(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 32 950 B4** 2008.11.20

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **195 32 950.3**
(22) Anmeldetag: **07.09.1995**
(43) Offenlegungstag: **14.03.1996**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **20.11.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C09D 4/02*** (2006.01)
C09D 183/07 (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
08/304,299 12.09.1994 US

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:
TBK-Patent, 80336 München

(72) Erfinder:
Lewis, Larry Neil, Scotia, N.Y., US; Medford, George Fredric, Ballston Lake, N.Y., US; Factor, Arnold, Scotia, N.Y., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 44 17 141 A1
DE 35 19 738 A1
US 52 14 085 A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung und dadurch hergestellte Zusammensetzungen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung durch Entfernen von flüchtigen Bestandteilen bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 100°C unter anaeroben Bedingungen aus einer Mischung, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst:
(i) 100 Teile eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels,
(ii) 1 bis 200 Teile von kolloidalem Siliciumdioxid,
(iii) 0,5 bis 50 Teile Alkoxysilylacrylat,
(iv) 10 bis 400 Teile von reaktionsfähigem Acrylmonomer und
(v) eine wirksame Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, wobei der anaeroben Gelbildungs-Inhibitor Galvinoxyl ist.

Beschreibung

[0001] Es wird Bezug genommen auf die gleichzeitig eingereichten deutschen Patentanmeldungen, für die die Priorität der US-Patentanmeldungen Serial Nr. 08/304,300; 08/304,298 bzw. 08/304,297 in Anspruch genommen sind sowie auf die ältere DE 44 17 141 A1.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung. Eine Mischung von wässerigem, kolloidalem Siliciumdioxid, modifiziert mit einem Alkoxysilylacrylat und polyfunktionellem, reaktionsfähigem Acrylat und einem organischen Lösungsmittels wird in Gegenwart eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors unter anaeroben Bedingungen im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Eine im wesentlichen von flüchtigen Bestandteilen freie, strahlungshärtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung wird ebenfalls geschaffen.

[0003] Durch Chung wurde in der US 4,478,876 A ein Verfahren zum Aufbringen einer UV-härtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung auf ein Substrat, wie ein thermoplastisches Substrat, offenbart. Die UV-Härtung der siliciumhaltigen Hartüberzugs-Zusammensetzung von Chung wird in einer nicht inerten Atmosphäre, wie Luft, ausgeführt.

[0004] Bei der Herstellung einer UV-härtbaren, silicumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung kann ein wässeriges, kolloidales Siliciumdioxid anfänglich mit einem Alkoxysilylacrylat, wie Methylacryloxypropyltrimethylsilan, behandelt werden. Dann wird Wasser aus der Mischung in Form eines Azeotrops aus Wasser und organischem Lösungsmittel entfernt. Vor dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile kann ein polyfunktionelles, reaktionsfähiges Acrylmonomer, z. B. Hexandioldiacrylat, zu der Mischung hinzugegeben werden, um für das silylierte, kolloidale Siliciumdioxid eine Acrylmatrix zu schaffen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß während der Destillationsstufe eine Gelbildung der siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Mischung auftreten kann, wenn kein Inhibitor benutzt wird. Ein Inhibitor, wie Methylhydrochinon (MEHQ), ist mit einigem Erfolg eingesetzt worden. Wie jedoch durch Kurland, J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed., 18 (1980) 1139 gezeigt, benötigen Inhibitoren, wie MEHQ, Sauerstoff, um wirksam zu sein. Als Ergebnis haben sich Sicherheitsbedenken hinsichtlich der Destillation großer Volumina organischen Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff ergeben.

[0005] Es wäre daher erwünscht, wenn man in der Lage wäre, strahlungshärtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzungen in einer wirtschaftlichen und umweltmäßig sicheren Weise herzustellen. Der in dieser Anmeldung benutzte Begriff "strahlungshärtbar" bedeutet eine Härtung aufgrund chemisch aktiver Strahlung, wie UV-Licht oder Teilchenstrahlung, wie einem Elektonenstrahl.

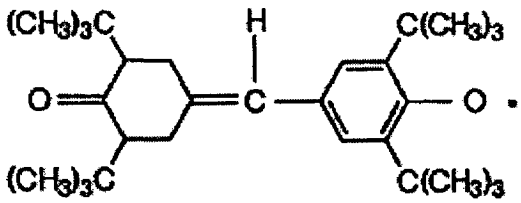
[0006] US 5,214,085 A offenbart die Herstellung einer wetterbeständigen siliciumhaltigen Polyacrylat-Beschichtungszusammensetzung, bestehend aus einer Mischung von 50 Gewichtsprozent 1,6-Hexandioldiacrylat, 10 Gewichtsprozent 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und 40 Gewichtsprozent kolloidalem Siliciumdioxid (in der Form einer 34%-igen wässrigen Lösung), die nach Vakuumstrippen unter anderem mit Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacat („Tinuvin 123") versetzt wurde und nach dem Auftragen auf Bisphenol A Polycarbonat strahlungsgehärtet wurde.

[0007] DE 4417141 A1 offenbart eine gelfreie, härtbare Siliciumdioxid-Acrylat-Überzugszusammensetzung, hergestellt aus einem oder mehreren löslichen Salzen, Seifen, Aminen, nicht-ionischen und anionischen oberflächenaktiven Mitteln, Säuren oder deren Mischungen sowie ein Verfahren zum Herstellen dieser Zusammensetzung.

[0008] DE 3519738 A1 offenbart gegen vorzeitige Polymerisation stabilisierte polyfunktionelle Acrylat-Zubereitungen. Die Stabilisierung erfolgt durch Inkorporierung einer kleineren Menge Galvinoxyl.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, dass strahlungshärtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzungen in einer wirtschaftlichen und umweltmäßigen sicheren Weise hergestellt werden können, wenn eine wirksame Menge des anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, „Galvinoxyl", der die Formel hat



während der Stufe der Entfernung flüchtiger Bestandteile anstelle von MEHQ eingesetzt wird. Zusätzlich hat sich erwiesen, dass der Einsatz eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors während der Bildung der strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung die Stabilität des resultierenden, gehärteten Überzuges fördert. Als Ergebnis wurde die Wetterbeständigkeit von Verbundstoffen aus dem gehärteten Hartüberzug und einem organischen Substrat, zum Beispiel einem thermoplastischen Substrat, wie etwa Polycarbonat, ebenfalls verbessert.

Darlegung der Erfindung

[0010] Durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen einer strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung geschaffen, umfassend das Entfernen von flüchtigen Bestandteilen bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 100°C unter anaeroben Bedingungen aus einer Mischung, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst:

(i) 100 Teile eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels,
(ii) 1 bis 200 Teile von kolloidalem Siliciumdioxid,
(iii) 0,5 bis 50 Teile Alkoxysilylacrylat,
(iv) 10 bis 400 Teile von reaktionsfähigem Acrylmonomer und
(v) eine wirksame Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, wobei der anaerobe Gelbildungs-Inhibitor Galvinoxyl ist.

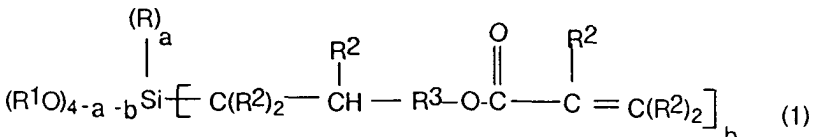
[0011] Ein bevorzugtes Verfahren zum Herstellen der strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugszusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst die Stufen:

(A) Rühren einer Mischung bei einer Temperatur von 25°C bis 100°C, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst
(vi) 100 Teile eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels,
(vii) 1 bis 200 Teile einer wässerigen, kolloidalen Siliciumdioxid-Dispersion und
(viii) 0,5 bis 50 Teile Alkoxysilylacrylat, um ein Reaktionsprodukt aus kolloidalem Siliciumdioxid und Alkoxysilylacrylat herzustellen,
(B) Hinzugeben zu der resultierenden Mischung von (A) von 10 bis 400 Teilen eines reaktionsfähigen Acrylmonomers und
(C) Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus der resultierenden Mischung von (B) unter einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 100°C in Gegenwart einer wirksamen Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, wobei der anaerobe Gelbildungs-Inhibitor Galvinoxyl ist.

[0012] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine strahlungshärtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung geschaffen, die erhalten ist durch das Entfernen von flüchtigen Bestandteilen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 100°C unter anaeroben Bedingungen aus einer Mischung, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst:

(ix) 100 Teile eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels,
(x) 1 bis 200 Teile von kolloidalem Siliciumdioxid,
(xi) 0,5 bis 50 Teile Alkoxysilylacrylat,
(xii) 10 bis 400 Teile von reaktionsfähigem Acrylmonomer und
(xiii) eine wirksame Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, wobei der anaerobe Gelbildungs-Inhibitor Galvinoxyl ist.

[0013] Zu den bevorzugten Alkoxysilylacrylaten gehören solche der Formel

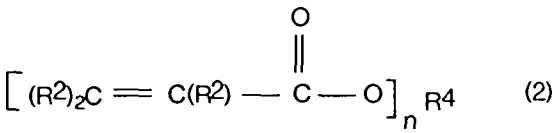


(1)

worin R ein einwertiger C_{1-13}-Rest, R^1 ein C_{1-8}-Alkylrest, R^2 ausgewählt ist aus Wasserstoff, R-Resten oder einer

Mischung davon, R^3 ein zweiwertiger C_{1-3}-Alkylenrest, a eine ganze Zahl von O bis einschließlich 2, b eine ganze Zahl von 1 bis einschließlich 3 und die Summe von a + b gleich 1 bis einschließlich 3 ist.

[0014] Zu den reaktionsfähigen polyfunktionellen Acrylmonomeren, die bei der Ausführung der Erfindung eingesetzt werden können, gehören solche der Formel



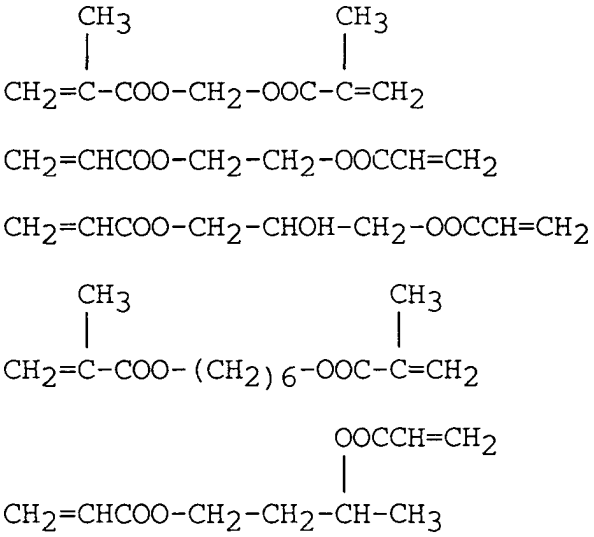
(2)

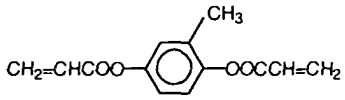
worin R^2 die obige Bedeutung hat und R^4 ein mehrwertiger organischer Rest ist und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis einschließlich 4 ist.

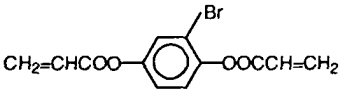
[0015] R von Formel (1) ist mehr im besonderen ausgewählt aus C_{1-3}-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl usw; Arylresten und halogenierten Arylresten, z. B. Phenyl, Tolyl, Xylyl, Naphthyl, Chlorphenyl usw.; Reste für R^1 sind, z. B., alle C_{1-8}-Alkylreste für R. Reste für R^2 sind, z. B., Wasserstoff und die gleichen oder verschiedene Reste für R. Zweiwertige Alkylenreste im Rahmen von R^3 sind z. B., Methylen, Ethylen, Trimethylen, Tetramethylen usw. Zweiwertige Reste im Rahmen von R^4 sind R^3-Reste, verzweigte C_{3-8}-Alkylenreste, verzweigte halogenierte C_{3-8}-Alkylenreste, verzweigte hydroxylgruppenhaltige C_{3-8}-Alkylenreste, verzweigte Acrylatreste, C_{6-13}-Arylenreste, z. B. Phenylen, Tolylen, Naphthylen usw.; halogenierte C_{6-13}-Arylenreste, usw.

[0016] Zu den Silylacrylaten der Formel (1) gehören Verbindungen der Formeln:
$CH_2=C(CH_3)CO_2-CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$
$CH_2=C(CH_3)CO_2-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$
$CH_2=C(CH_3)CO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$
$CH_2=C(CH_3)CO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$
$CH_2=C(CH_3)CO_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$
$CH_2=C(CH_3)CO_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_2CH_3$
$CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-Si(CH_3)_2OCH_3$, etc.

[0017] Einige der reaktionsfähigen polyfunktionellen Acrylatmonomeren der Formel (2) sind Verbindungen der Formeln:

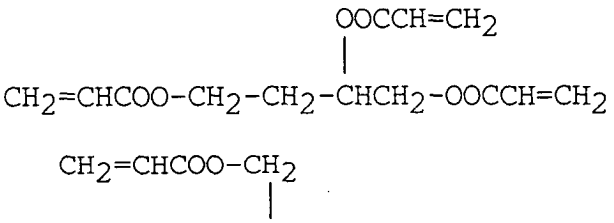


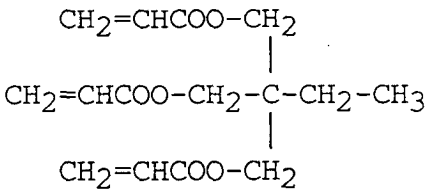


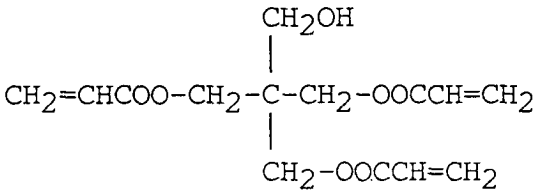


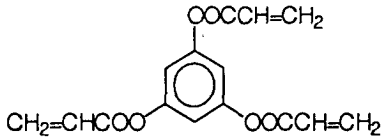
etc;

[0018] Triacrylate der Formeln:

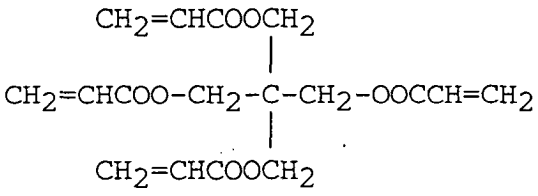


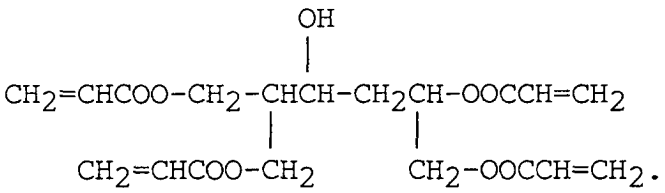






Tetraacrylate der Formeln:





[0019] Ein weiterer Bestandteil der strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, im folgenden als "Hartüberzugs-Zusammensetzung" bezeichnet, ist kolloidales Siliciumdioxid. Kolloidales Siliciumdioxid ist eine Dispersion von Siliciumdioxid(SiO_2)-Teilchen von Submikrongröße in einem wässerigen oder anderen Lösungsmittelmedium. Es ist diese Polysiloxan-Hauptkette, die der Hartüberzugs-Zusammensetzung viele der Vorteile verleiht, die in Silicon-Produkten vorhanden sind, wie einen weiten Bereich der Beständigkeit gegenüber Umgebungsextremen.

[0020] Dispersionen von kolloidalem Siliciumdioxid sind erhältlich von chemischen Herstellern, wie DuPont und Nalco Chemical Company. Kolloidales Siliciumdioxid ist entweder in saurer oder in basischer Form erhältlich. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die saure Form bevorzugt eingesetzt. Es wurde festgestellt, daß hervorragende Hartüberzugs-Eigenschaften mit saurem kolloidalem Siliciumdioxid (d. h. Dispersionen, mit geringem Natriumgehalt) erzielt werden können. Alkalisches kolloidales Siliciumoxid kann durch Zugaben von Säuren, wie HCl oder H_2SO_4, unter starkem Rühren in saures kolloidales Siliciumdioxid umgewandelt werden.

[0021] Ein Beispiel eines befriedigenden, kolloidalen Siliciumdioxids zum Einsatz in der Hartüberzugs-Zusammensetzung ist Nalcoag 1034A, erhältlich von der Nalco Chemical Company, Chicago III. Nalcoag 1034A ist eine hochreine wässerige, saure Dispersion von kolloidalem Siliciumdioxid mit geringem Na_2O-Gehalt, einem pH von etwa 3,1 und einem SiO_2-Gehalt von etwa 34 Gew.-%. Das Gewicht in Gramm oder Gewichtsteilen des kolloidalen Siliciumdioxids schließt sein wässeriges Medium ein. So repräsentieren 520 g von kolloidalem

Siliciumoxid Nalcoag 1034A etwa 177 g SiO_2. Ein weiteres Beispiel von kolloidalem Siliciumdioxid ist von der Nissan Chemical Co. erhältlich, und es enthält 30% SiO_2 in Isopropanol oder Methanol. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß eine Gelbildung auftreten kann, wenn nicht die Methanolmischung in Kombination mit einem verzweigten Alkohol, wie Isopropanol, zur Bildung einer Mischung mit mindestens 20 Gew.-% verzweigten Alkohols benutzt wird. In Fällen, bei denen kolloidales Siliciumdioxid in einem Alkohol anstelle eines wässerigen System benutzt wird, wurde weiter festgestellt, daß zumindest genügend Wasser vorhanden sein sollte, um die Hydrolyse des Alkoxysilylacrylats zu gestatten, und vorzugsweise sollten etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% der alkoholischen Siliciumdioxid-Dispersion Wasser sein.

[0022] Der Begriff „kolloidales Siliciumdioxid" soll eine weite Vielfalt fein zerteilter SiO_2-Formen einschließen, die zur Bildung der Hartüberzugs-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ohne die Notwendigkeit unangemessenen Experimentierens benutzt werden können. Eine weitere Beschreibung findet sich in der US 4,027,073 A.

[0023] Die Hartüberzugs-Zusammensetzungen können ein einzelnes polyfunktionelles Acrylatmonomer oder eine Mischung von 2 polyfunktionellen Monomeren sein, wie ein Diacrylat und ein Triacrylat. Zusätzlich können in speziellen Fällen untergeordnete Mengen Monacrylat benutzt werden. Weiter kann die Hartüberzugs-Zusammensetzung nicht-acrylische, strahlungshärtbare, aliphatisch ungesättigte organische Monomere in Mengen bis zu 50 Gew.-% der strahlungshärtbaren Zusammensetzungen enthalten, die z. B. solche Materialien, wie N-Vinylpyrrolidon, Styrol usw., einschließen.

[0024] Enthält die Hartüberzugs-Zusammensetzung eine Mischung von Acrylatmonomeren, dann beträgt das Gewichtsverhältnis des Diacrylats zum Triacrylat vorzugsweise von etwa 10/90 bis etwa 90/10. Beispielhafte Mischungen von Diacrylat und Triacrylaten schließen Mischungen von Hexandioldiacrylat mit Pentaerythrittriacrylat, Hexandioldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat, Diethylenglycoldiacrylat mit Pentaerythrittriacrylat und Diethylenglycoldiacrylat mit Trimethylolpropantriacrylat ein.

[0025] Die UV-härtbare Hartüberzugs-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auch eine photosensibilisierende Menge eines Photoinitiators enthalten, d. h. eine Menge, die für die Photohärtung in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre, z. B. Stickstoff, wirksam ist. Im Allgemeinen beträgt diese Menge von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 7 Gew.-% der lichthärtbaren Hartüberzugs-Zusammensetzung.

[0026] Eine wirksame Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors liegt im Bereich von 100 ppm bis 10 000 ppm, bezogen auf das Gewicht des reaktionsfähigen Arylmonomers, das in der Hartüberzugs-Zusammensetzung benutzt wird.

[0027] Ketonartige Photoinitiatoren, die in einer nichtoxidierenden Atmosphäre, wie Stickstoff, benutzt werden, sind zum Beispiel:
Benzophenon,
Acetophenon,
Benzil,
Benzaldehyd,
o-Chlorbenzol,
Xanthon,
Thioxanthon,
2-Chlorthioxanthon,
9,10-Phenanthrenchinon,
9,10-Anthrachinon,
Methylbenzoinether,
Ethylbenzoinether,
Isopropylbenzoinether
α,α-Diethyoxyacetophenon,
α,α-Dimethoxyacetophenon,
1-Phenyl-1,2-propandiol-2-o-benzoyloxim,
α,α-Dimethoxy-α-phenylacetophenon und
Methylbenzoylformiat.

[0028] Die Hartüberzugs-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch UV-Absorber oder -stabilisatoren enthalten, wie Resorcinmonobenzoat, 2-Methylresorcindibenzoat usw. Die Stabilisatoren kön-

nen, bezogen auf das Gewicht der Überzugs-Zusammensetzung, ausgenommen irgendein zusätzliches Lösungsmittel, das ggf. vorhanden sein kann, in einer Menge von etwa 0,1 bis 15 Gew.-%. vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 15 Gew.-% vorhanden sein. Die UV-gehärtete Hartüberzugs-Zusammensetzung kann auch von etwa 1 bis etwa 15 Gew.-% Stabilisatoren enthalten, bezogen auf das Gewicht der UV-härtbaren Hartüberzugs-Zusammensetzung.

[0029] Die Hartüberzugs-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auch verschiedene Gleit- bzw. Mattierungsmittel, oberflächenaktive Mittel, thixotrope Mittel, UV-Stabilsisatoren und Farbstoffe enthalten.

[0030] Zu den oberflächenaktiven Mitteln, die vorhanden sein können, gehören anionische, kationische und nicht-ionische Materialien. Diese Materialien sind in der Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Band 19, Interscience Publishers, New York, 1969, Seiten 507–593 und der Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Band 13, Interscience Publishers, New York, 1970, Seiten 477–486 beschrieben, die beide durch Bezugnahme hier aufgenommen werden.

[0031] Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung kann die Hartüberzugs-Zusammensetzung hergestellt werden durch Vermischen des wässerigen, kolloidalen Siliciumdioxids, des Alkoxysilylacrylats, des polyfunktionellen Acrylmonomers oder dessen Mischungen, des UV-Sensibilisators und ggf. irgendwelcher der anderen vorgenannten Zusätze. Bei einem Mischverfahren kann das Alkoxysilylacrylat in Gegenwart von wässerigem kolloidalem Siliciumdioxid und einem mit Wasser mischbaren Alkohol hydrolysiert werden. In einem anderen Verfahren kann das wässerige, kolloidale Siliciumdioxid zu dem in einem wässerigen Alkohol hydrolysierten Alkoxysilylacrylat hinzugegeben werden.

[0032] Geeignete organische Lösungsmittel, die bei der Herstellung der Hartüberzugs-Zusammensetzung benutzt werden können, sind vorzugsweise Alkohole, und sie schließen z. B. irgendeinen mit Wasser mischbaren Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol usw. oder Etheralkohole, wie Ethoxyethanol, Butoxyethanol, Methoxypropanol usw. ein. Bei einem weiteren Verfahren werden wässriges kolloidales Siliciumdioxid und das Alkoxysilylacrylat kombiniert und gerührt, bis die Hydrolyse bewirkt ist. Die Hydrolyse des Alkoxysilylacrylats kann bei Umgebungsbedingungen erfolgen oder sie kann durch Erhitzen der Hydrolysemischung zum Rückfluß für einige Minuten bewirkt werden. In Fällen, bei denen ein mit Alkohol mischbares, kolloidales Siliciumdioxid benutzt wird, kann Wasser von 0,05 bis etwa 5 und vorzugsweise 0,05 bis etwa 1,5 Teilen hinzugegeben werden.

[0033] Obwohl die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Bestandteile der Hartüberzugs-Zusammensetzung, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzt wird, nicht kritisch ist, ist es bevorzugt, das polyfunktionelle Acrylmonomer oder eine Mischung davon zu der oben beschriebenen Mischung aus hydrolysiertem Alkoxysilylacrylat und kolloidalem Siliciumdioxid hinzuzugeben. Vorzugsweise werden das polyfunktionelle Acrylmonomer oder Mischungen davon zu der Mischung von Alkoxysilylacrylat und kolloidalem Siliciumdioxid hinzugegeben, während sie in einem geeigneten Hydrolysemedium, wie einer wässrigen Lösung eines mit Wasser mischbaren Alkohols, wie oben beschrieben, gerührt wird.

[0034] Bei der Herstellung der lösungsmittelfreien Hartüberzugs-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, kann aus der Formulierung eine azeotrope Mischung aus Wasser und Alkohol abdestilliert werden. In Fällen, bei denen in der anfänglichen Hydrolysemischung kein Alkohol benutzt wird, kann genügend Alkohol hinzugegeben werden, um die Entfernung von Wasser durch Destillation zu erleichtern. Andere Lösungsmittel, z. B. Toluol oder andere aromatische Kohlenwaserstoffe, können hinzugegeben werden, um die Entfernung von Wasser zu erleichtern.

[0035] Es wurde festgestellt, daß mindestens ein Teil Alkoxysilylacrylat auf 10 Teile SiO_2 in der UV-härtbaren Zusammensetzung benutzt werden sollten, um die Bildung eines Gels zu minimieren.

[0036] Die Hartüberzugs-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung beruhen auf siliciumhaltigen Bestandteilen aufgrund der Kondensation von kolloidalem Siliciumdioxid und dem Alkoxysilylacrylat. Eine Variation des Siliciumgehaltes der Hartüberzugs-Zusammensetzung beeinflußt solche physikalischen Eigenschaften, wie Abriebsbeständigkeit, des resultierenden Hartüberzuges.

[0037] Die Adhäsions-Lebensdauer des Hartüberzuges auf einem organischen Substrat, wie einem thermoplastischen oder wärmegehärteten Substrat, kann ebenfalls durch Optimieren der Formulierung der Hartüberzugs-Zusammensetzung gefördert werden. Geeignete thermoplastische Substrate, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzt werden können, um geformte Verbundstoffe mit verbesserter Abriebsbestän-

digkeit herzustellen, sind zum Beispiel Lexan-Polycarbonat, Valox-Polyester, Mylar-Polyester, Ultem-Polyetherimid, PPO-Polyphenylenoxid, Polymethylmethacrylat, hochdichtes Polyethylen usw.. Zusätzliche Substrate, wie Holz, Metalle, wie Stahl, Aluminium und metallisierte, thermoplastische Kunststoffe können auch benutzt werden.

[0038] Damit der Fachmann die Erfindung besser ausführen kann, werden die folgenden Beispiele zur Veranschaulichung, nicht aber zur Einschränkung angegeben. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

[0039] Eine Mischung von 86,9 g von Nalcoag 1034A der Nalco Chemical Company, eine wässerige Dispersion von kolloidalem Siliciumdioxid mit 34% SiO_2, 200 ml Isopropanol (IPA), 13 g von Methylacryloxypropyltrimethoxysilan (MAPTMS) und 0,2 g Galvinoxyl wurden 2 Stunden unter Hindurchblasen von Stickstoff durch die Mischung unter Rühren auf 60°C erhitzt. Dann wurden zu der Mischung 36,2 g von Hexandioldiacrylat (HDDA) und 371 ml Isopropanol hinzugegeben und die Mischung im Vakuum bei weniger als 6,65 kPa (weniger 50 mmHg), mit einer Stickstoffspülung gestrippt. Man erhielt 74 g eines Öls mit einer Viskosität von 83 mPa·s (cps). Nach dem Herstellungsverfahren war das Öl, das im folgenden als das "Galvinoxyl-Öl" bezeichnet wird, eine siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung. Es wurde ein nicht geliertes Produkt mit einer Viskosität von 120 mPa·s (cps) erhalten, wenn 0,1 g Galvinoxyl unter Anwendung des gleichen Verfahrens eingesetzt wurden.

[0040] Ein Öl, das im folgenden als das "MEHQ-Öl" bezeichnet wird und eine Viskosität von 69 mPa·s (cps) hatte, wurde erhalten, wenn das obige Verfahren unter Einsatz von 0,07 g p-Methoxyphenyl (MEHQ) und 1,4 g einer 1%-igen Lösung von Natriumacetat in Methanol, anstelle des Galvinoxyl, eingesetzt wurde. Zusätzlich wurde, während des anfänglichen Erhitzens und Rührens und der nachfolgenden Stufe zur Entfernung flüchtiger Bestandteile, ein Hindurchspülen von Luft benutzt.

[0041] UV-härtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzungen wurden zubereitet durch Vermischen von 10 g des Galvinoxyl-Öls oder 10 g des MEHQ-Öls mit 10 g Trimethanolpropantriacrylat, 1,2 g Methylbenzoylformiat (VYCURE Photoinitiator der AKZO Inc.) und 25 g Isopropanol. Die entsprechenden, UV-härtbaren Überzugs-Zusammensetzungen wurden durch Fließüberziehen auf eine etwa 10 × 10 × 0,6 cm (4" × 4" × 1/4") Polycarbonat-Platte aufgebracht und unter UV-Licht mit einer Rate von 6 m/min (20 ft/min) in Luft gehärtet. Unter Anwendung eines Gardner-Kolorimeters Modell XL wurde der VI des Überzuges aus Galvinoxyl-Öl zu 0,8 bestimmt, während der Überzug aus dem MEHQ-Öl 1,3 hatte.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

[0042] Zusätzliche UV-härtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzug-Öle wurden nach dem Verfahren von Beispiel 1 unter Einsatz zusätzlicher anaerober Gelbildungs-Inhibitoren unter einer inerten Atmosphäre hergestellt. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten, wobei "GI" der Gelbildungs-Inhibitor ist:

Tabelle 1

GI	Teile (g)	Öl-Viskosität mPa·s (cps)
4-Hydroxy TEMPO*	0,1	72 (gelb)
N-t-Butyl-α-phenylnitron	0,5	138 (gelb)
2,2-Diphenyl-1-picryl-hydrazylhydrat (DPPH)	0,1	88 (purpurfarben)
MEHQ	0,5	geliert

* 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetamethylpiperidinyloxy

Beispiel 3

[0043] Eine Mischung von 2.250 g Isopropanol, 70 g Methylacryloxypropyltrimethoxysilan, 468,3 g Nalcoag 1034A (34 Gew.-%iges kolloidales Siliciumdioxid vom pH 3) und 0,2 g Galvinoxyl wurde 1,5 bis 2 Stunden lang am Rückfluß erhitzt, wobei die Badtemperatur 100°C nicht überstieg. Dann wurden 195,3 g Hexandioldiacrylat hinzugegeben, gefolgt von einem etwa 5 minütigem Rühren. Ein Azeotrop aus Isopropanol und H_2O wurde

durch Vakuumdestillation entfernt, wobei der Druck bei etwa 9,3 kPa (70 mmHg) und die Badtemperatur bei etwa 60°C gehalten wurde. Während des Verdampfens der flüchtigen Bestandteile wurde ein konstanter Luftstrom vom Gaseinlaß aufrechterhalten. Man er-hielt 403 g einer freifließenden gelben Flüssigkeit.

[0044] Überzugsformulierungen wurden zubereitet durch Hinzugeben von 7 phr (Teile auf 100 Teile) eines UV-Absorbers "BSEX" [2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-t-octylphenylbenzolsulfat] und 2 phr eines Hydroxybenzophenons (Photoinitiator Darocure 1664 von E. Merk Co.). Die Überzugs-Formulierungen enthielten entweder MEHQ oder Galvinoxyl als einen Inhibitor. Eine dritte Formulierung mit 100 ppm Galvinoxyl wurde zubereitet durch Hinzugeben von 40 mg anstelle von 0,2 g Inhibitor. Auf einem Kaltgußband wurden etwa 0,38 mm (15 mil) dicke Polycarbonatfilme überzogen. Ein typisches Verfahren zum Kaltgießen findet sich in der US-PS-5,271,968 von D. J. Coyle et al. Im vorliegenden Beispiel wurden ein Walzenspaltdruck von etwa 1,05 bar (15 psi), eine Härtungsgeschwindigkeit von etwa 15 m/min (50 feet/min), eine Walzentemperatur von etwa 40°C (105°F) und eine Kautschukwalzen-Härte von 55 benutzt. Die Proben wurden dann in einem PPG-Prozessor bei etwa 15 m/min (50 feet/min) in Luft unter Anwendung von zwei 10 Zoll-Mitteldruck-Quecksilberlampen mit 300 Watt/Zoll nachgehärtet.

[0045] Es wurden Überzüge wie oben hergestellt, ausgenommen, daß die Menge von BSEX auf 10 phr erhöht und die Härtung auf dem Kaltgießband bei einem Walzenspaltdruck von etwa 1,4 bar (20 psi), einer Härtungsgeschwindigkeit von etwa 12 m/min (40 feet/min) und einer Walzentemperatur von etwa 42°C (108°F) ausgeführt wurde. Die Überzüge wurden entweder mit 500 ppm MEHQ oder 100 ppm Galvinoxyl inhibiert. Diese Überzüge wiesen 2 phr Photoinitiator Darocure 1664 oder 2 phr Photoinitiator Diethoxyacetophenon (DEAP) auf. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten, wobei die Abriebsbeständigkeit nach 500 Taber-Abriebszyklen gemessen wurde, das QUV-Lichtaltern unter Anwendung eines Zyklus von 8 Stunden bei 70°C Bestrahlung unter UVB-Lampen trocknen und 4 Stunden bei 50°C im Dunklen ausgeführt.

Tabelle 2

Inhibitor (ppm)	Initiator	Abriebsbeständigkeit	QUV (1.200 Stunden)	
			Δ% Trübung	ΔYI
MEHQ (500)	1664	7,1	5,4	2,4
Galvinoxyl (100)	1664	6,5	4,6	2,0
Galvinoxyl (500)	1664	7,3	2,6	3,0
MEHQ (500)	DEAP	7,9	9,7	7,8
Galvinoxyl (100)	DEAP	6,8	5,5	5,7
MEHQ (500)	1664	6,8	3,1	7,3
Galvinoxyl (100)	1664	6,5	2,8	5,4

[0046] Die obigen Tabellen zeigen, daß eine breite Vielfalt anaerober Gelbildungs-Inhibitoren eingesetzt werden kann, um UV-härtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzungen herzustellen. Es wurde weiter festgestellt, daß ein gemäß dem Verfahren von Beispiel 1 UV-gehärteter Überzug aus DPPH-Öl der Tabelle 1 einen ΔYI-Wert ergab, der im wesentlichen ähnlich dem des Überzuges aus MEHQ-Öl war.

[0047] Obwohl die obigen Beispiele nur auf wenige der vielen Variablen gerichtet sind, die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzt werden können, findet sich ein viel breiterer Umfang der vorliegenden Erfindung in der den Beispielen vorhergehenden Beschreibung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer strahlungshärtbaren, siliciumhaltigen Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung durch Entfernen von flüchtigen Bestandteilen bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 100°C unter anaeroben Bedingungen aus einer Mischung, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst:
(i) 100 Teile eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels,
(ii) 1 bis 200 Teile von kolloidalem Siliciumdioxid,
(iii) 0,5 bis 50 Teile Alkoxysilylacrylat,
(iv) 10 bis 400 Teile von reaktionsfähigem Acrylmonomer und
(v) eine wirksame Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, wobei der anaeroben Gelbildungs-Inhibitor Galvinoxyl ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel Isopropanol ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Silylacrylat Methylacryloxypropyltrimethoxysilan ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das reaktionsfähige Acrylmonomer Hexandioldiacrylat ist.

5. Von flüchtigen Bestandteilen im Wesentlichen freie strahlungshärtbare, siliciumhaltige Polyacrylat-Hartüberzugs-Zusammensetzung, die erhalten ist durch das Entfernen von flüchtigen Bestandteilen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 100°C unter anaeroben Bedingungen aus einer Mischung, die, bezogen auf das Gewicht, umfasst:
(ix) 100 Teile eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels,
(x) 1 bis 200 Teile von kolloidalem Siliciumdioxid,
(xi) 0,5 bis 50 Teile Alkoxysilylacrylat,
(xii) 10 bis 400 Teile von reaktionsfähigem Acrylmonomer und
(xiii) eine wirksame Menge eines anaeroben Gelbildungs-Inhibitors, wobei der anaerobe Gelbildungs-Inhibitor Galvinoxyl ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen