter Anwendung des IEEE-Verfahrens Nr. 57 durchgeführt. Die Lebensdauer betrug mehr als ungefähr 5200 Stunden bei 200 °C mit einer extrapolierten Temperaturfestigkeit von 40 000 Stunden bei 180 °C. Andere mehrwertige Alkohole, Komponenten (a), Komponenten (b), Kondensationspromotoren, Photoinitiatoren und Acrylatmonomere oder Mi-

schungen davon, wie weiter oben beschrieben, ergeben ähnlich ausgezeichnete Ergebnisse.

Um einen Vergleich der oben beschriebenen Massen mit Polyester Massen auf Ölbasis zu erhalten, wurde eine Masse aus 279 Glycerin, 233 g Isophthalsäure, 568 g Sojabohnenölsäure, 58,8 g Maleinsäureanhydrid und 0,26 g Pikrinsäure hergestellt, um eine Alkydkomponente zu erhalten. Dann wurden 57 g der Alkydkomponente in reaktivem Monomer aufgelöst, das aus 5 g Äthylhexylacrylat plus 12,8 Tetraäthylenglycoldiacrylat und 25,2 g Trimethylolpropantriacrylat zusammen mit 0,1 g Benzochinon und 0,25 g tert.-Butylperbenzozat (Beschleuniger) bestand. Ein kommerzieller Benzoinätherphotoinitiator wurde dann in einem Geschwindigkeitsverhältnis von 4 Teilen pro 100 Teile der Masse hinzugefügt. Die Temperaturbereiche und Reaktionsbedingungen waren im wesentlichen die gleichen, wie weiter oben beschrieben. Diese Masse auf Ölbasis wurde auf einen Stahlstreifen mit einer Dicke von etwa 0,076 mm aufgebracht und eine Minute lang einer 1000 W-Quecksilberlampe ausgesetzt. Der Film gelierte, bildete jedoch keine harte kratzbeständige Beschichtung und musste in einem Ofen eine Stunde lang bei 150 °C ausgehärtet werden, um einen harten Film in vollständig ausgehärtetem Zustand zu erhalten.

Diese Vergleichsmasse enthielt in der Alkydkomponente ungefähr 60 Äquivalent-% mehrwertigen Alkohol 26,5 Äquivalent-% Komponente (ii) und 13,5 Äquivalent-% Sojabohnenölsäureöl. Wie zu erkennen ist, liefert die ölfreie Beschichtungsmasse gemäss der Erfindung im Gegensatz zu Massen auf Ölbasis ausserordentlich dünne, harte Beschichtungen, die lediglich durch UV-Lichtquellen aushärtbar sind.