



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 01 877 T2 2005.04.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 323 748 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 01 877.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 028 126.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 18.12.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.07.2003

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 10.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 07.04.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 22/10

C08F 283/01, C08F 2/38

(30) Unionspriorität:
10163432 21.12.2001 DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB

(73) Patentinhaber:
**Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo,
JP**

(72) Erfinder:
**Lachowicz, Artur, 13467 Berlin, DE; Gaudl,
Kai-Uwe, 16540 Hohen Neuendorf, DE; Grahe,
Gerwald, 14195 Berlin, DE**

(74) Vertreter:
**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(54) Bezeichnung: **Härtbare Harzzusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von Acrylatgruppen und substituierte Methacrylatgruppen enthaltende Oligomere**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen, die lösliche Oligomere mit Acryloylgruppen und substituierten Methacrylatgruppen umfassen, und ein Verfahren zur Herstellung der Oligomere. Diese Oligomere können durch Bestrahlung selbst-vernetzt werden oder sie können in Reaktionen mit anderen Harzen vernetzt werden. Die erfindungsgemäßen Oligomere sind als Bindemittel in härbaren Farben (bzw. Tinten) und Beschichtungen geeignet.

2. Beschreibung des einschlägigen Stands der Technik

[0002] Acryloylgruppen-haltige Harze werden in der Industrie weitreichend eingesetzt, beispielsweise als Beschichtungsmaterialien für Papier, Holz, Metall und Kunststoff, in Drucktinten, Klebstoffen und Dichtungsmitteln. Die Härtung der Acryloylgruppen-haltigen Materialien wird durch Polymerisation der Acryloylgruppen mittels Elektronenstrahl oder mit Hilfe eines radikalischen Initiators erzielt. Des Weiteren können Acrylate mit anderen reaktiven Harzen, z.B. ungesättigten Polyester, Polyacetooctaten oder Polyaminen, vernetzen. Die kommerzielle Herstellung der Acryloylgruppen-haltigen Harze wird durch Veresterung von Polyolen mit einem Überschuss Acrylsäure durchgeführt (Prepolymers and Reactive Diluents for UV- and EB-curable Formulations, P.K.T. Oldring (Hrsg.), SITA Technologies, London, GB, 1991, Seite 124, 131).

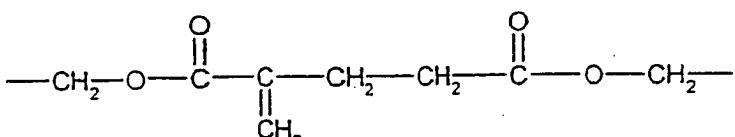
[0003] Jedoch besitzt die Härtungszusammensetzung, die Acryloylgruppen-haltige Veresterungsprodukte enthält, einen Nachteil, der in mangelnder Härte und Lagerungsstabilität besteht. Obwohl die Veresterung weitreichend eingesetzt wird, birgt dieses Verfahren darüber hinaus mehrere Nachteile in sich. Acrylsäure ist beispielsweise bei erhöhten Reaktionstemperaturen ziemlich instabil und es besteht das Risiko der spontanen unkontrollierten Polymerisation, wenn diese nicht in angemessener Weise verhindert wird. Die hohe Viskosität der hergestellten Acrylharze ist ein weiteres Problem, das die Eliminierung des Überschusses an Acrylsäure und des Säurekatalysators nach der Reaktion verstärkt. Zusätzliche Lösungsmittel werden zur Erniedrigung der Viskosität zugegeben, so dass der Überschuss an Acrylsäure ebenso wie der Säurekatalysator durch wiederholtes Waschen mit alkalischen wässrigen Lösungen entfernt werden kann. Die Reinigung durch Destillation, die im Falle von niedermolekularen monomeren Acrylaten häufig eingesetzt wird, ist nicht möglich. Die industriell eingesetzte, alternative Methode zum Erhalt von Acrylharzen, nämlich die Umesterung von Polyolen mit monomeren, kurzkettigen Alkylacrylaten, zeigt neben den oben angeführten Reinigungsproblemen ebenso das Problem der Abtrennung der gebildeten Alkylalkohole während der Reaktion. Das Entfernen dieser Alkylalkohole muss zum Fortschreiten der Reaktion ohne Entfernen der Alkylacrylate erfolgen, was aufgrund des geringen Unterschieds in den Siedepunkten schwierig ist, so dass lange und effektiv gepackte Trennungssäulen unbedingt erforderlich sind.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt daher in der Bereitstellung einer härbaren Harzzusammensetzung, die eine ausgezeichnete Härte ihrer Härtungsprodukte ebenso wie eine ausgezeichnete Lagerungsstabilität zeigt, und in der Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zum Erhalt von Acrylharzen.

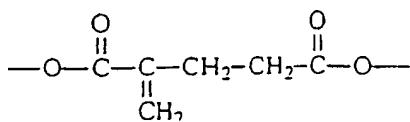
[0005] Die benannten Erfinder haben herausgefunden, dass diese Probleme durch die Verwendung von Acryloylgruppen-haltiger Oligomere gelöst wurden, die durch Umsetzung von Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaacrylatmonomeren, die im Handel erhältlich und in großem Maßstab hergestellte Produkte sind, in Gegenwart tertiärer, organischer Phosphine hergestellt werden.

[0006] Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung eine härbare Harzzusammensetzung zur Verfügung, die ein härtbares Oligomer umfasst, das eine Acryloylgruppe und eine substituierte Methacrylatgruppe aufweist und durch die folgende Struktur dargestellt wird



[0007] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur

Herstellung eines härtbaren Oligomers, das eine Acryloylgruppe und eine substituierte Methacrylatgruppe besitzt und durch die folgende Struktur dargestellt wird



wobei das Verfahren einen Reaktionsschritt des Umsetzens von mindestens einem monomeren multifunktionellen Acrylat in der Gegenwart eines tertiären, organischen Phosphins umfasst.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden härtbare Harze, die reaktive Acryloylgruppen und reaktive substituierte Methacrylatgruppen enthalten, nur auf die voranstehend beschriebene, einfache Art und Weise gebildet. Die härtbaren Härtungszusammensetzungen davon sind als UV-härtbare und wärmehärtende Produkte geeignet.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von di-, tri-, tetra-, penta- und hexafunktionellen Acrylatmonomeren untereinander in Gegenwart tertiärer, organischer Phosphine keine vernetzten, festen und unlöslichen Produkte, sondern lösliches Oligomer mit reaktiven Acryloylgruppen und reaktiven substituierten Methacrylatgruppen liefert. Erstaunlicherweise führt die Umsetzung insbesondere von tri-, tetra- und höher funktionalisierten monomeren Acrylaten nicht zur Vernetzung, wie es bei Einsatz eines radikalischen Initiators, z.B. Peroxo- oder Azoinitiatoren, beobachtet wird.

[0010] Da die Bildung der Oligomere, die Acryloylgruppen und substituierte Methacrylatgruppen enthalten (nachfolgend als „die erfindungsgemäßen Oligomere“ abgekürzt), durch ein einfaches Mischverfahren erzielt wird, wird die Herstellung im Vergleich zu industriell angewandten Verfahren vereinfacht. Es werden keine flüchtigen Spaltprodukte gebildet, es werden keine Lösungsmittel eingesetzt und es ist keine weitere Reinigung erforderlich. Darüber hinaus ist der Spielraum der Produkteigenschaften weitreichend, weil das Verfahren mit beliebigen monomeren Verbindungen, die zwei oder mehr Acryloylgruppen enthalten, angewendet werden kann. Da die Reaktion ebenso bei Raumtemperatur abläuft, ist das Risiko einer unkontrollierten verfrühten Polymerisation der Acryloylgruppen unwahrscheinlich.

[0011] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomere als Ausgangsmaterialien geeignete monomere di-, tri-, tetra-, penta- und hexa-funktionelle Acrylate sind beispielsweise 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, ethoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat, propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Bisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, Poly(ethylen)glycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat, propoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat, propoxyliertes Glycerintriacyrat, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacyrat, Pentaerythritriacyrat, ethoxyliertes Pentaerythritriacyrat, Pentaerythrittetraacrylat, ethoxyliertes Pentaerythrittetraacrylat, Ditrimethylolpropantetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat oder ein Gemisch davon.

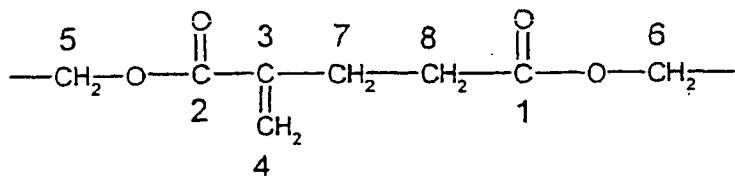
[0012] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomere als Katalysatoren geeignete tertiäre organische Phosphine sind beispielsweise Triethylphosphin, Tripropylphosphin, Triisopropylphosphin, Tributylphosphin, Triisobutylphosphin, Tri-tertiär-butylphosphin, Tris(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphin, Tricyclopentylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-n-octylphosphin (TOP), Tri-n-dodecylphosphin, Trivinylphosphin, Tribenzylphosphin, Dimethylphenylphosphin, Cyclohexyldiphenylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, tertiäre Arylphosphine, die durch Elektronendonatorgruppen -OR oder NR₂ (R = H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Aryl) aktiviert sind, z.B. Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphin, Tris(4-methoxyphenyl)phosphin, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphin, Tris(4-dimethylaminophenyl)phosphin, tertiäre Alkylphosphine, die Phosphorgebundene Heteroatome enthalten, z.B. Hexamethylentriaminophosphin und Hexaethylentriaminophosphin. Unter den voranstehend exemplarisch aufgeführten tertiären organischen Phosphinen sind Trialkylphosphine mit C₅-C₁₀-Alkylgruppen aufgrund der Hydrolysebeständigkeit ihrer Produkte bevorzugt.

[0013] Die erfindungsgemäßen Oligomere werden durch vermischen von monomeren di-, tri-, tetra-, penta- und hexa-funktionellen Acrylaten und tertiären organischen Phosphinen und ihrer nachfolgenden Umsetzung hergestellt. Die tertiären organischen Phosphine können vollständig auf einmal oder portionsweise oder kontinuierlich eingetragen werden. Nach der Zugabe wird eine leichte exotherme Reaktion beobachtet. Die Menge

der zugegebenen tertären organischen Phosphine liegt innerhalb des Bereichs von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 10%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung. Üblicherweise ist die Reaktion nach mehreren Minuten abgeschlossen. Die erhaltenen Produkte zeigen eine Viskosität im Bereich von 200 bis 100.000 mPas bei 25°C und ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 300 bis 15.000. Ebenso ist es möglich, die Reaktion bei erhöhten Temperaturen von 30 bis 140°C durchzuführen. Die Produkte sind farblos oder leicht gelb. Die Viskosität und das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Oligomere wird durch die Menge an Katalysator und die Acrylatfunktionalität des monomeren Acrylat-Ausgangsmaterials gesteuert. Als eine Faustregel gilt: je höher die durchschnittliche Acrylatfunktionalität des Gemisches und je höher die Menge des zugegebenen Phosphinkatalysators ist, desto höher ist das erzielte Molekulargewicht und die erzielte Viskosität.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das tertiäre organische Phosphin in kleinen Mengen, bevorzugt tropfenweise, zugegeben um die Temperaturen im Bereich von 30 bis 140°C, bevorzugt 60 bis 90°C, zu halten. Auf diese Weise werden höhere Molekulargewichte im Vergleich zu dem Verfahren, in dem der Katalysator vollständig auf einen Schlag bei Raumtemperatur zugesetzt wird, erhalten. wird ein Herstellungsverfahren für ein Oligomer mit einem definierten Molekulargewicht gewünscht, kann die Zugabe des Katalysators in kleinen Portionen daher Katalysator einsparen, wodurch diese Zugabe zu einem Kostenvorteil gegenüber der Zugabe des gesamten Katalysators auf einen Schlag führt.

[0015] Analytische Verfahren zeigten, dass die erfundungsgem  en Oligomere ebenso eine gewisse Menge an substituierten Methacrylatgruppen enthalten. Die Wasserstoffatome der substituierten Methacrylatgruppen sind durch magnetische Protonenkernresonanzspektroskopie durch Signale bei $\sigma = 6,2$ und $5,6$ ppm neben den Signalen für die Acrylatgruppen nachgewiesen worden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum best  igt das Vorliegen von substituierten Methacrylatgruppen der folgenden Struktur:



[0016] Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome 1 bis 8 in der oben gezeigten Struktur, die anhand des Produkts aus Beispiel 1 gemessen worden sind, sind in der nachfolgenden Tabelle gezeigt:

C-Atom	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸
σ (ppm)	172	166	139	125	61	60	33	27

[0017] Die erfindungsgemäßen Oligomere werden durch gleichzeitige Umsetzung von zwei Acryloylgruppen gebildet, was zu substituierten Methacrylatgruppen führt, die die Acrylatmonomere miteinander verbrücken. Auf diese Weise werden Oligomere und niedere Polymere gebildet. Völlig unvorhergesehen war die Beobachtung, dass die Reaktion der Acryloylgruppen untereinander nur teilweise abläuft und ein stabiles Harz mit ausreichenden Acryloylgruppen hinterlässt, die später durch Licht oder Wärme vernetzt werden können. Da die Reaktion innerhalb einer kurzen Zeitspanne selbst-terminierend ist, wird ein flüssiges lösliches Acrylatharz gebildet. Der Grad der Oligomerisierung wird durch die Menge des tertiären organischen Phosphins gesteuert. Je mehr tertiäres organisches Phosphin als Katalysator eingesetzt wird, desto höher sind das erhaltene Molekulargewicht und die erhaltene Viskosität. Die gebildeten substituierten Methacrylatgruppen sind ebenso selbst-polymerisierbare und können später auch die Glasübergangstemperatur des gehärteten Produkts erhöhen, weil Methacrylate höhere Glasübergangstemperaturen als Acrylate zeigen. Die erfindungsgemäßen Oligomere sind lagerungsstabil. Klingt die Reaktion einmal ab, gibt es keine weitere Erhöhung der Viskosität, auch nicht bei erhöhten Temperaturen. Tests zur Lagerungsstabilität der erfindungsgemäßen Oligomere bei 60°C über zwei Wochen zeigten keine Stabilitätsprobleme.

[0018] Die erfindungsgemäßen Oligomere enthalten eine ausreichende Menge an Acrylgruppen, die während des Oligomerisierungsverfahrens nicht verbraucht wurden und die nun dazu geeignet sind, Vernetzungsreaktionen zu ermöglichen, die zu gehärteten Produkten führen, z.B. zu Lösungsmittelresistenten Beschichtungen.

[0019] Die erfundungsgemäße härtbare Härtungszusammensetzung umfasst die voranstehend genannten Oligomere als notwendige Komponenten und erfordert nicht immer einen Initiator zu ihrer Härtung, weil die Oligomere eine gute Eigenvernetzbarkeit durch Elektronenstrahl oder UV-Strahlung aufweisen. Sogar bei Initi-

ator-freier Härtung können gute gehärtete Produkte erhalten werden, die als Lösungsmittelresistente Beschichtungen eingesetzt werden können.

[0020] Jedoch ist die Verwendung von Initiatoren zum Härten der Oligomere mehr bevorzugt. Die erfindungsgemäßigen Zusammensetzungen können nämlich des Weiteren einen Initiator enthalten. Natürlich sind die Oligomere ebenso dazu in der Lage, mit anderen Verbindungen, z.B. β -Dicarbonylverbindungen, Aminen oder ungesättigten Polyester, zu reagieren.

[0021] Als Initiator können beliebige Initiatoren eingesetzt werden, wie ein radikalischer Initiator, z.B. Peroxo- oder Azoinitiatoren, oder ein Photoinitiator.

[0022] Ein bevorzugtes Härtungsverfahren ist das vernetzen durch Elektronenstrahl oder UV-Strahlung. Bei dem zuletzt genannten Verfahren werden Photoinitiatoren in den erfindungsgemäßigen Oligomeren gelöst.

[0023] Die Menge des zugegebenen Photoinitiators liegt innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt innerhalb des Bereichs von 2 bis 7 Gew.-%. Geeignete Photoinitiatoren sind aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenonen, Benzilketalen, Dialkoxyacetophenonen, Hydroxalkylacetophenonen, Aminoalkylphenonen, Acylphosphinoxiden und Thioxanthonen, z.B. Benzophenon, Methylbenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis-(diethylamino)benzophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Dimethoxyacetophenon, Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methoxythio)phenyl]-2-morpholinopropan-2-on, Diphenylacetylphenylphosphinoxid, Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylethoxyphenylphosphinoxid, 2-Isopropylthioxanthon, 4-Isopropylthioxanthon und 2,4-Dimethylthioxanthon, ausgewählt.

[0024] Die voranstehend aufgeführten Photoinitiatoren gehören dem Stand der Technik an und sind im Handel erhältlich. Die erfindungsgemäßigen Oligomere können wie hergestellt eingesetzt werden oder, wenn es erforderlich ist, mit zusätzlichen Acrylatoligomeren verdünnt werden, bis die gewünschte Anwendungsviskosität erreicht ist. Das UV-Härten der erfindungsgemäßigen Oligomere in Anwesenheit von Photoinitiatoren ergibt harte, farblose Produkte, die als Beschichtungen geeignet sind. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung strahlungshärtbarer Gemische, ihre Viskosität, die zur Härtung angewandte Strahlungsmenge und die Lösungsmittelbeständigkeit sowie die Härte der gehärteten Beschichtungen.

System	Zusammensetzung		Viskosität ²	Strahlungs-Intensität ¹	Lösungsmittel-beständigkeit ³	Bleistift-härte ⁴
1	Produkt aus Bsp. 1	96,0%	880 mPas	0,275J/cm ²	>75 DH	5H
	Irgacure 184	4,0%				
2	Produkt aus Bsp. 1	73,0%	280 mPas	0,275J/cm ²	>75 DH	4H
	TPGDA ⁵	22,0%				
	Irgacure 184	5,0%				
3	Produkt aus Bsp. 1	30,0%	300 mPas	0,275J/cm ²	>75 DH	5H
	TPGDA	33,5%				
	EPAC ⁶	30,0%				
	Darocur 1173	6,5%				
4	Produkt aus Bsp. 1	30,0%	290 mPas	0,275J/cm ²	>75 DH	4H
	TPGDA	33,5%				
	EPAC	30,0%				
	Darocur 1173	4,0%				
	BzP ⁸	2,5%				
	MDEA ⁷	1,5%				

1 angewandte Strahlung mit einer F300D-Lampe (Gesamt-UV-A-B-C)

2 Viskosität der Beschichtungslösung vor dem Härteten in mPascal-Sekunden in 25°C

3 Lösungsmittelbeständigkeit des gehärteten Überzugs, gemessen durch wiederholtes Reiben (Doppelhübe DH) mit einem mit Methylmethyleketon (MEK) getränkten Baumwolltuch.

5 Tripropylenglycoldiacrylat

6 Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat

7 N-Methyldiethanolamin,

8 Benzophenon

Irgacure 184 = 1-Hydroxycyclohexylphenylketon

Darocure 1173 = 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon.

[0025] Wenn es gewünscht wird, können andere Harze oder Verbindungen mit reaktiven Gruppen, die mit den Acrylatgruppen und den substituierten Methacrylatgruppen in den Oligomeren umgesetzt werden können, in die erfindungsgemäße härtbare Harzzusammensetzung eingearbeitet werden.

[0026] Als andere Harze oder Verbindungen mit reaktiven Gruppen können beispielsweise ungesättigte Polyester oder eine Verbindung mit einem aktiven Wasserstoff, z.B. β-Dicarbonylverbindungen, angeführt werden.

[0027] Ein weiteres Beispiel zur Verwendung der erfindungsgemäßen Oligomere ist die Härtung mit ungesättigten Polyestern. In dieser Anwendung werden ungesättigte Polyester in die härtbaren Harzzusammensetzungen eingearbeitet.

[0028] Zur Herstellung der Zusammensetzung, die den ungesättigten Polyester enthält, werden die Oligome-

re mit dem ungesättigten Polyester vermischt und ein Initiatorgemisch wird zugesetzt. In den vorliegenden Beispielen enthält das Initiatorgemisch ein Peroxid und einen Metallsalz-Co-Initiator. Die folgende Tabelle gibt zwei Beispiele der Härtung der erfindungsgemäßen Oligomere zusammen mit ungesättigten Polyesteran.

System	Zusammensetzung des vernetzten Gemisches	g	Lösungsmittel-beständigkeit	Bleistift-härte
1	Polylite CN 610* (ungesättigter Polyester, gelöst in 40% Styrol) Produkt aus Beispiel 1 2-Butanonperoxid OctaSoligen Cobalt 6	7,00 3,00 0,10 0,05	> 75**	4H**
2	Polylite CN 450* (ungesättigter Polyester, gelöst in 2-Hydroxyethylacrylat) Produkt aus Beispiel 1 2-Butanonperoxid OctaSoligen Cobalt 6	6,00 4,00 0,10 0,05	> 75**	4H**

* Kommerzielle Produkte von DIC, Japan

** Nach 72 Stunden, Beschichtungsdicke annähernd 80 µm

[0029] Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfindungsgemäßen Oligomere ist das Vernetzen in einer Michael-Addition mit Verbindungen, die aktive Wasserstoffe besitzen, z.B. β -Dicarbonylverbindungen. Bei diesen Anwendungen können Verbindungen mit aktiven Wasserstoffen in die härtbaren Harzzusammensetzungen eingearbeitet werden.

[0030] Das Härteln erfolgt in Gegenwart einer starken Base, z.B. 1,8-Diazobicyclo(5.4.0)undec-7-en, 1,5-Diazobicyclo-(4.3.0)non-5-en oder Tetramethylguanidin. Die folgende Tabelle zeigt zwei Beispiele der Härtung der erfindungsgemäßen Oligomere mit Acetoacetaten und Malonaten.

System	Zusammensetzung des vernetzten Gemisches	g	Lösungsmittel-beständigkeit	Bleistift-härte
1	Produkt aus Beispiel 1 Bisacetoacetat, erhalten aus Methylacetoacetat und 2-Ethyl-2-butylpropandiol *DBU	9,00 1,00 0,20	> 75	3H
2	Produkt aus Beispiel 1 Polymalonat, erhalten aus Dimethylmalonat und Ethylenglykol DBU	5,00 5,00 0,20	> 75	2-3H

* DBU = 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en

[0031] Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung werden des Weiteren durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die in diesen Beispielen genannten, speziellen Materialien und ihre Mengen ebenso wie andere Bedingungen und Details sollten nicht so ausgelegt werden, dass sie diese Erfindung einschränken.

Beispiele

Beispiel 1

[0032] 200,0 g Trimethylolpropantriacrylat wurden auf 85°C erhitzt und mit Luft begast. 2,0 g Tri-n-octylphosphin wurden zugesetzt und die Reaktionstemperatur stieg auf 103°C, was den Start der Reaktion anzeigen. Nachfolgend wurden tropfenweise 3,8 g Tri-n-octylphosphin so zugesetzt, dass die Temperatur 106°C nicht überstieg. Anschließend wurde eine weitere Stunde bei 90°C gerührt und man ließ auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt zeigte eine Viskosität von 1300 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 1340.

Beispiel 2

[0033] 550,0 g ethoxyliertes Trimethylolpropantriacylat (TMPEOTA, Markenzeichen der Firma UCB) wurde auf 80°C erwärmt und mit Luft gespült. Anschließend wurden in Portionen von 2,0 g in Abständen von 3 Minuten 20,0 g Tri-n-octylphosphin (TOP) zugesetzt. Während dieses Arbeitsganges erhöhte sich die Reaktionstemperatur auf 106°C. Nach der Zugabe des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 100 bis 105°C gerührt und nachfolgend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt zeigte eine Viskosität von 2700 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 3200$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 1200$.

Beispiel 3

[0034] 9,50 g Trimethylolpropantriacylat (Viskosität: 90 mPas bei 25°C) wurden bei Raumtemperatur mit 0,35 g Tri-n-octylphosphin (TOP) versetzt. Nach Zugabe des Katalysators stieg die Temperatur auf 50°C. Nachfolgend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung ergab. Viskosität: 400 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 950$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 670$.

Beispiel 4

[0035] 9,50 Trimethylolpropantriacylat (Viskosität: 90 mPas bei 25°C) wurden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0,35 g Tri-n-octylphosphin (TOP) versetzt, wobei die Temperatur auf 35°C anstieg. Nachfolgend ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung ergab. Viskosität: 700 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 1130$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 950$.

Beispiel 5

[0036] 9,50 g Trimethylolpropantriacylat (Viskosität: 90 mPas bei 25°C) wurden bei 90°C innerhalb einer Zeitspanne von 5 Minuten tropfenweise mit 0,35 g Tri-n-octylphosphin (TOP) versetzt. Nachfolgend wurde eine weitere Stunde lang bei 90°C gerührt und dann ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, was zu einer leicht gelb gefärbten Lösung führte. Viskosität: 1100 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 1430$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 1060$.

Beispiel 6

[0037] 9,50 Trimethylolpropantriacylat (Viskosität: 90 mPas bei 25°C) wurden tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 1,00 g Tri-n-octylphosphin (TOP) versetzt, wobei die Temperatur auf etwa 60 bis 70°C anstieg. Man ließ das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung ergab. Viskosität: 23.000 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 2560$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 1290$.

Beispiel 7

[0038] 9,00 g Trimethylolpropantriacylat (Viskosität: 90 mPas bei 25°C) wurden unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 0,80 g Tri-n-dodecylphosphin versetzt, wobei die Reaktionstemperatur auf 50°C anstieg. Man ließ das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was zu einer farblosen Lösung führte. Viskosität: 15.000 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 2160$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 1190$.

Beispiel 8

[0039] 9,50 g Trimethylolpropantriacylat (Viskosität: 90 mPas bei 25°C) wurden innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten tropfenweise unter Rühren mit 0,50 g Tri-n-octylphosphin versetzt, wobei die Temperatur auf 50°C anstieg. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde lang auf 90°C erwärmt, bevor man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen ließ, was eine hellgelb gefärbte Lösung ergab. Viskosität: 2500 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w = 1450$, Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n = 1030$.

Beispiel 9

[0040] 100,0 g Trimethylolpropantriacylat wurden auf 90°C erwärmt und mit Luft begast. Anschließend wurden 3,0 g Tri-n-octylphosphin zugesetzt, wobei die Temperatur auf 102°C anstieg. Nachfolgend wurden weitere 7,0 g Tri-n-octylphosphin derart zugesetzt, dass die Reaktionstemperatur 106°C nicht überstieg. Nach der Zu-

gabe des Katalysators ließ man das Gemisch eine weitere Stunde bei 90°C röhren, bevor man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen ließ. Viskosität: 35.000 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 6500, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 3610.

Beispiel 10

[0041] Ein Gemisch aus 57,0 g Trimethylolpropantriacrylat, 37,0 g Tripropylenglycoldiacrylat und 5,0 g 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure 184, Markenzeichen der Firma Ciba) wurde unter Röhren bei Raumtemperatur mit 5,0 g Tri-n-octylphosphin versetzt, wobei die Raumtemperatur auf etwa 40 bis 50°C anstieg. Man ließ das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen. Viskosität: 200 mPas bei 25°C.

Beispiel 11

[0042] 10,0 g Trimethylolpropantriacrylat wurden mit 0,05 g Tris(4-methoxyphenyl)phosphin behandelt. Unter Röhren begann sich der feste Katalysator zu lösen und die Temperatur stieg auf etwa 45 bis 55°C an. Anschließend ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen und rührte 24 Stunden lang bei Raumtemperatur. Viskosität: 950 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 1370, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 980.

Beispiel 12

[0043] 10,0 g Trimethylolpropantriacrylat wurden mit 0,10 g Tris(4-methoxyphenyl)phosphin behandelt. Unter Röhren begann sich der feste Katalysator zu lösen und die Temperatur stieg auf 60°C an. Nachfolgend ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen und rührte 24 Stunden lang bei Raumtemperatur. Viskosität: 7200 mPas bei 25°C. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 3780, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 1360.

Beispiel 13

[0044] 10,0 g Trimethylolpropantriacrylat wurden mit 0,10 g Dicyclohexylphenylphosphin behandelt. Unter Röhren begann sich der feste Katalysator zu lösen und die Temperatur stieg nach 5minütigem Röhren auf 45°C an. Danach ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung mit einer Viskosität von 3600 mPas bei 25°C ergab. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 1812, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 1115.

Beispiel 14

[0045] 10,0 g Trimethylolpropantriacrylat wurden mit 0,25 g Dicyclohexylphenylphosphin behandelt. Unter Röhren begann sich der feste Katalysator zu lösen und die Temperatur stieg nach 5minütigem Röhren auf 60°C. Danach ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung mit einer Viskosität von 92.000 mPas bei 25°C ergab. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 9182, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 3812.

Beispiel 15

[0046] 50,0 g Pentaerythrittetracrylat wurden bei Raumtemperatur mit 1,5 g Tri-n-octylphosphin behandelt. Nach 5minütigem Röhren stieg die Temperatur auf 50°C an. Anschließend ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung mit einer Viskosität von 1200 mPas bei 25°C ergab. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 1040, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 910.

Beispiel 16

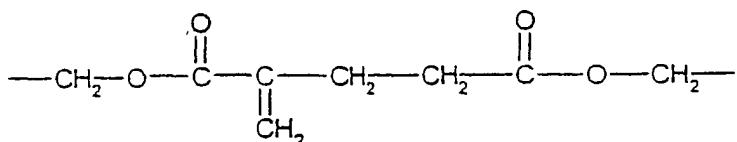
[0047] 50,0 g Dipentaerythrithexacrylat wurden mit Luft (0,2 l pro Minute) begast, auf 50°C erwärmt und mit 1,5 g Tri-n-octylphosphin behandelt. Nach 5minütigem Röhren stieg die Temperatur auf 62°C an. Anschließend ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, was eine farblose Lösung mit einer Viskosität von 13.600 mPas bei 25°C ergab. Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw = 1768, Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn = 1450.

Beispiel 17

[0048] 10,0 g Trimethylolpropantriacylat wurden mit 0,20 g Hexamethylentriaminophosphin, gelöst in 2,0 g Trimethylolpropantrimethacrylat, behandelt. Eine Temperaturerhöhung des Gemisches setzte ein und nach dem Abklingen der Reaktion zeigte das Gemisch eine Viskosität von 600 mPas bei 25°C.

Patentansprüche

1. Härtbare Harzzusammensetzung, umfassend ein härtbares Oligomer, das eine Acryloylgruppe und eine substituierte Methacrylatgruppe aufweist und durch die folgende Struktur dargestellt wird



2. Härtbares Oligomer nach Anspruch 1, wobei das Oligomer ein Molekulargewicht Mn von 300–15000 und eine Viskosität von 200–100000 mPas bei 25°C besitzt.

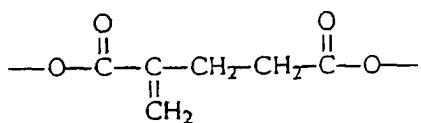
3. Härtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die härtbare Harzzusammensetzung des Weiteren einen Initiator enthält.

4. Härtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung des Weiteren einen ungesättigten Polyester enthält.

5. Härtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung eine Verbindung mit einem aktiven Wasserstoffatom enthält.

6. Härtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die Verbindung mit einem aktiven Wasserstoffatom eine β-Dicarbonylverbindung ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers mit einer Acryloylgruppe und einer substituierten Methacrylatgruppe, das durch die folgende Struktur dargestellt wird



umfassend einen Reaktionsschritt des Umsetzens mindestens eines monomeren multifunktionellen Acrylates in der Gegenwart eines tertiären organischen Phosphins.

8. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers nach Anspruch 7, wobei das monomere multifunktionelle Acrylat ein di-, tri-, tetra-, penta- oder hexafunktionelles Acrylat ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers nach Anspruch 7, wobei das monomere multifunktionelle Acrylat als ein Gemisch davon eingesetzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 7–9, wobei das tertiäre organische Phosphin kontinuierlich zu dem monomeren multifunktionellen Acrylat zugegeben wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 7–10, wobei die Menge des zugegebenen tertiären organischen Phosphins innerhalb des Bereichs von 0,1–25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches, liegt.

12. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 7–11, wobei die Reaktionstemperatur innerhalb des Bereichs von 30 bis 140°C liegt.

13. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 7–12, wobei das multifunktionelle monomere Acrylat aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, ethoxyliertem Neopentylglycoldiacrylat, propoxy-

liertem Neopentylglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Bisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertem Bisphenol-A-diacrylat, Poly(ethylen)-glykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, ethoxyliertem Trimethylolpropantriacylat, propoxyliertem Trimethylolpropantriacylat, propoxyliertem Glycerintriacylat, Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacylat, Pentaerythritriacylat, ethoxyliertem Pentaerythritriacylat, Pentaerythrittetraacrylat, ethoxyliertem Pentaerythrittetraacrylat, D trimethylolpropantetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat und Dipentaerythrithexaacrylat, ausgewählt ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines härbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 7–12, wobei das teräre organische Phosphin aus der Gruppe, bestehend aus Triethylphosphin, Tripropylphosphin, Triisopropylphosphin, Tributylphosphin, Triisobutylphosphin, Tri-tertär-butylphosphin, Tris(2,4,4-trimethylpentyl)phosphin, Tricyclopentylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-n-octylphosphin (TOP), Tri-n-dodecylphosphin, Trivinylphosphin, Tribenzylphosphin, Dimethylphenylphosphin, Cyclohexyldiphenylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphin, Tris(4-methoxyphenyl)phosphin, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphin, Tris(4-dimethylaminophenyl)-phosphin, Hexamethylentriaminophosphin und Hexaethylentriaminophosphin, ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen