

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 09 D 3/68

C 09 D 3/66

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



Patentschrift **20 54 662**

①

②

③

④

⑤

⑥

Aktenzeichen: P 20 54 662.7-43

Anmeldetag: 6. 11. 70

Offenlegungstag: 25. 5. 72

Bekanntmachungstag: 24. 1. 80

Ausgabetag: 25. 9. 80

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑩

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑭

⑮

Bezeichnung: Durch ionisierende Strahlung härgbares System

⑯

Patentiert für: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑰

Erfinder: Spoor, Herbert, Dr., 6703 Limburgerhof; Demmler, Kurt, Dr.,
6700 Ludwigshafen

⑱

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 20 03 818

GB 11 38 117

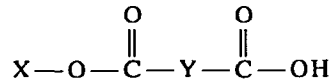
GB 9 39 939

DE 20 54 662 C 3

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf einem Substrat, wobei eine Stoffmischung, die als Bindemittel bildende Komponente ein Gemisch aus olefinisch ungesättigten organischen Verbindungen enthält, zunächst in üblicher Weise auf das zu überziehende Substrat aufgebracht und anschließend mit ionisierenden Strahlen gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die das Bindemittel bildende Komponente besteht aus einem Gemisch aus

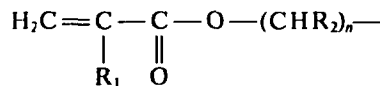
- (A) 30 bis 98 Gewichtsprozent eines mindestens zweifach olefinisch ungesättigten Polyesters,
 (B) 50 bis 2 Gewichtsprozent mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



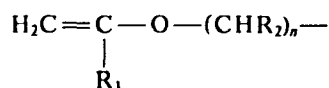
in der der Rest X und/oder Y mindestens eine copolymerisierbare C-C-Doppelbindung und bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, sowie gegebenenfalls

- (C) bis zu 30 Gewichtsprozent mindestens einer weiteren, mit den unter (B) genannten Verbindungen nicht identischen, einfach olefinisch ungesättigten Verbindung, wobei die Summe der unter (A), (B) und (C) genannten Prozentzahlen gleich 100 ist.

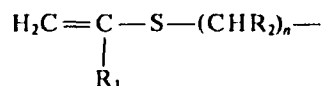
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest X in der Verbindung (B) ein



oder



oder



Rest ist, wobei R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und n=2 bis 6 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Y in der Verbindung (B) ein gegebenenfalls olefinisch ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein gegebenenfalls olefinisch ungesättigter und/oder gegebenenfalls mit mindestens einer Alkyl- oder Carboxylgruppe substituierter Cycloalkylrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder ein gegebenenfalls mit mindestens einer Alkyl- oder Carboxylgruppe substituierter Arylrest ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein unter dem Einfluß ionisierender Strahlung, insbesondere Elektronenbestrahlung, polymerisierbares äthylenisch ungesättigtes System.

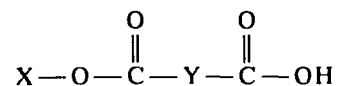
Aus den US-Patentschriften 31 33 828 und 32 47 012 sowie der DE-OS 14 46 820 war es bereits bekannt, Alkydharze bzw. ungesättigte Polyesterharze unter Einwirkung von ionisierender Strahlung zu härten. Außerdem sind in der DE-OS 19 59 524 mittels energiereicher Strahlung härtbare Polyesterharze vorgeschlagen, die als Härtungsbeschleuniger cyclische Anhydride oder Säureimide ungesättigter Dicarbonsäuren im Gemisch mit den Polyesterharzen enthalten.

Die in diesen Patenten bzw. Patentanmeldungen beanspruchten, auf bestimmte polymerisierbare Systeme und Zusätze abgestellten Verfahren sind jedoch noch in einer Reihe von für die Verwendung als Überzugsmittel wichtigen Eigenschaften, verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, durch Einwirkung ionisierender Strahlung härtbare polymerisierbare Systeme aufzuzeigen, die sich durch möglichst einfache und gefahrlose Handhabung bei der Verarbeitung auszeichnen und bei der Härtung mit energiereichen Strahlen Überzüge ergeben, die keiner Nachbehandlung bedürfen, eine besonders gute Haftung auf dem beschichteten Substrat sowie gute mechanische Eigenschaften und gute Korrosionsschutzwirkung aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf einem Substrat, wobei eine Stoffmischung, die als Bindemittel bildende Komponente ein Gemisch aus olefinisch ungesättigten organischen Verbindungen enthält, zunächst in üblicher Weise auf das zu überziehende Substrat aufgebracht und anschließend mit ionisierenden Strahlen gehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die das Bindemittel bildende Komponente besteht aus einem Gemisch aus

- (A) 30 bis 98 Gewichtsprozent eines mindestens zweifach olefinisch ungesättigten Polyesters,
 (B) 50 bis 2 Gewichtsprozent mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der der Rest X und/oder Y mindestens eine copolymerisierbare C-C-Doppelbindung und bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, sowie gegebenenfalls

- (C) bis zu 30 Gewichtsprozent mindestens einer weiteren mit den unter (B) genannten Verbindungen nicht identischen einfach olefinisch ungesättigten Verbindung, wobei die Summe der unter (A), (B) und (C) genannten Prozentzahlen gleich 100 ist.

Zu den einzelnen Komponenten des für das erfindungsgemäße Verfahren beanspruchten, das Bindemittel bildenden Gemisches aus olefinisch ungesättigten organischen Verbindungen ist folgendes auszuführen:

(A) Als mindestens zweifach olefinisch ungesättigter Polyester eignen sich Ester ungesättigter Alkohole mit mehrwertigen Säuren, insbesondere mehrwertigen Carbonsäuren sowie Äther ungesättigter Alkohole mit mehrwertigen Alkoholen, insbesondere die Ester und

Äther des Allylalkohols oder Methallylalkohols. Als Veresterungskomponenten für die ungesättigten Alkohole geeignete mehrwertige Carbonsäuren sind zwei-, drei- und höherwertige gesättigte oder ungesättigte aliphatische, gesättigte oder ungesättigte cycloaliphatische oder aromatische Carbonsäuren. Derartige geeignete Ester sind z. B. Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Malein-, Fumar-, Itacon-, Hexahydrophthal-, Tetrahydrophthal-, Dihydrophthal-, o-Phthal-, Isophthal-, Terephthalsäure-diallyl- oder -dimethallylester sowie Trimellithsäuretri(meth-)allylester. Geeignete Äther mehrwertiger Alkohole mit ungesättigten Alkoholen sind z. B. Glykoldiallyläther, Pentaerythritetraallyläther, Tetramethylolacetyldiharnstoffpolyallyläther und dessen lösliche Kondensationsprodukte. Ferner sind geeignet Triallylphosphat und Triallyl- bzw. Trimethallylcyanurat.

Bevorzugt eignen sich als Komponente (A) ferner ungesättigte Polyester, und zwar sowohl Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen oder Oxaalkanolen, wie z. B. Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diacrylat oder -dimethacrylat, der (Meth)acrylsäure-diester des 2-Äthyl-hexandiols-1,6 oder entsprechende Diester der Crotonsäure, als auch die üblicherweise für die Herstellung ungesättigter Polyesterharze verwendeten Polykondensationsprodukte aus mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Carbonsäuren, die mit mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen esterartig verknüpft sind, und gegebenenfalls zusätzlich Reste einwertiger Carbonsäuren und/oder Reste einwertiger Alkohole und/oder Reste von Hydroxycarbonsäuren enthalten, wobei zumindest ein Teil der Reste über äthylenisch ungesättigte copolymerisierbare Gruppen verfügen muß. Diese ungesättigten Polyester werden üblicherweise durch Schmelzkondensation oder Kondensation unter azeotropen Bedingungen aus ihren Komponenten hergestellt.

Es hat sich im allgemeinen als zweckmäßig erwiesen, wenn die ungesättigten Polyester eine Säurezahl von weniger als 70, vorzugsweise weniger als 50 sowie ein mittleres Molekulargewicht bis zu 4000 aufweisen.

Als Aufbaukomponenten für derartige ungesättigte Polyester im allgemeinen verwendete mehrwertige, insbesondere zweiwertige, gegebenenfalls ungesättigte Alkohole eignen sich die üblichen, insbesondere acyclische bzw. cyclische Gruppen, als auch beide Arten von Gruppen aufweisenden Alkandiole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2), Butandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Cyclohexandiol-(1,2), 2,2-Bis-(p-hydroxycyclohexyl)-propan, 1,4-Bis-methylol-cyclohexan oder Butendiol-(1,4). Ferner können ein-, drei- und höherwertige Alkohole, wie z. B. Benzylalkohol, 1,3-Di(allyloxy)-propanol-(2), Glycerin, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan in untergeordneten Mengen mitverwendet werden. Die mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkohole werden im allgemeinen in stöchiometrischen oder annähernd stöchiometrischen Mengen mit mehrbasischen, insbesondere zweibasischen Carbonsäuren bzw. deren kondensierbaren Derivaten umgesetzt.

Für die Herstellung ungesättigter Polyester geeignete Carbonsäuren bzw. deren Derivate sind zweibasische olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, wie z. B. Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon- oder Mesaconsäure bzw. deren Anhydride. In die Polyester können weiterhin

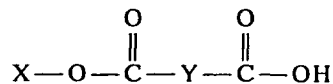
zusätzlich andere zweibasische ungesättigte und/oder gesättigte Carbonsäuren, wie z. B. Bernstein-, Glutar-, α -Methylglutar-, Adipin-, Sebacin-, o-Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, 1,2,3,6-Tetrahydrophthal-, 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure oder deren Chlor-substitutionsprodukte, wie z. B. 2,3,4,5,7,7-Hexachlor-2,5-endomethylen-1,2,5,6-tetrahydrophthalsäure, einkondensiert sein, ferner ein-, drei- und höherbasische Carbonsäuren, wie z. B. Propionsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure oder 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure.

Ungesättigte Polyester dieser Art sind z. B. aufgebaut aus etwa 0,8 bis 2,4 Mol Maleinsäure und 0,8 bis 2,4 Mol o-Phthalsäure und etwa 1,6 bis 4,8 Mol Äthylenglykol und/oder 1,2-Propylenglykol oder aus etwa molaren Mengen 2,3,4,5,7,7-Hexachlor-2,5-endomethylen-1,2,5,6-tetrahydrophthalsäure und Butandiol-(1,4).

Außerdem eignen sich als Komponente (A) auch Gemische der hier genannten Verbindungen.

Die Komponente (A) ist in dem für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten, das Bindemittel bildenden Gemisch aus olefinisch ungesättigten organischen Verbindungen in einer Menge von 30 bis 98, vorzugsweise 60 bis 80, Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des das Bindemittel bildenden Gemisches enthalten.

(B) Als Verbindungen der allgemeinen Formel



in der der Rest X und/oder Y mindestens eine copolymerisierbare C—C-Doppelbindung und bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, eignen sich Teilester von Polycarbonsäuren, insbesondere Monoester von Dicarbonsäuren, die entweder in der Polycarbonsäurekomponente oder in der Alkoholkomponente oder sowohl in der Polycarbonsäure- als auch in der Alkoholkomponente eine copolymerisierbare C—C-Doppelbindung enthalten.

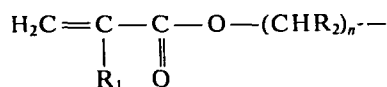
Als Polycarbonsäurekomponente für die Komponente (B) kommen infrage geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls olefinisch ungesättigte, aliphatische Polycarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Dicarbonsäuren, wie z. B. Bernstein-, Glutar-, α -Methylenglutar-, Adipin-, Sebacin-, Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon-, Mesacon- oder Äpfelsäure, gegebenenfalls olefinisch ungesättigte, cycloaliphatische Polycarbonsäuren mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls am Cycloalkylrest alkylsubstituiert sind, insbesondere Dicarbonsäuren, wie z. B. Cyclopentandicarbonsäure, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, teilweise hydrierte Benzoldicarbonsäuren, wie Tetrahydrophthal- oder Dihydrophthalsäure, alkylsubstituierte, teilweise hydrierte Benzoldicarbonsäuren oder Bicyclooctentetracarbonsäure oder aromatische Polycarbonsäuren, die gegebenenfalls alkylsubstituiert sind, insbesondere aromatische Dicarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. o-Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Naphthalindicarbon-, Trimellith-, Pyromellith-, Benzoltetracarbonsäure bzw. alkylsubstituierte Benzol- oder Naphthalinpolycarbonsäuren.

Als Alkoholkomponente für die Komponente (B) eignen sich für den Fall, daß die Polycarbonsäurekomponente bereits eine copolymerisierbare C—C-Doppelbindung enthält, geradkettige oder verzweigte

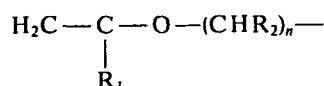
Monoalkohole mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Hexylalkohol, n-Octylalkohol, 2-Äthylhexanol, Dekanol, Laurylalkohol, Tridecylalkohol, Stearylalkohol, Monoäther von Alkandiolen oder Oxaalkandiolen, wie z. B. Glykolmonomethyläther, Butyldiglykol, cycloaliphatische Alkohole, wie z. B. Cyclohexanol, Halbester von Alkandiolen oder Oxaalkandiolen mit gesättigten Monocarbonsäuren, wie z. B. Glykolmonoacetat, Glykolmono-

propionat und Diglykolmonoacetat. Für den Fall, daß die Polycarbonsäurekomponente keine copolymerisierbare C—C-Doppelbindung enthält, muß diese in der Alkholkomponente enthalten sein. Derartige Alkoholkomponenten sind z. B. Dicyclo-

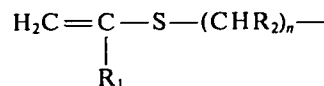
pentenylalkohol, Allylalkohol und Methallylalkohol. Besonders geeignet sind ungesättigte Alkoholkomponenten, die an der freien für die Veresterung mit der Polycarbonsäurekomponente vorgesehenen Hydroxylgruppe mit den Resten



oder



oder



verknüpft sind, wobei R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und n=2 bis 6 ist. Besonders geeignet als ungesättigte Alkoholkomponente sind außerdem Monoester von 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Oxaalkandiolen mit α,β-ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B.

Äthylenglykolmonoacrylat,
 Äthylenglykolmonomethacrylat,
 1,2- oder 1,3-Propylenglykolmonoacrylat oder
 -monomethacrylat,
 1,4-Butandiolmonoacrylat,
 1,4-Butandiolmonomethacrylat,
 1,6-Hexandiolmono(meth)acrylat,
 2-Äthylhexandiol-1,6-mono(meth)acrylat,
 Diglykolmono(meth)acrylat und
 Triglykolmono(meth)acrylat,
 Monovinyläther oder
 Monovinylthioäther von Alkandiolen, wie z. B.
 Äthylenglykolmonovinyläther,
 1,4-Butandiolmonovinyläther,
 Glykolmonovinylthioäther,
 Diglykolmonovinyläther oder
 Diglykolmonovinylthioäther.

Als Komponente (B) geeignete Verbindungen aus den obengenannten Verbindungsklassen sind außerdem z. B.

Tetrahydrophthalsäuremonoäthylester,
 Dihydrophthalsäuremonoäthylester,
 Dicyclopentylsuccinat.

Dicyclopentylmaleinat und
 Dicyclopentylfumarat.

Besonders bevorzugt als Komponente (B) sind der Maleinsäuremonoester

des 1,4-Butandiolmono(meth)acrylats,
 der o-Phthalsäuremonoester des
 Glykol(meth)acrylats,
 der Bicyclooctentetracarbonsäuremonoester des
 Äthylenglykolmono(meth)acrylats,
 der Tetrahydrophthalsäuremonoester des
 Butandiol-1,4-mono(meth)acrylats oder
 des Äthylenglykolmono(meth)acrylats,
 der Dihydrophthalsäuremonoester des
 Äthylenglykol- oder
 1,4-Butandiolmono(meth)acrylats,
 der o-Phthalsäure-,
 der Dihydrophthalsäure- und
 der Tetrahydrophthalsäuremonoester des
 Vinylthioäthans

sowie Gemische dieser Verbindungen

Die Komponente (B) ist in dem für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten das Bindemittel bildenden Gemisch aus olefinisch ungesättigten organische Verbindungen in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des das Bindemittel bildenden Gemisches enthalten.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Komponente (C) kommen einfach olefinisch ungesättigte Verbindungen in Betracht, die mit den unter (B) genannten Verbindungen nicht identisch sind. Als solche eignen sich die üblichen monoolefinisch ungesättigten organischen Verbindungen: monoolefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Vinylaromaten, z. B. Styrol, halogen- und/oder alkylsubstituierte Styrole, monoolefinisch ungesättigte Äther, wie z. B. Vinyläther, monoolefinisch ungesättigte Ester, wie Vinyl ester and/oder Ester α,β-ungesättigter Monocarbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylversäureester, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, tert.-Butanol, Hexanol, Cyclohexanol, 2-Äthylhexanol, Nitrile, α,β-olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren, wie z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril sowie weitere copolymerisierbare monoolefinisch ungesättigte Verbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylacetamid, N-Vinylactam oder N-Vinylcarbazol. Ferner eignen sich Gemische dieser unter (C) genannten monoolefinisch ungesättigten Verbindungen.

In dem für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten das Bindemittel bildenden Gemisch aus olefinisch ungesättigten Verbindungen ist die Komponente (C) gegebenenfalls in einer Menge von bis zu 30, vorzugsweise bis zu 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des das Bindemittel bildenden Gemisches, enthalten.

Das Vermischen der Einzelkomponenten (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls das Zumischen weiterer Substanzen erfolgt in üblichen Mischaggregaten.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Überziehen von metallischen Oberflächen, wie z. B. von Eisen-, Stahl-, Aluminiumteilen sowie von Glas, Keramik, Porzellan, Holz, Papier, Kunststoff, und zwar sowohl für poröse als auch für glatte Oberflächen.

Als Verfahren für das Auftragen des das Bindemittel bildenden Gemisches kommen die üblichen Auftrags-

verfahren in Frage, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Fluten, Aufrakeln oder Aufgießen.

Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, das Überzugsmittel in einer Schichtdicke von bis zu 500 μm , insbesondere 20 bis 200 μm , aufzutragen.

Dem das Bindemittel bildenden Gemisch können auch übliche Füllstoffe, Pigmente und/oder anorganische oder organische Farbstoffe sowie sonstige übliche Hilfsmittel, wie z. B. geringe Mengen organischer Lösungsmittel, übliche Stabilisatoren zur Erhöhung der Lagerstabilität, Weichmacher, Verlaufhilfsmittel oder Polymerisate bzw. Polykondensate, insbesondere solche, die NO_2 -Gruppen enthalten, in untergeordneten Mengen zugesetzt werden.

Als ionisierende Strahlung für die Härtung der Überzüge kommen infrage, α -Strahlen, Röntgenstrahlen, γ -Strahlen, die in Kernreaktoren freiwerdende Mischstrahlung und vorzugsweise Elektronenstrahlen.

Geeignete Strahlungsquellen sind z. B. Kobalt-60, Kernreaktoren und für Elektronenstrahlen Van-de-Graaff-Generatoren und andere handelsübliche Elektronenstrahlgeneratoren. Die zur Erzeugung von ionisierenden und Elektronenstrahlen üblichen Aggregate sind z. B. beschrieben in A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, 1960, Pergamon Press, Oxford. Die zur Anwendung kommende Strahlungsenergie richtet sich nach der Schichtdicke der zu härtenden Überzüge. Für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich eine Elektronenstrahlung, die mit einer Beschleunigungsspannung von 100 bis 500, insbesondere 100 bis 300 KeV, erzeugt worden ist, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die zur Härtung notwendige Bestrahlungsdosis hängt von der Zusammensetzung des zu härtenden Gemisches olefinisch ungesättigter organischer Verbindungen ab, liegt jedoch im allgemeinen in einem Bereich zwischen 1 und 50, vorzugsweise unter 20 Mrad. Zweckmäßigerweise wird die Bestrahlung unter Luftausschluß (z. B. in Inertgas) durchgeführt.

Die Bestrahlungsdauer richtet sich nach der Intensität der Strahlung, dem Abstand der Strahlungsquelle vom auszuhärtenden Überzug und dessen Schichtdicke.

Zweckmäßigerweise benutzt man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vorrichtung, bei der das mit dem zu härtenden Überzug beschichtete Substrat auf einem Fließband unter der Strahlungsquelle durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einfache und gefahrlose Handhabung, sehr kurze Härtungszeiten und sehr vorteilhafte Eigenschaften der damit erhaltenen Überzüge aus. Die erfindungsgemäß hergestellten Überzüge weisen sehr gute Haftung auf dem Substrat, insbesondere auf Metall, gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Flexibilität sowie gute Korrosionsschutzwirkung und Chemikalienbeständigkeit auf.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

100 μm (= Spaltbreite des Filmaufziehgerätes) naß aufgezo- gene Filme aus 70 Teilen eines Polyesters aus äquimolaren Mengen Fumarsäure und Diäthylenglykol und 30 Teilen des Maleinsäuremonoesters des 1,4-Butandiolmonoacrylats, der durch Addition äquimolarer Teile Maleinsäureanhydrid und Butandiolmonoacrylat erhalten worden ist, werden mit einer 25 μm dicken Folie aus Polyäthylenterephthalat abgedeckt und mit

einem Van-de-Graaff-Generator (2 MeV) mit einer Dosis von 7,2 Mrad bestrahlt. Die nagelharten Filme zeigen auf Metall eine gute Haftung. Diese ist we- 5 besser als bei Filmen aus 70 Teilen desselben Polyester und 30 Teilen Styrol, die unter denselben Bedingunge gehärtet wurden.

Beispiel 2

100 μm naß aufgezo- gene Filme aus 30 Teilen des in Beispiel 1 genannten Polyesters, 50 Teilen des o-Phthal säuremonoesters des Glykolmonomethacrylats und 20 Teilen Styrol werden, wie in Beispiel 1 beschriebener gehärtet und ergeben nagelharte Filme mit guter Haftung auf Metall.

Beispiel 3

100 μm naß aufgezo- gene Filme aus 50 Teilen eines Polyesters aus 1 Mol Maleinsäure, 2 Molen o-Phthal säure und äquivalenten Mengen Propylenglykol-1,2 und 50 Teilen des Tetrahydrophthalsäuremonoesters des Vinylthioäthanol werden unter Stickstoffatmosphäre mit einem 300-KeV-Elektronengenerator mit einer Dosis von 8 Mrad bestrahlt. Erhalten werden nagelharte Filme mit guter Haftung auf Metall.

Beispiel 4

100 μm naß aufgezo- gene Filme aus 50 Teilen des in Beispiel 1 genannten Polyesters, 25 Teilen des Addukts aus 1 Mol Bicyclooctentetracarbonsäuredianhydrid und 2 Molen Äthylenglykolmonomethacrylat und 25 Teilen Styrol werden unter Stickstoffatmosphäre mit einem 300-KeV-Elektronengenerator mit einer Dosis von 8 Mrad bestrahlt.

Die erhaltenen nagelharten Filme zeigen eine gute Haftung auf Metall.

Beispiel 5

100 μm naß aufgezo- gene Filme aus einem Gemisch aus 50 Teilen des in Beispiel 1 angeführten ungesättigten Polyesters, 20 Teilen Styrol und 30 Teilen des o-Phthal säuremonoesters des Vinylthioäthanol werden mit einer 25 μm dicken Folie aus Polyäthylenterephthalat abgedeckt und mit einem Van-de-Graaff-Generator (2 MeV) mit einer Dosis von 7,2 Mrad bestrahlt. Die nagelharten Filme zeigen auf aufgerauhtem Metall eine ausgezeichnete Haftung. Sie platzen bei einer Biegung des Blechs um 180°C nicht ab.

Beispiel 6

Ein 50 μm naß aufgezo- gener Film aus einem Gemisch aus 60 Gewichtsteilen eines ungesättigten Polyesters, der aus äquimolaren Mengen Fumarsäure und Diäthylenglykol hergestellt worden ist, 20 Gewichtsteilen Styrol und 30 Gewichtsteilen des Tetrahydrophthalsäuremonoesters des Butandiol-1,4-monoacrylats auf Eisenblech wird unter Stickstoff mit Elektronen, die eine Energie von 300 KeV besitzen, und einer Dosis von 7 Mrad bestrahlt. Erhalten wird ein harter, klebfreier Film mit guter Haftung, Elastizität und guter Chemikalienbeständigkeit.

Beispiel 7

Polyester A:

(= Polyester von Beispiel 1).

Polyester B:

1470 Teile Maleinsäureanhydrid, 110 Teile Phthal-säureanhydrid und 1815 Teile Propylenglykol-1,2 werden unter Rühren und Überleiten von Stickstoff bei 190 bis 200°C bis zu einer Säurezahl von etwa 50 verestert.

Polyester C:

1 Mol Maleinsäureanhydrid, 1 Mol Hexachlorendo-methylentetrahydrophthalsäureanhydrid, 0,5 Mol Äthylenglykol, 0,5 Mol Diäthylenglykol und 1,3 Mol Propylenglykol wurden unter Rühren und Über-leiten von Stickstoff bis auf eine Säurezahl von etwa 30 verestert.

Diese Polyester werden mit Maleinsäuremonoestern des 1,4-Butandiolmonoacrylats (MBA) und Triäthylenglykoldiacrylat unter Zusatz von 0,01% Hydrochinon in den in der Tabelle angegebenen Mengenverhältnissen gelöst. 200 µm (= Spaltbreite des Filmaufziehgeräts) naß aufgezeogene Filme auf Blech werden unter Inertgas (Generatorgas) mit 300-KV-Elektronen, einer Strahlstromstärke von 50 mA, einer Transportbandge-schwindigkeit von 15 m/min und einem Abstand Aus-trittsfenster/Filmoberfläche von etwa 6 cm bestrahlt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Polyester	MBA	Triäthylenglykoldiacrylat	Aussehen der gehärteten Filme
60% A	20%	20%	guter Verlauf, kratzfest, Biegeprobe positiv
60% B	20%	20%	elast. Film, kratzfest, gute Haftung
40% C	20%	40%	kratzfest, gute Haftung
60% B	—	40%	kratzfest, abgeplatzt

Bemerkenswert ist die gute Haftung der erfindungs-gemäß erhaltenen Filme auf Blech, während der als Vergleich angegebene Film ohne MBA bereits nach der Härtung abgeplatzt war.

Beispiel 8

Ein Gemisch aus 20 Teilen Äthylenglykoldimeth-acrylat, 30 Teilen 1,4-Butandiolacrylat, 5 Teilen Di-vinylbenzol, 40 Teilen des Monoesters der Bernstein-säure mit Diäthylenglykolmonomethacrylat und 5 Teilen Methacrylsäurebutylester wird in einer Filmdicke von 120 µm auf ein Eisenblech aufgebracht und unter Stickstoffgasatmosphäre mit einer Elektronenstrahlung einer Beschleunigungsspannung von 300 KeV mit einer Dosis von 8 Mrad gehärtet. Der erhaltene Überzug zeigt gute mechanische Eigenschaften und gute Haftung auf dem Untergrund.