

U/347

Micheev, V.V., Svetlakov, N.V., Stepanova, G.S.  
Kasaner chemisch-technologisches Kirov-Institut

HÄRTUNG VON ACRYLPOLYMEREN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Lakrokrasoŭye materialy i ich primeneniye.  
Moskva, 1987, Nr 6, S.26-28

Russ.:

**Отверждение акриловых  
сополимеров уретангликолем**

Otverzdeniye akrilovych sopolimerov uretangelikolem

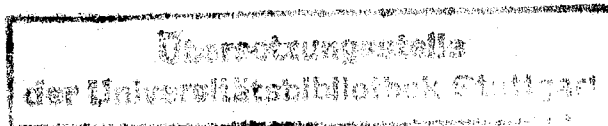
**Härtung von  
Acrylcopolymeren**

V. V. Micheev, N. V. Svetlakov, G. S. Stepanova: „Otverzdeniye akrilovych sopolimerov uretangelikolem“. Lakokrasoŭnye Materialy i ich Primeniye H. 6 (1987), S. 26-28

Gehärtet wurden epoxidhaltige Acrylcopolymere (EAC) mit Bis-(1-methyl-2-oxyethyl)-1,6-hexandicarbam

[Urethanglykol (UG)] unter Verwendung von Dibutyloldilaurat als Katalysator. Es laufen folgende Reaktionen ab: ① Wechselwirkung der Epoxidgruppen von EAC mit den Urethangruppen von UG; ② Wechselwirkung der Epoxidgruppen von EAC mit den Hydroxylgruppen von UG; ③ Polymerisation der Epoxidgruppen; ④ Polykondensation von UG mit Abscheidung von 1,2-Propylenglykol. In

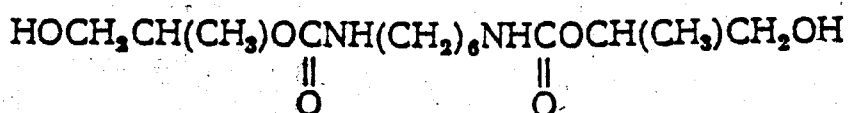
Untersuchungen hat sich gezeigt, daß bei einem Verhältnis von Urethan-/Epoxidgruppen = 0,2 gute Werte für die Biege- und Schlagfestigkeit der Überzüge festzustellen waren. Mit abnehmendem Härteranteil nimmt auch die Vernetzungsdichte im Überzug ab. Mit Erfolg wurden Acrylurethanpulverkompositionen erprobt; hier betrug das Verhältnis Epoxid-/Urethangruppen = 1,0:(0,2 bis 0,4). Das Gemisch aus UG, EAC, Katalysator und Polyvinylbutyral wurde geschmolzen, abgekühlt, pulverisiert, auf einen Untergrund aufgewalzt und gehärtet. Die erhaltenen Überzüge waren Überzügen aus Dimethylformamidlösungen in ihren Eigenschaften ebenbürtig und zeichneten sich durch eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Säure- und alkalische Lösungen aus. (z)



Unter der großen Anzahl filmbildender Acrylstoffe erfahren die Acrylurethanstoffe in letzter Zeit besondere Aufmerksamkeit /1, 2/. Durch die Einführung von Urethanfragmenten in die Struktur von Polyacryl erhält die Oberflächenschicht nicht nur einen hohen Glanz, sondern auch Witterungsbeständigkeit, Wärme- und Wasserfestigkeit; es verbessern sich wesentlich solche Eigenschaften wie Reibfestigkeit, Widerstand gegen aggressive Medien und Adhäsionsfähigkeit. Allerdings wird die Herstellung von urethanhaltigen Filmbildnern durch den unausweichlichen Gehalt an Isozyanaten in den Acrylstoffen erschwert.

Aus diesem Grunde sind die Forschungen auf dem Gebiet neuer Generationen von Urethanstoffen, die kein Isozyanit /2, S.2/ enthalten, von großem Interesse.

Das Ziel dieser Untersuchung besteht darin, Acrylurethanoberflächenschichten durch eine Methode ohne Isozyanit zu erzielen, wobei die epoxydhaltigen Acrylpolymere (EAC) mit BIS-(1-methyl-2-oxyäthyl)-1,6-hexadicarbonat (Bezeichnung Urethanglykol-UG) gehärtet wurden.



Das EAC (epoxydhaltige Acrylcopolymere) wurde durch die Mischpolymerisation von Glyzidilmetaacrylat (GMA) mit Butylmetaacrylat (BMA) im Medium von Isopropylalkohol im Beisein von Benzoyl-Peroxyd synthetisiert. Die Gesamtkonzentration der Monomere in der Ausgangslösung beträgt 50% (Masse), die Reaktionstemperatur liegt bei 80-82°C. Die Anzahl der Initiatoren beträgt 1%. Die Charakteristik der EAC nach dem Ausfällen aus den Lösungen und der darauffolgenden Trocknung ist auf Tabelle 1 dargestellt (siehe Seite 3).

Tabelle 1

ЭАС 1	4 Содержание. % (масс.)		T <sub>пл.</sub> °C 5	6 Содержание эпоксидных групп. %
	ГМА 2	БМА 3		
ЭАС-1	10	90	87—91	3,0
ЭАС-2	15	85	88—93	4,5
ЭАС-3	20	80	90—95	6,0
ЭАС-4	30	70	92—98	9,1

Übersetzung der Begriffe von Tabelle 1

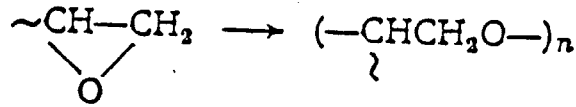
- 1 EAC Epoxdhaltiges Acrylcopolymere
- 2 GMA Glyzidilmetaacrylat
- 3 BMA Butylmetaacrylat
- 4 Gehalt in % (Masse)
- 5 T° C Schmelzpunkt
- 6 Gehalt an Epoxydgruppen

Das Urethanglykol (UG) wurde durch Einwirkung von Hexamethylen-diamin und Propylenkarbonat bei einem Molverhältnis von 1:2 gewonnen. Früher wurde gezeigt, daß man das UG anstelle der blockierten Diisozynaten zur Härtung von hydroxyl- und epoxihaltigen Oligomeren /3, 4/ erhalten kann. Als Katalysator in diesem Prozeß wurde die Verwendung von Dilytylaldilaurat (DLDBO) empfohlen.

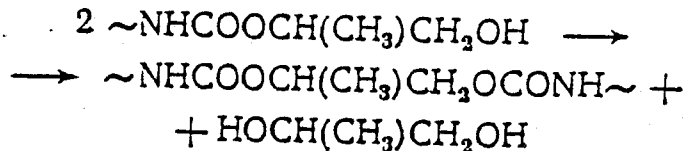
Dimethylformamid wurde als Lösungsmittel eingesetzt. Zuerst wurde die Zusammensetzung mit einem äquivalenten Verhältnis von Epoxid- und Urethangruppen untersucht. Der Härtungsverlauf wurde am Ansteigen der Gelfraktion auf der Oberflächenschicht beobachtet. Bei einer Temperatur von 150°C (siehe Abbildung auf der nächsten Seite, Kurve 2) fand die Gelbildung in der Oberflächenschicht nur im Beisein des Katalysators statt, jedoch sogar im Falle von 4% (Masse). Der Gehalt von DLDBO im netzförmigen Polymer von über 80% wurde nur nach zwei



3. Polymerisation durch Epoxydgruppen:



4. Polykondensation von UG mit der Ausscheidung von 1,2-Propylenglykol:



Eine Analyse der Infrarotspektren der Ausgangszusammensetzung und der Oberflächenschicht dieser Zusammensetzung zeigte, daß in den Oberflächenschichten sich die Intensität der Absorptionsstreifen um 80-85% verringert, was den Schwankungen der Verbindung N-H in den Urethangruppen UG ( $1540 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht. Dieses beweist den Verlauf der Reaktion 1. Aufgrund der Reaktionen 1-3 verkleinert sich beträchtlich der Absorptionsstreifen, der der Epoxydgruppe ( $910 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht. Die Absorptionsintensität des Streifens im Bereich von  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  nimmt ab; eine Erklärung dafür, daß in Oberflächenschichten sich die Hydroxylgruppen in den Reaktionen 2 und 4 sowie die Verbindungen N-H in der Reaktion 1 verringern.

Um eine Oberflächenschicht zu erzielen, wurden anfänglich Zusammensetzungen in einem äquivalenten Verhältnis von Epoxid- und Urethangruppen verwendet. Die Menge an DLDBO betrug 1,5% (Masse). Die Härtung erfolgte innerhalb von einer Stunde bei  $180^\circ \text{ C}$ . Unabhängig von der Zusammensetzung der synthetisierten EAC, wiesen alle Oberflächenschichten eine Gelfraktion über 90% und hohe physikalisch-mechanischen Eigenschaften auf: relative Härte 0,69 - 0,72; Biegefestigkeit 1 mm, Schlagfestigkeit 50 cm.

Weitere Untersuchungen bewiesen, daß die Bildung einer Oberflächenschicht auch bei Einführen von UG in die Zusammensetzung möglich ist, selbst bei solchen Mengen, die

geringer als die oben genannten sind. Auf Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die hohen Kennwerte der Gelfraktion und der physikalisch-mechanischen Eigenschaften bei einem Molverhältnis der Urethan- und Epoxidgruppen von 0,2 erreicht werden können.

EAC ЭАС	1	2	3	4 Прочность	
	Мольное соотношение —NHCOO— —CHCH <sub>2</sub> O	Содержание гелевой фракции, %	Относительная твердость	5 при изгибе, мм	6 при ударе, см
ЭАС-1	1,2	91	0,70	1	50
	1,0	91	0,70	1	50
	0,8	85	0,68	1	50
	0,6	83	0,65	1	50
	0,4	81	0,62	1	45
ЭАС-3	0,2	80	0,60	1	45
	0,1	75	0,60	3	40
	1,0	94	0,72	1	50
	0,8	92	0,70	1	50
	0,6	91	0,67	1	50
	0,4	90	0,65	1	50
	0,2	87	0,63	3	45

Tabelle 2

- 1) Molverhältnis
- 2) Gehalt an Gelfractionen
- 3) Relative Härte
- 4) Festigkeit
- 5) Biegefestigkeit mm
- 6) Schlagfestigkeit

Мольное соотношение —NHCOO— —CHCH <sub>2</sub> O	M <sub>c</sub> , кг/моль	Прочность при разрыве, МПа
1,0	3,7	26,4
0,6	4,8	22,9
0,4	6,2	20,9
0,2	6,7	15,3
0,2	4,9	22,8

Tabelle 3

- 1) Molverhältnis
- 2) M<sub>c</sub> kg/Mol
- 3) Zerreiβfestigkeit MPa

Für einige Oberflächenschichten wurde die Vernetzungsdichte bestimmt. Die Werte M<sub>c</sub> wurden nach der Hochelastizität des Gleichgewichtsmoduls bei einer Temperatur, die die T<sub>c</sub> um 50° C übersteigt /5/, definiert.

Erwartungsgemäß war festzustellen, daß mit abnehmendem Härteranteil auch die Vernetzungsdichte in der Oberflächenschicht sich verringerte (s. Tabelle 3). Dabei konnte auch eine Verringerung der Zerreiβfestigkeit der Oberflächenschicht beobachtet werden. Die Angaben auf Tabelle 3 beweisen, daß bei stabilen,

konstanten Verhältnissen die Wirksamkeit der EAC zur Erhöhung der Vernetzungsdichte und der mit ihr verbundenen Festigkeitseigenschaften führt.

Die Bildung von dicht vernetzten Oberflächenschichten bestätigt die Hypothese, daß die Härtung nicht allein durch die Reaktion zwischen Epoxid- und Urethangruppen, sondern aufgrund anderer, obengenannter Reaktionen erfolgt.

Im Ausland gibt es pulverisierte Acrylurethanstoffe. Sie werden zum Anstreichen und Färben von Geräten und Beleuchtungskörpern verwendet. Es werden Anwendungsbeispiele für ihre Verwendung in der Automobilindustrie angeführt /2, S.11, 6-8/.

Wir zeigten hier, auf welche Weise pulverförmige Acrylurethancompositionen auf der Basis von EAC und UG erzeugt werden können. Zu ihrer Herstellung wurden die Komponenten so ausgewählt, daß das Verhältnis von Epoxid- und Urethangruppen 1,0 : (0,2-0,4) beträgt. Die Mischung aus UG, EAC, DLDBO und Polyvinylbutyral, die zwecks Verbesserung der Fließfähigkeit der Schmelze im Verhältnis von 3 - 4% zur Masse der übrigen Komponenten beigegeben wurde, verrührte man im geschmolzenen Zustand bei Temperaturen von 105 - 110° C. Dann wurde die Masse abgekühlt und verkleinert, bis man ein Pulver von einer Partikelgröße nicht mehr als 70 um erhielt. Das Pulver wurde mittels einer Schablone auf eine Unterlage aufgetragen, aufgewalzt und im Verlauf von 15 Minuten bei 120° C stehengelassen, anschließend bei 180° C gehärtet.

Die erzielten Oberflächenschichten wiesen physikalisch-chemische Eigenschaften auf, die den Eigenschaften von Oberflächenschichten aus Dimethylformamidlösungen ebenbürtig sind und über hohe Schutzeigenschaften verfügen: sie wurden der Reaktion von 20-prozentiger Lösung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Veränderung der äußeren Form im Verlauf von 4-5 Monaten ausgesetzt.

Dies übersteigt wesentlich den analogen Kennwert für Oberflächenschichten aus bekannten pulverförmigen Acrylfarben /9, S.122/.

Die durchgeführten Untersuchungen beweisen, daß man Zusammensetzungen auf der Basis epoxidhaltiger Acrylkopolymere und Urethanglykol zur Gewinnung von Oberflächenschichten aus Acrylurethan verwenden kann, die über hohe physikalisch-chemische und konservierende Eigenschaften verfügen.



Literatur

1. Лакокрасочные материалы на основе акриловых смол. Обз. информ. Сер. Лакокрасочная пром-сть. М., НИИТЭХИМ, 1981. 54 с.

Lakokrasočné materialy na osnove akrilovych smol. Obzor informacij. Serija Lakokrasočajna promyšlennost'. Moskva, NIITEChIM, 1981, 54 S.  
/Lackwerkstoffe auf der Grundlage von Akrylharzen; russ./

2. Модифицированные полиуретаны и лакокрасочные материалы на их основе. Обз. информ. Сер. Лакокрасочная пром-сть. М., НИИТЭХИМ, 1985. 33 с.

Modifizirovannye poliuretany i lakokrasočné materialy na ich osnove. Obzor informacij. Serija Lakokrasočajna promyšlennost'. Moskva, NIITEChIM, 1985, 33 S.  
/Modifizierte Polyurethane und Lackwerkstoffe auf ihrer Grundlage; russ./

3. Михеев В. В., Светлаков Н. В., Семенова Л. В. ЛКМ, 1983, № 6, с. 5—6.

Micheev, V.V., Svetlakov, N.V., Semenova, L.V.:  
Ispol'sovanie uretangelikolej v kačestve blokirovannyh diizocianatov.  
In: Lakokrasočné materialy i ich primenenie. Moskva, 1983, Nr 6, S. 5-6.  
/Use of urethane glycols as blocked diisocyanates; russ./

4. Семенова Л. В. Автореф. канд. дис. Казань, КХТИ, 1985.

Semenova, L.V.  
Kandidatendissertation. Kazan', KChTI, 1985.  
/russ.- nicht zu ermitteln/

5. Кочергин Ю. С. и др. ЛКМ, 1985, № 1, с. 18—20.

Kočergin, Ju.S., Kulik, T.A., Prjadko, A.F., Galygin, V.A., Askadskij, A.A., Zajcev, Ju.S.:  
Relaksionnye svojstva epoksidno-poliamidnych kompozicij.  
In: Lakokrasočné materialy i ich primenenie. Moskva, 1985, Nr 1, S. 18-20.  
/Relaxionseigenschaften von Epoxy-Polyamid-Kompositionen; russ./

6. Заявка 55-45758 (Япония).

Offenlegungsschrift. Japan - OS 55-45759  
(nicht zu ermitteln)

7. Заявка 3130545 (ФРГ).

Geist, Michael/BASF: Kunstharz.  
- Offenlegungsschrift. Deutsches Patentamt,  
DE 3130 545 A1, 10.2.1983, 23 Seiten.

8. Заявка 3010874 (ФРГ).

Gimpel, Jürgen; Pieser, Horst/BASF: Pulverförmiges  
Überzugsmittel und seine Verwendung.  
- Offenlegungsschrift. Deutsches Patentamt,  
DE 3010 874 A1, 1.10.1981, 15 Seiten.

9. Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л., Химия, 1979. 253 с.

Jakovlev, A.D., Zdor, V.F., Kaplan, V.I.  
Poroškovye polimernye materialy i pokrytija na ich  
osnove.  
Leningrad: Chimija, Leningradskoe otdelenie, 1979, 254 S.  
/Powdered polymeric materials and coatings from them.  
2nd. ed.; - russ./

Stuttgart, den 17.6.1991

Übersetzt von

*Andrea Ulrich-v. Oertzen*

Andrea Ulrich-von Oertzen  
(Dipl.-Übers.)

