



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 67/06
C 09 D 3/68
C 09 D 11/10
C 08 G 63/46

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

631 476

②① Gesuchsnummer:	11725/76	⑦③ Inhaber:	Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
②② Anmeldungsdatum:	15.09.1976		
③⑩ Priorität(en):	18.09.1975 DE 2541641	⑦② Erfinder:	Dr. Dipl.-Chem. Reinhard Wagner, Naurod (DE) Dr. Dipl.-Chem. Gerhard Werner, Glashütten 1 (DE) Dr. Dipl.-Chem. Günther Hencken, Steinbach (DE) Dr. Christoph Just, Glashütten 1 (DE)
②④ Patent erteilt:	13.08.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	13.08.1982	⑦④ Vertreter:	Rebmann-Kupfer & Co., Zürich

⑤④ Verwendung von ungesättigten Polyestern als strahlenhärtbare Bindemittel und Verfahren zu ihrer Herstellung.

⑤⑦ Ungesättigte Polyester aus A) mindestens einer einfach α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, B) mindestens einem mehrwertigen Alkohol, C) mindestens einer einkondensierbaren Acrylverbindung und D) mindestens einer über eine funktionelle Gruppe aus der Reihe Carboxyl-, Hydroxyl- und primäre Aminogruppe oder über eine Mehrzahl von nur gleichartigen funktionellen Gruppen aus dieser Reihe gebundenen polycyclischen Verbindung mit einem Norbornan-Gerüst werden als Bindemittel in Bindemittelsystemen zur Herstellung von strahlenhärtbaren Überzügen, Beschichtungen, Klebern, Spachtelmassen oder vorzugsweise Druckfarben eingesetzt. Die unter Verwendung der Bindemittel hergestellten Druckfarben weisen neben guter Lagerstabilität eine hohe Härtungsgeschwindigkeit bei der Bestrahlung auf, wodurch beispielsweise Trocknungsgeschwindigkeiten von mehr als 400 m/min. erreicht werden, wobei die hergestellten Drucke hohen Glanz und Farbdichte besitzen.

Die Herstellung der ungesättigten Polyester wird so durchgeführt, dass in erster Stufe die Komponenten A), B) und D) miteinander umgesetzt werden, wobei ein Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen enthaltendes Polyesterharz gebildet wird, dessen funktionelle Gruppen dann in zweiter Stufe mit der Komponente C), einkondensierbaren Acrylverbindungen, zur Reaktion gebracht werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von ungesättigten Polyestern aus A) mindestens einer einfach α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, B) mindestens einem mehrwertigen Alkohol, C) mindestens einer einkondensierbaren Acrylverbindung und D) mindestens einer über eine funktionelle Gruppe aus der Reihe Carboxyl-, Hydroxyl- und primäre Aminogruppe oder über eine Mehrzahl von nur gleichartigen funktionellen Gruppen aus dieser Reihe gebundenen polycyclischen Verbindung mit einem Norbornan-Gerüst als Bindemittel in Bindemittelsystemen zur Herstellung von strahlenhärtbaren Überzügen, Beschichtungen, Klebern, Spachtelmassen oder Druckfarben.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelsystem mindestens einen reaktiven Verdünner in Mengen bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittelsystem, enthält.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittelsystem Sensibilisatoren in Mengen von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittelsystem, enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels in Form eines ungesättigten Polyesters aus A) mindestens einer einfach α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, B) mindestens einem mehrwertigen Alkohol C) mindestens einer Acrylverbindung, die unter Knüpfung von Esterbindungen in den Polyester einkondensiert wird, sowie der nachgenannten Komponente D), dadurch gekennzeichnet, dass in 1. Stufe die Komponenten A) und B) und zusätzlich D) mindestens eine polycyclische Verbindung mit einem Norbornan-Gerüst und mit einer funktionellen Gruppe aus der Reihe Carboxyl- und Hydroxylgruppe oder einer Mehrzahl von nur gleichartigen funktionellen Gruppen aus dieser Reihe unter Esterbildung miteinander umgesetzt werden, und dass darauf in 2. Stufe das erhaltene Reaktionsprodukt mit der Komponente C) ebenfalls unter Esterbildung umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polycyclische Verbindung D) eine C-C-Doppelbindung in einem annelierten 5-Ring aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die polycyclische Verbindung D) in Mengen von mindestens 0,5, vorzugsweise 3 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf das in zweiter Stufe erhaltene Polyesterharz, in den Polyester einkondensiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Acrylverbindung C) Acrylsäure oder Methacrylsäure verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Acrylverbindung C) N-Alkylolacrylamid mit bis zu 4 C-Atomen in der Alkyl-ol-gruppe verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in 1. Stufe bei 160 bis 250 °C und in 2. Stufe bei 70 bis 120 °C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der 2. Reaktionsstufe Katalysatoren zugegeben werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10 mit Ausnahme des Anspruches 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterharze vor der Umsetzung mit den Acrylverbindungen eine OH-Zahl zwischen 100 und 1000, vorzugsweise zwischen 200 und 800 besitzen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10 mit Ausnahme der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterharze vor der Umsetzung mit den Acrylverbindungen eine Säurezahl zwischen 100 und 800, vorzugsweise zwi-

schen 200 und 600 besitzen und in zweiter Stufe mit Hydroxyalkylacrylaten bzw. -methacrylaten umgesetzt werden.

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von ungesättigten Polyestern als strahlenhärtbare Bindemittel in Systemen, die insbesondere als lösemittelfreie Druckfarben verwendet werden können. Diese Systeme bestehen in der Regel aus einem Bindemittel, das zumeist äthylenische C-C-Doppelbindung enthält, einem mit diesem copolymerisierbaren, reaktiven Verdünner, mindestens einem Sensibilisator und bei Druckfarben gegebenenfalls einem Pigment zur Herstellung von strahlenhärtbaren Überzügen, Beschichtungen, Klebern, Spachtelmassen oder Druckfarben.

Man erwartet von einem solchen System eine schnelle Trocknung, d.h. Vernetzung unter der Einwirkung von energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht, im Falle von Druckfarben die Bildung eines harten, gut haftenden, jedoch flexiblen Filmes mit hohem Glanz, gute Pigmentbenetzung und damit hohe Farbstärke. Weiterhin sollen sich die Farben auf Druckmaschinen, insbesondere auf Offset-Maschinen gut verarbeiten lassen und über eine genügende Lagerstabilität verfügen.

Die Verwendung strahlenhärtbarer, äthylenisch ungesättigter Harze in Beschichtungsmassen, Klebstoffen oder Druckfarben ist bekannt. Es ist gleichfalls bekannt, dass diese Stoffe, besonders wenn sie mit Photo-Sensibilisatoren versetzt sind, unter der Einwirkung energiereicher Strahlung polymerisieren. Die handelsüblichen Produkte geben aber häufig zu Bemängelungen bezüglich der Pigmentbenetzung und der Lagerstabilität Anlass, indem sie die Pigmente zu wenig benetzen oder beim Lagern mit ihnen eindicken. Weiterhin zeigen sich beim Drucken mit daraus hergestellten Farben teilweise grosse Schwierigkeiten. So neigen z.B. acrylierte Epoxydharze zum «Rupfen», d.h. die Druckfarbe verklebt die Walzen bzw. die Walzen und Papier, was unter Umständen dazu führen kann, dass das Papier reißt.

Härtbare Kunstharze im Gemisch mit Acrylamidverbindungen haben oft den Nachteil, dass sie eine zu hohe Viskosität besitzen. Sie müssen daher mit viel reaktivem Verdünner versetzt werden, worunter die Trocknungsgeschwindigkeit leidet. Häufig beobachtet man auch Kristallisationserscheinungen und Phasentrennung der Druckfarben, was eine Verarbeitung erschwert oder unmöglich macht.

Es sind weiterhin Systeme auf Basis von acylierten Polyestern bekannt, die durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit Dicarbonsäuren und weitere Umsetzung mit Acryl- oder Methacrylsäure erhalten worden sind. Diese Systeme lassen sich in der Regel besser verarbeiten und besitzen einen hohen Glanz, zeigen jedoch insofern Nachteile, als die Trocknungszeiten zu lang sind und sie somit nicht den Erfordernissen der modernen Praxis entsprechen.

In den bisher beschriebenen strahlenhärtbaren Polyestersystemen verwendeten Verbindungen haben im allgemeinen mindestens eine leicht polymerisierbare C-C-Doppelbindung, nämlich α,β -olefinisch ungesättigte Bindungen. Es sind jedoch auch ungesättigte Polyesterharzsysteme bekannt, in denen die Doppelbindung in einem isocyclischen Ring liegt. Derartige Harze zeigen einen linearen Aufbau und haben substituierte oder unsubstituierte ungesättigte Bicyclo-(2.2.1)-heptenyl-2-Gruppen entweder in der Polymerkette oder an Seitenketten. Bei der Strahlenhärtung zeigt es sich jedoch, dass auch derartige Systeme in der Trocknung ungenügend sind.

Weiterhin sind ungesättigte Polyester bekannt, die durch Polymerisation mit Hilfe von freien Radikalen härtbar sind und aus mehrwertigen Alkoholen und α,β -äthylenisch ungesättigten Polycarbonsäuren aufgebaut sind, wobei auch ein Anteil dieser ungesättigten Säuren durch gesättigte aliphatische und/

oder aromatische Polycarbonsäuren ersetzt werden kann und die zusätzlich di- oder tricyclische dialkoholische Verbindungen aufweisen, in denen eine Endo-Methylengruppe enthalten ist. Es handelt sich dabei zum Beispiel um Dimethyldicyclopentadien oder Dicyclodicarbonsäuren, die ebenfalls eine Endo-Methylengruppe aufweisen, z.B. Hexachloroendomethylen-tetrahydrophthalsäure. Ebenfalls sind ungesättigte Polyester bekannt, in denen nicht die Säurekomponente, sondern die Diolkomponenten teilweise durch di- oder tricyclische Diole ersetzt sind. Es handelt sich dabei um Dimethylolbicyclo-(2.2.1)-heptan und Dimethyloltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-decan. Die Anwesenheit dieser di- oder tricyclischen Endo-Methylengruppen enthaltenden Verbindungen im ungesättigten Polyester bewirkt eine Erhöhung der Härtungsgeschwindigkeit und damit eine Verminderung der Zeit, die zu einem klebfreien Zustand führt.

Anstelle der ungesättigten di- oder tricyclischen Komponenten können auch Polyester eingesetzt werden, die durch Umsetzung aus einem gesättigten Dicyclopentadienderivat, z.B. dem 3(4),8(9)-Dihydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-decan mit ungesättigten Dicarbonsäuren erhalten worden sind. Diese Polyester können auch als Styrol-Copolymerisate auf lösungsmittelfreie, schnelltrocknende Lacke von besonderer Härte verarbeitet werden, sind jedoch für die UV-Härtung ungeeignet.

Es sind auch durch Einwirkung von energiereichen Strahlen härtbare Harzmassen beschrieben worden, die aus einer Mischung A) eines ungesättigten Polyesters, B) eines Norbornencarbonsäurederivates und C) gegebenenfalls einem copolymerisierbaren Vinylmonomeren aufgebaut sind. Die Komponente B) kann über die Säuregruppe auch mit einer Tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dec-3-en-gruppe verestert sein. Diese Mischung polymerisiert während des Härtungsvorganges, wobei das copolymerisierbare Monomere in das Harz eingebaut wird.

Obwohl Produkte auf Basis der genannten Systeme in der Praxis verwendet werden, werden immer wieder Versuche unternommen, die Eigenschaften den gesteigerten Anforderungen anzupassen; so ist es erwünscht, die Verarbeitbarkeit sowie die Lagerstabilität der pigmenthaltigen Druckfarben zu verbessern und darüber hinaus den Glanz der Drucke zu erhöhen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von ungesättigten Polyestern aus A) mindestens einer einfach α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, B) mindestens einem mehrwertigen Alkohol, C) mindestens einer einkondensierbaren Acrylverbindung und D) mindestens einer über eine funktionelle Gruppe aus der Reihe Carboxyl-, Hydroxyl- und primäre Aminogruppe oder über eine Mehrzahl von nur gleichartigen funktionellen Gruppen aus dieser Reihe gebundenen polycyclischen Verbindung mit einem Norbornan-Gerüst als Bindemittel in Bindemittelsystemen zur Herstellung von strahlenhärtbaren Überzügen, Beschichtungen, Klebern, Spachtelmassen oder Druckfarben.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels in Form eines ungesättigten Polyesters aus A) mindestens einer einfach α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäure und/oder einer Polycarbonsäure, die frei ist von polymerisierbaren aliphatischen Mehrfachbindungen, B) mindestens einem mehrwertigen Alkohol und C) mindestens einer einkondensierbaren Acrylverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass in 1. Stufe die Komponenten A) und B) und zusätzlich D) mindestens eine polycyclische Verbindung mit einem Norbornan-Gerüst und mit einer funktionellen Gruppe aus der Reihe Carboxyl- und Hydroxylgruppe oder einer Mehrzahl von nur gleichartigen funktionellen Gruppen aus dieser Reihe unter Esterbildung miteinander umgesetzt werden, und dass darauf in 2. Stufe das erhaltene Reaktionsprodukt mit der Komponente C) ebenfalls unter Esterbildung umgesetzt wird.

Derartige Polyester können z.B. durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit mindestens einer gesättigten oder

α,β -äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure oder eines funktionellen Derivates davon oder einer der genannten Polycarbonsäuren oder Mischungen davon hergestellt werden. Die polycyclischen Verbindungen enthalten mindestens eine Carboxyl-, Hydroxyl- oder primäre Aminogruppe jedoch jeweils nur mit einer Art von funktionellen Gruppen, und werden den zur Herstellung der Polyester verwendeten Verbindungen entsprechend ihrer reaktiven Gruppe zugesetzt. Das Polyesterharz kann überschüssige Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen als reaktive Gruppen enthalten. Ein solches Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen aufweisendes, gegebenenfalls ungesättigtes Polyesterharz wird in einer zweiten Stufe mit mindestens einer Acrylverbindung umgesetzt, wobei eine Esterbildung, d.h. Veresterung oder Umesterung der überschüssigen reaktiven Gruppen eintreten kann.

Geeignete Säuren, die frei sind von aliphatischen Mehrfachbindungen, sind z.B. gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Polycarbonsäuren mit 4 bis 13 C-Atomen, z.B. Bernsteinsäure, Dimethylbernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Brassylsäure, Hexahydrophthalsäure oder aromatische Polycarbonsäuren mit 8 oder 9 C-Atomen wie die verschiedenen isomeren Phthalsäuren und Trimellithsäure. Geeignete ungesättigte Dicarbonsäuren sind z.B. aliphatische ungesättigte Säuren mit 4 oder 5 C-Atomen wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure, Citrakonsäure und Chlormaleinsäure. Die zur Herstellung der erfindungsgemässen Bindemittel verwendeten Polyester können auch durch Einbau von Benzophenonen, die mit mindestens einer Carboxylgruppe substituiert sind und dann als innere Sensibilisatoren wirken, sowie mit festen Ölen und/oder ungesättigten Fettsäuren modifiziert sein, wobei diejenigen bevorzugt werden, die ein konjugiertes Dien-System besitzen, z.B. 9,11-Ricinsäure und/oder 10,12-Linolsäure. Darüber hinaus kann eine Modifizierung mit gesättigten Fettsäuren erfolgen, die als innere Weichmacher wirken. Der Anteil der Modifizierungskomponenten sollte zweckmässig nicht über 30%, vorzugsweise bis 20% und insbesondere bis zu 10%, bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der Säurekomponente A), betragen.

Die zur Herstellung des Polyesters eingesetzten mehrwertigen Alkohole sind beispielsweise di- bis tetrafunktionell, wie Äthandiol, die verschiedenen Propan-, Butan-, Pentan-, Hexandiole oder andere mehrwertige Alkohole mit gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenstoffkette mit bis zu 15 C-Atomen, wie Dimethylolcyclohexan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder -propan, Δ -2,3-Butandiol-1,4, ferner Glycerin, Trimethyloläthan oder -propan, Pentaerythrit oder ähnliche mehrwertige Alkohole oder Mischungen mehrerer mehrwertiger Alkohole. Bevorzugt sind Verbindungen, die nur primäre Hydroxylgruppen besitzen, besonders Trimethylolpropan und Äthandiol.

Als einkondensierbare Acrylverbindungen, mit denen das Polyesterharz in zweiter Stufe umgesetzt wird, werden solche Verbindungen eingesetzt, die mit den funktionellen Gruppen des Polyesterharzes reagieren können, vorzugsweise Acryl- oder Methacrylsäure oder deren funktionelle Derivate wie Anhydride, Säurechloride usw., ferner Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate mit bis zu 3 C-Atomen im Alkylrest, wie β -Hydroxyäthyl- oder β - oder γ -Hydroxypropylacrylat oder die entsprechenden Methacrylsäurederivate und N-Alkylolacrylamide (einschliesslich der -methacrylamide) mit bis zu 4 C-Atomen im Alkylrest wie N-Methylolacrylamid. Die Einkondensation der Acrylverbindung kann aber auch über eine Umesterung der hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit geeigneten Estern der Acryl- oder Methacrylsäure erfolgen, z.B. mit den Alkyl- oder Hydroxyalkylestern. Das bedeutet, dass in diesem Falle die alkoholische Gruppe abgespalten wird. Diese Arbeitsweise ist naturgemäss weniger bevorzugt. Der Anteil an diesen ungesättigten Verbindungen beträgt im allgemeinen 10 bis 50, vorzugs-

weise mehr als 20 Gewichts-%, bezogen auf das in zweiter Stufe erhaltene Polyesterharz.

Als polycyclische Verbindungen, die bei der Herstellung des Polyesters mit einkondensiert werden, eignen sich mit Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen substituierte endocyclische Verbindungen, wie Tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan-3(4)-carbonsäure (Formel I, siehe Formelblatt), Tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan-3(4),8(9)-dicarbonsäure (II), Tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan-2-carbonsäure (III), 8,8'-Di-(tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-decyl)-äther-4,4'-dicarbonsäure (IV), 8-Hydroxy-4(5)-hydroxymethyl-tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (V), 8(9)-Hydroxytricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (VI), 8(9),3,4-Trihydroxytricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (VII), 3,4-Dihydroxytricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (VIII), 3(4)-Hydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (IX), 3(4),8(9)-Dihydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (X), 3(4)-Aminomethyl-tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (XI), 3(4),8(9)-Diaminomethyl-tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekan (XII).

Aber auch polycyclische Norbornan-Ring-Verbindungen, bei denen sich eine C-C-Doppelbindung in einem annellierten 5-Ring befindet wie 8(9)-Hydroxytricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dec-3-en (XIII) und 5-Hydroxy-tricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dec-3-en (XIV), sind für die Herstellung der Polyester der erfindungsgemässen Bindemittel geeignet.

Die polycyclischen Verbindungen fallen im allgemeinen bei ihrer technischen Herstellung als Isomerengemische an und werden meist als solche für die Herstellung der erfindungsgemässen Polyester eingesetzt.

Der Gehalt an polycyclischen Verbindungen beträgt mindestens 0,5, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das in zweiter Stufe erhaltene Polyesterharz.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester haben vor der Umsetzung mit den Acrylverbindungen zweckmässig Hydroxylzahlen (bestimmt nach DIN-Norm 53240) zwischen 100 und 1000, vorzugsweise zwischen 200 und 800, am besten zwischen 400 und 600 und die Carboxylgruppen enthaltenden Polyester Säurezahlen (bestimmt nach DIN 53402) zwischen 100 und 800, vorzugsweise zwischen 200 und 600. Für die Anwendung sind am besten Polyesterharze geeignet, in denen die reaktiven Gruppen des Grundharzes nicht vollständig mit Acrylverbindungen zur Reaktion gebracht worden sind, sondern mindestens 2%, vorzugsweise 10 bis 35 % der reaktiven Gruppen nicht umgesetzt worden sind. Das Harz lässt sich dann leichter herstellen, weil es nicht so schnell zu Vernetzungsreaktionen und damit zu einer unerwünschten vorzeitigen Gelbildung neigt; ferner wird dadurch das Pigmentbenetzungsvermögen erhöht.

Die Viskositäten der fertigen Polyesterharze liegen im allgemeinen zwischen 100 und 800 P (20 °C, Roto-Viskosimeter); es können jedoch auch Polyester mit höheren Viskositäten, beispielsweise solche mit bis zu 1500 P eingesetzt werden. Eine niedrige Viskosität ist im allgemeinen für die Weiterverarbeitung der Polyester aber besonders vorteilhaft.

Die Herstellung der Polyesterharze erfolgt zweckmässig nach der für Polykondensationsharze üblichen Arbeitstechnik, z.B. durch Kondensation in der Schmelze, durch Veresterung unter azeotroper Abdestillation des bei der Reaktion gebildeten Wassers oder durch Umesterung. Es empfiehlt sich, am Ende der Veresterung, die im allgemeinen bei 160 bis 250 °C durchgeführt wird, zumindest kurzzeitig unter vermindertem Druck zu arbeiten, um Wasser, etwa nicht umgesetzte flüchtige Ausgangsstoffe und niedrig-molekulare Reaktionsprodukte abdestillieren. Anschliessend wird dieses Harz mit mindestens einer Acrylverbindung versetzt und unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen eine weitere, gegebenenfalls teilweise Veresterung noch freier Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen erreicht.

Während in der ersten Stufe im allgemeinen keine Polykondensations-Katalysatoren eingesetzt werden, ist es in der zweiten Stufe zweckmässig, in Gegenwart von Katalysatoren wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure,

p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure usw. zu arbeiten. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionskomponenten, zugesetzt und sind sowohl für die Veresterung als auch für die Verätherung geeignet.

In der zweiten Verfahrensstufe ist es weiterhin vorteilhaft, Schleppmittel einzusetzen, wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Benzinfraktionen im gleichen Siedebereich, z.B. n-Hexan, ferner Trichloräthylen, Isopropyläther und ähnliche. Die bevorzugten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 70 und 120 °C und sind von der Art und der Menge des eingesetzten Schleppmittels abhängig. Mitunter empfiehlt es sich, unter vermindertem Druck zu arbeiten. Der Verlauf der Umsetzung kann durch Bestimmung der gebildeten Wassermenge verfolgt werden, wobei die Umsetzung als beendet angesehen werden kann, wenn mehr als 95 % der theoretischen Wassermenge abgeschieden worden ist.

Um eine Polymerisation bei der Reaktion in zweiter Stufe, bei der ungesättigten Verbindungen anwesend sind, zu verhindern, wird im allgemeinen ein Polymerisations-Inhibitor, zweckmässig in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionskomponenten, zugesetzt. Als Inhibitoren können z.B. Hydrochinon, p-Benzochinon, alkylierte Phenole wie p-tert.-Butyl-phenol und -brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-Butyl-kresol, ferner Diphenylamin, Thiosemicarbazid, Schwefel, Phenothiazin und p-Methoxyphenol verwendet werden.

Nach der Reaktion wird das azeotrope Entwässerungsmittel unter vermindertem Druck, vorzugsweise in einem Dünnschicht- oder Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Bindemittel gemäss der Erfindung werden beispielsweise mit reaktiven Verdünnern, geeigneten Sensibilisatoren und Pigmenten zu einem Bindemittelsystem versetzt und als Druckfarbe verwendet, der sie neben guter Lagerstabilität eine hohe Härtungsgeschwindigkeit bei der Bestrahlung mit UV-Licht verleihen. Es lassen sich beispielsweise Trocknungsgeschwindigkeiten von mehr als 400 m/min. erreichen, wobei die damit hergestellten Drucke hohen Glanz und Farbdichte besitzen. Aber auch in unpigmentierter Form ist eine derartige Mischung zur Herstellung von strahlenhärtbaren Überzügen, Beschichtungen und Klebern geeignet. Bei Zusatz von Füllstoffen kann das Bindemittel auch als Spachtelmasse Verwendung finden.

Obwohl bereits UV-Licht für die Erzielung hoher Trocknungsgeschwindigkeiten ausreichend ist, kann die Bestrahlung selbstverständlich auch mit energiereicherer Strahlung, z.B. Elektronenstrahlung, vorgenommen werden.

Die für den jeweiligen Verwendungszweck benötigte Viskosität der zu verarbeitenden Masse kann durch Zugabe mindestens eines reaktiven Verdünners eingestellt werden, dessen Anteil bis zu 60 Gewichts-%, bezogen auf das Bindemittelsystem, betragen kann. Als reaktive Verdünnern werden vorteilhaft Acryl- und Methacrylsäureester von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen wie 2-Äthylhexanol, Äthan- und den verschiedenen Propan- und Butandiolen, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Mischungen davon eingesetzt.

Die Sensibilisatoren haben die Aufgabe, die Härtungsgeschwindigkeit des Bindemittelsystems zu erhöhen. Zweckmässigerweise geschieht dies durch Zumischen der Verbindungen zu dem Bindemittelsystem. Geeignet sind z.B. Benzoin, Benzoinester, -äther, -ketale, Benzophenon oder Michler's Keton (allein oder in Kombination), chlorierte aromatische Verbindungen und Ketone, Anthrachinonderivate, wobei Kombinationen aus Benzophenon und Michler's Keton, z.B. im Verhältnis 1:1, bevorzugt werden. Die Menge der Sensibilisatoren beträgt im allgemeinen 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittelsystem. Die Zugabe der Sensibilisatoren kann ganz oder teilweise unterbleiben, wenn bereits bei der Herstellung des Ausgangspolyesters sogen. innere Sensibilisato-

ren zugesetzt worden sind. Für diesen chemischen Einbau sind – wie bereits erwähnt – vorzugsweise die mit Carboxylgruppen substituierten Benzophenone geeignet.

Zur Herstellung von Druckfarben und pigmentierten Lacken kann der Pigmentanteil z.B. 5 bis 40, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Fertigprodukt, z.B. Druckfarbe oder Lack, ausmachen. Als Pigmente eignen sich die bekannten, in der Farben- und Druckfarben-Industrie üblicherweise eingesetzten Verbindungen wie organische Pigmente, z.B. Pigmentfarbstoffe aus der Azoreihe, Komplexpigmentfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Chinacridon-Pigmente, Russ, anorganische Pigmente wie Titandioxyd, Eisenoxyd oder Cadmiumsulfid-Selenid. Die Zugabe von Pigmenten kann auf jedem der in der Farben- bzw. Druckfarben-Industrie üblichen Gerät, z.B. mit einem Dreiwälzenstuhl, erfolgen.

Die erfindungsgemässen Bindemittel können in dem Bindemittelsystem zur Erzielung bestimmter spezieller Eigenschaften auch mit anderen Harzen kombiniert werden, wobei diese in Mengen bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf gesamtes, die anderen Harze enthaltendes Bindemittel zugesetzt werden können. Geeignete Harze sind z.B. acylierte Epoxydharze, ungesättigte Polyester, acrylamidhaltige Systeme, Alkydharze, Cyclokautschuk, Kohlenwasserstoffharze z.B. auf Basis von Cyclo- oder Dicyclopentadien, Kolophonium-, Acryl- und/oder Maleinatharze sowie mit Phenolharz modifizierte Kolophoniumharze, soweit es sich um hochschmelzende, aliphatenverträgliche Typen handelt, und Phenolharze. Beispielsweise bewirken Maleinatharze eine bessere Verarbeitung der Druckfarben auf Offset-Maschinen, ohne dabei einen negativen Einfluss auf die Trocknung auszuüben.

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Bindemittel werden wie folgt hergestellt.

1. Stufe:

Die Carbonsäure und die Alkoholkomponenten werden zusammen mit der polycyclischen Verbindung und gegebenenfalls weiteren Zusätzen innig gemischt und in einem Kolben, der mit Rühren, Thermometer und Wasserabscheider versehen ist, unter Rühren bei ca. 160 bis 250 °C gehalten, bis sich die theoretische Wassermenge abgeschieden hat.

2. Stufe:

Das in der 1. Stufe gebildete Polyesterharz wird in einem azeotropen Entwässerungsmittel gelöst und die Acrylverbindung, Inhibitor und Katalysator zugegeben. Man erhitzt auf 70 bis 120 °C, destilliert das azeotrope Entwässerungsmittel – gegebenenfalls unter vermindertem Druck – ab und führt es nach Abtrennung des azeotrop abdestillierten Wassers in das Reaktionsgemisch zurück. Der Katalysator kann in bekannter Weise aus der Harzlösung ausgewaschen werden, worauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 50 bis 70 °C abdestilliert wird.

Zur Herstellung einer Druckfarbe für die drucktechnische Prüfung wird das Harz mit Trimethylolpropantriacyrylat auf eine Viskosität von ca. 200 P eingestellt und mit 15% Pigment sowie mit 8 Gew.-% eines Gemisches aus Benzophenon und Michlers Keton als Sensibilisator versetzt. Die durch die Einarbeitung der Zusätze bedingte Viskositätssteigerung wird durch weitere Zugabe von Trimethylolpropantriacyrylat bis auf eine Viskosität von 400 P kompensiert.

Zur Ermittlung der Trocknungsgeschwindigkeit der einzelnen Druckfarben wurden Probedrucke auf weissem Papier mit einer mittleren Auflage von 1,5 g/m² Druckfarbe hergestellt und mit einer Hg-Dampfdrucklampe von 80 Watt/cm bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten bestrahlt. Als Trocknungsgeschwindigkeit wird die Bestrahlungszeit angegeben, die nötig ist, um einen bestrahlten Druck derart zu trocknen, d.h. zu vernetzen, dass bei Auflegen eines weissen Papiers und bei

einem Anpressdruck von 130 kp/cm² keine Farbübertragung auf das weisse Papier erfolgt (sogenannter «Abschmiertest» – ausgeführt auf einem Probedruckgerät der Firma Dürner, Peissenberg, Bundesrepublik Deutschland). Der Glanz wurde visuell beurteilt. (siehe Tabelle)

Die Bindemittel gemäss der Erfindung zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus, d.h. sie zeigen im Zeitraum von 6 Monaten keine Gelbildung, kein Eindicken und keine Änderung der Viskosität. Ebenfalls ist auch die Lagerstabilität der mit dem Bindemittel hergestellten Ansätze ausgezeichnet.

In den folgenden Beispielen bedeutet T stets Gewichtsteile.

Beispiel 1

348 T Trimethylolpropan werden mit 292 T Adipinsäure und 36 T einer Verbindung der Formel I unter den angegebenen Bedingungen bei 200 °C kondensiert, wobei sich 75 T Wasser abscheiden. 100 T dieses Harzes (OH-Zahl 330) werden in 150 T Toluol und 36,7 T Acrylsäure gelöst, 0,75 T 2,6-Di-tert-butyl-kresol und 1 T konz. Schwefelsäure zugesetzt und bei 95 °C unter schwach vermindertem Druck umgesetzt. Nach der Wasserabscheidung wird das Lösungsmittel abdestilliert, worauf ein gelbliches Harz mit einer Viskosität von 647 P erhalten wird (bestimmt bei 20 °C mit dem Roto-Viskosimeter der Firma Gebrüder Haake).

Vergleich 1:

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch ohne Zugabe von Verbindung I (OH-Zahl des Polyesters 350). Man erhält ein farbloses Harz mit einer Viskosität von 250 P.

Vergleich 2:

Beispiel 1 wird unter Austausch der Verbindung I durch eine äquimolare Menge Benzoesäure wiederholt. (OH-Zahl des Polyesters 340). Man erhält ein helles Harz mit einer Viskosität von 470 P.

Vergleich 3:

Beispiel 1 wird wiederholt unter Austausch der Verbindung I durch eine äquimolare Menge Essigsäure (OH-Zahl des Polyesters 340), wobei in der 2. Verfahrensstufe 200 T Toluol eingesetzt werden. Man erhält ein farbloses Harz mit einer Viskosität von 157 P.

Beispiel 2

450 T Trimethylolpropan werden mit 263 T Adipinsäure und 54 T der Verbindung I bei 200 °C kondensiert, wobei sich 70 T Wasser abspalten. 100 g dieses Harzes (OH-Zahl 490) werden in 150 T Toluol und 43,8 T Acrylsäure unter Zugabe von 0,75 T 2,6-Di-tert-Butyl-kresol und 1 T konzentrierter Schwefelsäure gelöst und wie in Beispiel 1 umgesetzt. Nach der azeotropen Abscheidung des entstehenden Wassers wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei man ein leicht gelbliches Harz mit einer Viskosität von 753 P erhält.

Beispiel 3

450 T Trimethylolpropan, 263 T Adipinsäure und 58 T Verbindung XII werden bei 200 °C kondensiert, wobei sich 65 T Wasser abspalten. 100 T dieses Harzes (OH-Zahl 560) werden in 150 T Toluol und 43,8 T Acrylsäure gelöst und nach Zugabe von 1 T 2,6-Di-tert-butyl-kresol und 1,5 T konzentrierter Schwefelsäure wie in Beispiel 1 umgesetzt. Nach beendeter Wasserabscheidung destilliert man das Lösungsmittel ab und erhält ein leicht gelbliches Harz mit einer Viskosität von 725 P.

Beispiel 4

472 T Hexandiol-1,6 werden mit 876 T Adipinsäure und 80 T einer Verbindung der Formel I unter den angegebenen Bedingungen bei 200 °C kondensiert, wobei sich 132 T Wasser

abscheiden. 100 T dieses Harzes (SZ 210) werden in 150 T Toluol und 43,4 T 2-Hydroxyäthylacrylat gelöst, 0,75 T 2,6-Di-tert.-Butyl-kresol und 1,5 T konz. Schwefelsäure zugesetzt und bei 95 °C unter schwach vermindertem Druck umgesetzt. Nach der Wasserabscheidung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein schwach gelbliches Harz mit einer Viskosität von 720 P erhalten wird.

Beispiel 5

118 T Hexandiol-1,6 werden mit 124 T Äthylenglykol,

292 T Adipinsäure und 36 T einer Verbindung der Formel I bei 200 °C kondensiert, wobei sich 75 T Wasser abscheiden. 100 T dieses Harzes (OH-Zahl 450) werden in 150 T Toluol gelöst, 60 T N-Methylolacrylamid, 1,5 T 2,6-Di-tert.-Butyl-kresol und 2,0 T konz. Schwefelsäure zugesetzt und bei 95 °C unter schwach vermindertem Druck umgesetzt. Nach der Wasserabscheidung wird der Ansatz wie in Beispiel 1 aufgearbeitet, wobei man ein schwach gelbliches Harz mit einer Viskosität von 850 P erhält.

10

Tabelle

Beispiel	Pigment C.I. Nummer	Trocknungsgeschw. ca. m/Min.	Glanz
1	Pigm. Yellow 126	180	ausgezeichnet
	Pigm. Blue 15	270	sehr gut
Vergleich 1	Pigm. Yellow 126	40	gut
	Pigm. Blue 15	40	gut
Vergleich 2	Pigm. Yellow 126	80	befriedigend
	Pigm. Blue 15	80	mittelmässig
Vergleich 3	Pigm. Yellow 126	20	nicht sehr gut
	Pigm. Blue 15	20	Die Drucke bronzen
2	Pigm. Yellow 126	240	gut
	Pigm. Blue 15	300	gut
3	Pigm. Yellow 126	190	sehr gut
	Pigm. Blue 15	210	gut

Beispiel 1 zeigt ein System mit besonders hohem Glanz und guten Trocknungseigenschaften, während Systeme nach Beispiel 2 sehr gute Trocknung und guten Glanz aufweisen. Dagegen trocknen die Vergleichsharze viel schlechter und haben zum Teil auch viel schlechteren Glanz. Hierbei ist es gleich-

gültig, ob sie nicht (Vergleich 1) oder mit einer aromatischen (Vergleich 2) bzw. aliphatischen (Vergleich 3) Säure modifiziert sind. Beispiel 3 weist einen hohen Glanz bei guten Trocknungseigenschaften auf.

35

Formelblatt

