

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **83101718.1**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 M 15/00, D 06 M 15/38,**  
**D 06 M 10/00**

⑲ Anmeldetag: **23.02.83**

③① Priorität: **09.03.82 DE 3208438**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.10.83**  
**Patentblatt 83/40**

⑦② Erfinder: **Striegler, Hellmut, Dr.,**  
**Friedrich-Bayer-Strasse 12, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder: **Neuhaus, Karl-Friedrich, Dr.,**  
**Bodelschwinghstrasse 14, D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Brinkmeyer, Hermann, Dr.,**  
**Bodelschwinghstrasse 12, D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Perrey, Hermann, Dr., Auf der Rheinaue 8,**  
**D-4150 Krefeld 11 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT LI**

⑤④ **Verfahren zur Kantenverfestigung und Randabdichtung textiler Flächengebilde.**

⑤⑦ Die Kantenverfestigung bzw. Randabdichtung textiler Flächengebilde, die beispielsweise als Transportbänder oder Filtertücher verwendet werden, mit verbesserter Elastizität, Haftung und Hydrolysenfestigkeit gelingt, indem Kante bzw. Rand mit strahlenhärtbaren, ethylenisch ungesättigten Massen behandelt und anschließend einer vernetzungsaktiven Strahlung ausgesetzt werden.

**EP 0 090 174 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Jo/Hed-c

Verfahren zur Kantenverfestigung und Randabdichtung  
textiler Flächengebilde

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kantenverfestigung und Randabdichtung von textilen Flächengebilden, insbesondere von Filtertüchern. Neben vielen anderen Verwendungszwecken werden textile Flächengebilde  
5 in der Technik als Transportbänder und Filtertücher benutzt. Aus Gründen der Beständigkeit werden für die textilen Flächengebilde vorzugsweise grobtrilige Synthesefasern aus Polypropylen und Polyester verwendet. Diese textilen Flächengebilde müssen in der Maschine  
10 ständig an den Kanten abgetastet und im Fall eines Auslaufens aus der Produktionsrichtung wieder zentriert werden, um eine störungsfreie Produktion zu gewährleisten. Dieser Vorgang geschieht mechanisch und stellt eine große Beanspruchung dar. Im Falle von Filtertüchern ist  
15 ferner Sorge dafür zu tragen, daß das Filtrat nicht über den seitlichen Rand des textilen Flächengebildes in unerwünschter Weise austritt. Um diesen Nachteilen entgegenzuwirken, verfestigt man die Kanten durch Ausspritzen mit Thermoplasten oder durch Ummantelung mit  
20 kalt härtenden Reaktionsharzen (DE-OS 2 931 762).

Obwohl diese Maßnahme zu einer wesentlichen Verbesserung geführt hat, reicht die Elastizität und Haftung, insbesondere bei sehr schnell laufenden Maschinen nicht aus.

5 Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Kantenverfestigung und Randabdichtung bei dem Elastizität, Haftung und Hydrolysenfestigkeit des abdichtenden Polymermaterials verbessert ist. Es wurde nun gefunden, daß die aufgezeigten Mängel durch die Verwendung von strahlenhärtbaren ethylenisch ungesättigten  
10 Massen ausgeschlossen werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Kantenverfestigung und Randabdichtung textiler Flächengebilde, dadurch gekennzeichnet, daß die Randzone des textilen Flächengebildes mit strahlenhärtbaren Harzen, vorzugsweise bestehend aus präpolymeren Urethan(meth)  
15 acrylaten und/oder präpolymeren Polyester(meth)acrylaten und/oder präpolymeren Epoxy(meth)acrylaten und/oder  $\alpha, \beta$  ungesättigten Polyesterharzen sowie gegebenenfalls Reaktivverdünner, Lösungsmittel, Fotoinitiator und -beschleuniger, Füllstoff und Farbstoff behandelt und  
20 anschließend einer vernetzungsaktiven Strahlung ausgesetzt wird.

Unter (Meth)Acrylaten werden Methacrylate, Acrylate und beider Mischungen verstanden.

25 Der Anteil der Randzone am textilen Flächengebilde kann je nach beabsichtigtem Einsatzzweck in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise werden durch UV-Licht härtbare Harze zusammen mit den erforderlichen Fotoinitiatoren und gegebenenfalls Beschleunigern verwendet.

Das Ausrüstungsverfahren besteht darin, daß die strahlenhärtbaren Massen z.B. mittels Rakeltechnik in das textile Material eingedrückt werden und anschließend mittels vernetzungsaktiver Strahlung ausgehärtet werden. Die für  
5 die Applikation notwendige Viskosität der strahlenhärtbaren Massen kann durch die Mitverwendung von einpolymerisierbaren, niedrig viskosen Verdünnungsmitteln (Reaktivverdünner) oder Lösungsmitteln geregelt werden. Ferner kann die strahlenhärtbare Masse als wäßrige Dis-  
10 persion appliziert und nach Entfernen des Wassers vernetzt werden.

Als strahlenhärtbare Präpolymere werden Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate und  $\alpha, \beta$  ungesättigte Polyester mit folgenden Zusammen-  
15 setzungen verwendet:

- I) Strahlenhärtbare Polyurethan(meth)acrylate bestehend aus dem Umsetzungsprodukt aus
  - A) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanates mit 2-3, insbesondere 2 Isocyanatgruppen pro Molekül,
  - 20 B) 0-0,8 Grammäquivalente OH eines Polyols mit mindestens 2, insbesondere 2-6 OH-Gruppen pro Molekül,
  - C) 0,2-1,1 Grammäquivalente OH eines mindestens eine (Meth)Acryloyl- und mindestens eine OH-Gruppe enthaltenden Alkohols
- 25 wobei die Summe der OH-Grammäquivalente aus B und C 1,0-1,2, insbesondere 1-1,1 beträgt.

Unter einem Grammäquivalent NCO wird die Menge einer Verbindung in Gramm verstanden, in der ein Isocyanatgruppe enthalten ist. Entsprechend ist ein Grammäquivalent OH die Menge einer Verbindung in Gramm, in der eine Hydroxylgruppe enthalten ist.

Unter dem Begriff Polyisocyanat werden di- und höherfunktionelle Isocyanate verstanden, vorzugsweise di- und trifunktionelle, insbesondere difunktionelle. Beispielhaft seien genannt:

2.4- und 2.6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder das Umsetzungsprodukt von 3 Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 Mol Wasser (Biuret). Die Polyisocyanate können mit di- und höherfunktionellen Polyolen oder Di- und Polyaminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen zu präpolymeren Isocyanaten umgesetzt werden, wobei die Polyolkomponente auch ein Polyether- und/oder Polyesterpolyol sein kann (GB-PS 743 314 und US-PS 2 969 386).

Unter Komponente B werden aliphatische gesättigte, 2-6wertige, vorzugsweise 2-4wertige Polyole mit OH-Zahlen von 50-1830, vorzugsweise 100-1060 mg KOH/g Substanz verstanden oder die vorgenannten Polyole, deren aliphatische Kette eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Gruppen der Reihe Phenylen, Cyclohexylen, Oxy(-O-), Thio (-S-), Carboxylat (-C(=O)-), Urethyl (-NH-C(=O)-NH-) und Oxycarbamylamino (-O-C(=O)-NH-) enthalten können, oder Mischungen der Polyole.

Ganz besonders werden als Komponente B oxalkylierte aliphatische gesättigte Di- und/oder Triole mit OH-Zahlen von 100-1060 mg KOH/pro Gramm Substanz gegebenenfalls in Mischung mit aliphatischen gesättigten 2-4-wertigen, insbesondere 2-wertigen Polyolen mit einer OH-Zahl von 250-920, die mindestens eine Thiogruppe aufweisen, bevorzugt.

Beispiele für Komponente B sind:

- a) Aliphatische gesättigte, 2-6-wertige Alkohole, insbesondere 2-4-wertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Dekandiol-1,10, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit sowie die Oxalkylierungsprodukte der 2-6-wertigen Alkohole mit 1,2-Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.
- b) Cycloaliphatische Diole wie Cyclohexandiol-1,4 und 4,4-Dihydroxy-cyclohexyl-2,2-alkane, wie 4,4-Dihydroxycyclohexyl-2,2-propan und araliphatische 2-wertige Alkohole, die gegebenenfalls 1-2 Ethersauerstoffatome enthalten wie bis-(oxethyliertes) Bisphenol A sowie (oxpropoxyliertes) Bisphenol A.
- c) Thioalkohole wie Oxalkylierungsprodukte von Schwefelwasserstoff oder Thiodiglykolen, wobei als Oxalkylierung sowohl Oxethylierung als auch Oxpropylierung in Frage kommt.

- d) Gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Polyester mit mindestens zwei freien Hydroxylgruppen aus den vorstehend beispielhaft genannten Alkoholen und mindestens einer Polycarbonsäure oder deren Anhydrid, insbesondere Dicarbonsäuren wie Maleinsäure Fumarsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Bernsteinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure.
- Die Polyalkohole a) bis d) der Komponente B können allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

- Bei der Komponente C handelt es sich um beliebige, vorzugsweise aliphatische Hydroxylgruppen und (Meth)Acryloylgruppen aufweisende Verbindungen bzw. Gemische derartiger Verbindungen, die (bei Vorliegen von Gemischen im statistischen Mittel) bei einer Hydroxylzahl (mg KOH/Gramm Substanz) von 20-600, vorzugsweise 50-500, 1-3, vorzugsweise 1-2 Hydroxylgruppen pro Molekül und pro 100 Molekulargewichtseinheiten 1,12 bis 0,01, vorzugsweise 0,9 bis 0,09, in Form der (Meth)acryloylgruppen vorliegenden olefinischen Doppelbindungen aufweisen.

Typische Beispiele der Verbindung C sind:

- Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, und 6-Hydroxyhexylacrylat sowie die entsprechende (Meth)acrylate. Besonders werden 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxypropylacrylat bevorzugt.

Ferner geeignet sind Veresterungsprodukte von (Meth)acrylsäure bzw. Umesterungsprodukte von (Meth)Acrylsäureestern, bzw. Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäurehalogeniden mit den unter Komponente B (a-d) genannten Polyolen, wobei pro Mol an Hydroxylgruppen des Polyols aus Komponente B im allgemeinen 0,3-0,75 Mol der (Meth)Acryloylverbindung eingesetzt werden.

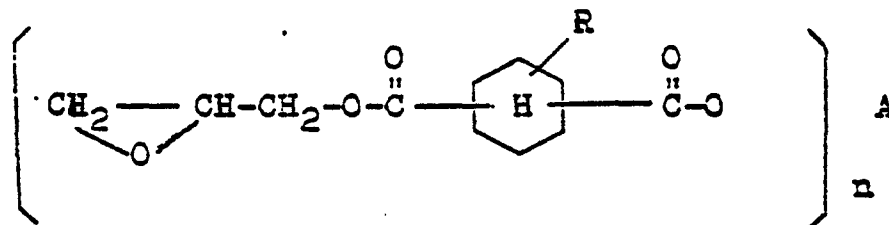
II. Strahlenhärtbare Epoxy(meth)acrylate bestehend aus Umsetzungsprodukten aus Polyepoxiden und (Meth)Acrylsäure, bei deren Herstellung pro Mol an Epoxidgruppen d.h. pro Epoxidäquivalent 0,6-1,1 Mol (Meth)Acrylsäure und 0 - 0,5 Mol gesättigten Monocarbonsäure, vorzugsweise 0,9-1,1 Mol (Meth)Acrylsäure, eingesetzt werden. Unter dem Begriff Polyepoxid werden in diesem Zusammenhang Verbindungen verstanden, die (im statistischen Mittel) mehr als eine 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül, vorzugsweise 1,6 bis 6, insbesondere 1,6 bis 3 Epoxidgruppen enthalten.

Die Polyepoxidverbindungen können z.B. Polyglycidether mehrwertiger Phenole sein, beispielsweise solche von Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan (Bisphenol A) 4,4'-Dihydroxydiphenylmethylnmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, den Chlorierungs- und Bromierungsprodukten der genannten Diphenole, insbesondere solche von Bisphenol A, Novolaken (d.h. aus Umsetzungsprodukten von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren), von Diphenolen, die durch Veresterung von 2 Mol des Natriumsalzes einer aromatischen Oxycarbon-

säure mit einem Mol eines Dihalogenalkans oder Di-  
halogendialkylethers erhalten wurden (GB-PS 1 017 612)  
oder von Polyphenolen, die durch Kondensation von  
Phenolen und langkettigen, mindestens 2 Halogenatome  
5 enthaltenen Halogenparaffinen erhalten wurden (GB-OS  
1 024 288).

Weiter seien genannt Glycidylether mehrwertiger Alkohole  
beispielsweise aus 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol, Glycerin,  
Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Polyethylenglykolen.  
10 Von weiterem Interesse sind Triglycidylisocyanurat und  
N,N'-Diepoxypropyloxamid.

Außerdem kommen in Frage: Glycidylester mehrwertiger aro-  
matischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbon-  
säuren, beispielsweise Phthalsäure-diglycidylester, Iso-  
15 phthalsäure-diglycidylester, Terephthalsäure-diglycidyl-  
ester, Tetrahydrophthalsäure-diglycidylester, Adipin-  
säure-diglycidylester, Hexahydrophthalsäure-diglycidyl-  
ester, die gegebenenfalls durch Methylgruppen substituiert  
sein können und Glycidylester von Umsetzungsprodukten  
20 aus 1 Mol eines aromatischen oder cycloaliphatischen  
Dicarbonsäureanhydrids und 1/2 Mol eines Diols  
bzw. 1/n Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen, etwa  
Glycidylcarbonsäureester der allgemeinen Formel



25 worin A ein mindestens 2-wertigen Rest eines gegebenen-  
falls durch Sauerstoff und/oder cycloaliphatische Ringe

unterbrochenen aliphatischen Kohlenwasserstoffs, R Wasserstoff oder Alkylreste mit 1-3 C-Atomen und n eine Zahl zwischen 2-6 bedeuten, oder Mischungen von Glycidylcarbonsäureestern der angegebenen allgemeinen Formel (GB-PS 1 220 702).

Bevorzugte Polyepoxidverbindungen sind Polyglycidylether mehrwertiger Phenole, insbesondere aus Bisphenol A, Phthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Polyglycidylester aus cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Polyepoxide aus dem Umsetzungsprodukt von n Molen Hexahydrophthalsäureanhydrid und/oder Phthalsäureanhydrid und 1 Mol eines Polyols mit n Hydroxylgruppen (n = ganze Zahl von 2-6), insbesondere von 3 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und/oder Phthalsäureanhydrid und einem Mol 1,1,1-Trimethylolpropan.

Als Monocarbonsäure geeignet sind Säuren der Formel  $H(CH_2)_nCOOH$  mit  $n = 0$  bis 20, insbesondere Essigsäure. Die genannten Polyepoxide können auch durch Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, mit Dimercaptanen oder  $H_2S$  oder mit Aminen oder Ammoniak vorverlängert sein, wenn ein höheres Molekulargewicht dieser Ausgangskomponente erwünscht ist.

III. Strahlenhärtbare präpolymere Polyester(meth)acrylate mit einer Säurezahl (mg KOH pro g Substanz) von höchstens 20, bevorzugt höchstens 10, insbesondere bevorzugt höchstens 5 mit einem Gehalt an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen von 1,12 bis 0,01 insbesondere von 0,8 bis 0,1 pro 100 Molekulargewichtseinheiten.

Le A 21 540

Typische Beispiele der präpolymeren Polyester(meth)acrylate sind aufgebaut aus:

- 5 a) Acrylsäure, Methacrylsäure, aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Cyclohexandicarbonsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie deren Anhydriden bzw.
- 10 Derivaten und mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, Propylenglykol (1,2 und 1,3), Butandiol (1,2 und 1,4), Hexandiol, Neopentylglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Dimethylolpropan, Pentaerythrit sowie deren Oxalkylierungsprodukten, wobei die Oxalkylierung sowohl Oxethylierung als auch Oxpropylierung umfaßt.
- 15
- b) den vorstehend unter III a) genannten Alkoholen und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

- 20 IV.  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Polyester sind die üblichen Polykondensationsprodukte mindestens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 oder 5 C-Atomen oder deren esterbildenden Derivate, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 90 Mol%, bezogen auf die un-
- 25 gesättigten Säurekomponenten, mindestens einer aliphatischen mit 4-10 C-Atomen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-10 C-Atomen oder deren esterbildenden Derivate mit mindestens einer Polyhydroxyverbindung,

insbesondere Dihydroxyverbindung, mit 2-8 C-Atomen (J. Björkstén et al., "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York 1956).

- Beispiele für bevorzugt zu verwendende ungesättigte Dicarbonsäuren oder ihre Derivate sind Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure. Verwendet werden können z.B. jedoch auch Mesaconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure oder Chlormaleinsäure. Beispiele für die zu verwendenden aliphatischen, cyclo-aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren oder ihre Derivate sind Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexa- oder Tetrahydrophthalsäure bzw. deren Anhydride, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure oder deren Anhydrid, Bernsteinsäure bzw. Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäureester und -chloride, Adipinsäure, Sebacinsäure.
- Als zweiwertige Alkohole können Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, 2,2-Bis(4-hydrocyclohexyl)-propan, bis-oxalkyliertes Bisphenol A, Perhydrobisphenol und andere eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Diethylenglykol und Dipropylenglykol.

- Weitere Modifikationen sind möglich durch Einbau von ein-, drei-, und vierwertiger Alkoholen mit 1-6 C-Atomen, wie
- Methanol, Ethanol, Butanol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol und Tetrahydrofurfurylalkohol, Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit sowie von Mono-, Di- und Triallylethern und Benzylethern drei-, und mehrwertiger Alkohole mit 3-6 C-Atomen

gemäß DB-AS 1 024 654, sowie durch Einbau einbasischer Säuren wie Benzoesäure oder langkettiger ungesättigter Fettsäuren wie Ölsäure, Leinölfettsäure und Ricinenfettsäuren.

- 5 Die Säurezahlen der Polyester sollen zwischen 1 und 100 vorzugsweise zwischen 20 und 70, die OH-Zahlen zwischen 10 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, und die als Zahlenmittel gemessenen Molekulargewichte  $\bar{X}_n$  zwischen ca. 500 und 5000, vorzugsweise zwischen 1000 und 3000 liegen  
10 (dampfdruckosmometrisch gemessen in Dioxan und Aceton; bei differierenden Werten wird der niedrigere als der korrekte angesehen).

- Die ungesättigten Polyester und ihre Herstellung wurden im einzelnen beispielsweise in DE-AS 1 024 654, 1 054 620  
15 und 2 221 335 beschrieben.

- Die Herstellung der unter I angegebenen strahlenhärtbaren präpolymeren Urethanacrylate d.h. die Umsetzung des Polyisocyanates mit (meth)acrylolgruppenhaltigen Alkoholen und Polyolen kann z.B. bei Temperaturen von 20-90°C, vorzugsweise bei 40-70°C, in einem Eintopfverfahren oder in  
20 mehreren Stufen durchgeführt werden. Bei einem mehrstufigen Verfahren ist die Umsetzung des Polyisocyanates mit dem ethylenisch ungesättigten Alkohol in der ersten Stufe, gefolgt von der Addition des Polyols in der zweiten Stufe  
25 bevorzugt.

Die Urethanbildungsreaktion kann in an sich bekannter Weise, z.B. mit Zinnoctoat, Dibenzylzinndilaurat, Caprolactam oder tertiären Aminen katalysiert werden. Ebenso

können die Urethangruppen aufweisende erfindungsgemäßen (meth)acrylhaltigen Oligoalkohole durch Zugabe geeigneter Inhibitoren und Antioxidantien, je 0,001-0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung, vor vorzeitiger und unerwünschter Polymerisation geschützt werden.

Die zum Aufbau der strahlenhärtbaren präpolymeren Urethan-(meth)acrylate notwendigen (meth)acryloylgruppenhaltigen Alkohole (Komponente C) sind bekannt oder können nach bekanntem Verfahren erhalten werden.

Die Herstellung der unter II angegebenen strahlenhärtbaren Epoxy(meth)acrylate kann durch Umsetzung von 0,6-1,1 Mol (Meth)Acrylsäure und 0-0,5 Mol Monocarbonsäure, vorzugsweise von 0,9-1,1 Mol (Meth)Acrylsäure, mit 1 Grammäquivalent Epoxid eines Polyepoxides erfolgen, wobei Umsetzungsprodukte mit Acrylsäure bevorzugt sind.

Die Anlagerung der Acryl- und/oder Methacrylsäure an die Polyepoxide erfolgt hierbei nach bekannten Methoden, beispielsweise nach den Verfahren der US-PS 3 301 743 oder US-PS 2 324 851 in Substanz oder in Lösungsmitteln, wie z.B. Butylacetat, Ethylacetat, Aceton, Ethylmethyleton, Diethylketon, Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclopentan, Cyclopentanon, n-Heptan, n-Hexan, n-Octan, Isooctan, Methylenchlorid, Chloroform, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff.

Falls gewünscht, kann die Anlagerung der (Meth)Acrylsäure in Gegenwart von etwa 0,01-3 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsepoxid an Katalysatoren, wie tert. Amine, Alkalihydroxide, Alkalisalze organischer Carbonsäuren, Bis-(hydroxyalkyl)sulfide, Sulfonium-, Phosphoniumverbindungen, Phosphine, Amine oder Stibine durchgeführt werden. Als zweckmäßig haben sich Umsetzungstemperaturen von 40 bis 90°C erwiesen,

Le A 21 540

die jedoch in speziellen Fällen nach oben oder unten überschritten werden können. Um die resultierenden Reaktionsprodukte vor unerwünschter vorzeitiger Polymerisation zu bewahren, empfiehlt es sich, bereits bei der Herstellung  
5 0,001-0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, Polymerisationsinhibitoren zuzusetzen.

Die Herstellung der unter III angegebenen strahlenhärtbaren präpolymeren Polyester(meth)acrylate kann in einem einstufigen Verfahren durch Veresterung der unter III a/b  
10 angegebenen Komponenten, vorzugsweise unter säurekatalysierten azeotropen Bedingungen, durch Umesterung der unter III a/b angegebenen Alkohole bzw. der aus den unter III a/b aufgeführten Alkoholen und Dicarbonsäuren durch Veresterung erhältlichen Polyolen mit geeigneten (Meth)Acrylsäureestern, vorzugsweise unter Verwendung eines Umesterungskatalysators oder durch Umsetzung von (Meth)Acrylsäurehalogeniden mit den unter III a/b aufgeführten  
15 Alkoholen bzw. den aus den unter III a/b aufgeführten Alkoholen und Dicarbonsäuren durch Veresterung erhältlichen Polyolen vorzugsweise in Gegenwart eines basischen Hilfsmittels wie z.B. tert. Aminen nach den üblichen Methoden der organischen Chemie erfolgen.  
20

Vorzugsweise werden die unter III aufgeführten strahlenhärtbaren präpolymeren Polyester(meth)acrylate durch  
25 säurekatalysierte Veresterung in Gegenwart eines Schleppmittels und den üblichen Polymerisationsinhibitoren in an sich bekannter Weise hergestellt.

Als Veresterungskatalysatoren dienen handelsübliche organische und anorganische Säuren oder saure Ionenaustauscher. Besonders bevorzugt wird p-Toluolsulfonsäure  
30

in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichtsmengen von (Meth)Acrylsäure und Polyolen, eingesetzt. Als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers sind geeignet aliphatische, cycloaliphatische  
5 oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Chlorierungsprodukte oder Gemische derselben, insbesondere solche mit einem Siedebereich zwischen 40°C und 140°C, vorzugsweise 70°C bis 120°C. Bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Hexan und seine Isomeren, Cyclohexan  
10 und insbesondere Toluol. Die Mengen an Schleppmittel kann 10-60 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichtsmengen von (Meth)Acrylsäure und Polyol betragen.

Im allgemeinen wird man die Menge des Schleppmittels so bemessen, daß eine azeotrope Entwässerung gewährleistet  
15 ist und die Sumpftemperatur des Reaktionsgemisches eine Temperatur von 120-140°C nicht überschreitet.

Die strahlenhärtbaren präpolymeren Polyurethan(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate und Polyester(meth)acrylate enthalten im allgemeinen von der praxisüblichen Herstellung her genügend Polymerisationsinhibitoren, die sie vor  
20 vorzeitiger Polymerisation schützen. In den Fällen, wo die inhibitierende Wirkung der bei der Herstellung angewandten Polymerisationsinhibitoren unzureichend ist, kann eine Nachstabilisierung mit den üblichen Inhibitoren ohne  
25 weiteres vorgenommen werden.

Geeignete Hilfsmittel dieser Art sind beispielsweise Phenole und Phenolderivate, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole, die in beiden O-Stellungen zur phenolischen Hydroxygruppe Alkylsubstituenten mit 1-6 C-Atomen  
30 enthalten, Amine, vorzugsweise sekundäre Arylamine

und ihre Derivate, Chinone, Kupfer-I-Salze organischer Säuren oder Anlagerungsverbindungen von Kupfer(I)halogeniden an Phosphite.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren präpolymeren Massen können teilweise ohne Zusatz copolymerisierbarer Monomerer oder Lösungsmittel zur Anwendung gelangen. Da es sich jedoch in vielen Fällen um viskose Produkte handelt, empfiehlt es sich, um ein Eindringen der Massen in das textile Flächengebilde zu unterstützen und/oder die Eigenschaften der Härtingsprodukte zu variieren, sie mit copolymerisierbaren Monomeren abzumischen.

Zur Abmischung geeignete copolymerisierbare Monomere sind:

1. Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen  $C_1-C_8$ -, cycloaliphatischen  $C_5-C_6$ -, araliphatischen  $C_7-C_8$ - Monoalkoholen, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Methylhexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, 5-Ethylmethylolacryloyl-dioxan-1,3, Benzylacrylat,  $\beta$ -Phenylethylacrylat oder die entsprechenden Methacrylsäureester;
2. Di- und Polyacrylate sowie Di- und Polymethacrylate von Glykolen mit 2 bis 6 C-Atomen und Polyolen mit 3-4 Hydroxylgruppen und 3 bis 6 C-Atomen, wie Ethylenglykoldiacrylat, Propandiol-1,3-diacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Hexandiol-1,6-diacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-tri- und tetraacrylat sowie entsprechende Methacrylate,

ferner Di(meth)acrylate von Polyetherglykolen des Glykols, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, tetraoxethyliertes Trimethylolpropan-trisacrylat;

- 5        3.    Aromatische Vinyl- und Divinylverbindungen, wie Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol;
- 10       4.    N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid sowie entsprechende N-Methylolalkylether mit 1-4 C-Atomen in der Alkylethergruppe bzw. entsprechende N-Methylolallylether, insbesondere N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth)acrylamid und N-Allyloxymethyl(meth)acrylamid.
- 15       5.    Vinylalkylether mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether, Vinylbutylether;
- 15       6.    Trimethylolpropan-diallylethermono(meth)acrylat, Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat und andere.

20       Besonders bevorzugt werden copolymerisierbare Monomere der Gruppe 1, insbesondere 5-Ethyl-5-methylolacryloyldioxan-1,3.

Es können auch Gemische aus einem oder mehreren der vorgenannten Monomeren eingesetzt werden. Die Zusätze können etwa 0-70 Gew.-%, vorzugsweise 0-40 Gew.-% betragen, bezogen auf die Mischung der strahlenhärtbaren Masse.

25       Falls gewünscht, ist es möglich, die strahlenhärtbaren Massen mit inerten Lösungsmitteln wie Butylacetat,

Ethylacetat, Aceton, Ethylmethyleketon, Diethyleketon, Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclopentan, Cyclopentanon, n-Heptan, n-Hexan, n-Octan, Isooctan, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlorkohl-  
5 stoff, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol abzu-  
mischen.

Die Zusätze können etwa 0-50 Gew.-%, vorzugsweise 0-40 Gew.-%, bezogen auf die Mischung der strahlenhärtbaren  
10 Masse betragen. Vorzugsweise werden beim erfindungsge-  
mäßigen Verfahren jedoch lösungsmittelfreie strahlenhär-  
bare Massen eingesetzt. Natürlich ist es auch möglich,  
Mischungen aus zusätzlichen Monomeren und Lösungsmitteln  
innerhalb der angegebenen Mengenverhältnisse einzusetzen.  
15 Zur Reduzierung der Viskosität der strahlenhärtbaren  
Massen ist es ebenfalls möglich, die Formulierung vor  
der Applikation auf das textile Flächengebilde auf Tem-  
peraturen bis zu 120°C, vorzugsweise bis 80°C zu erwär-  
men. Weiterhin können die erfindungsgemäßen strahlenhär-  
20 baren Massen ebenfalls mit Hilfe externer Emulgatoren  
und gegebenenfalls üblicher in der Emulsionstechnik ange-  
wandter Hilfsmittel in Wasser emulgiert zur Applikation  
gelangen. Als Emulgatoren kommen anionische, nichtioni-  
sche, kationische, ampholytische oder hochmolekulare Stoffe  
25 sowie deren Abmischungen in Frage. Entsprechende Emul-  
gatoren sind beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie  
der techn. Chemie, Band 10, 4. Auflage, Kap. Emulsionen,  
S. 449 ff. beschrieben. Geeignete Emulgatoren können  
quantitativ und qualitativ leicht durch einfache Hand-  
30 versuche ermittelt werden.

Die Emulsionen können 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% der strahlenhärtbaren Massen enthalten. Die Härtung der strahlenhärtbaren Massen kann mittels energiereicher Strahlung wie UV-Licht, Elektronen-,  
5 Gammastrahlen oder in Gegenwart von Radikale liefernden Substanzen, wie thermischen Polymerisationsinitiatoren erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Härtung der strahlenhärtbaren Massen mittels der genannten energiereichen Strahlung. Bevorzugt werden die strahlenhärtbaren Massen  
10 durch den Einfluß von UV-Licht gehärtet. Für diese Anwendung ist der Zusatz von Photoinitiatoren erforderlich. Als Photoinitiatoren sind die üblicherweise für diesen Zweck verwendeten Verbindungen geeignet, beispielsweise Benzophenon sowie ganz allgemein aromatische Ketonver-  
15 bindungen, die sich vom Benzophenon ableiten, wie Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone gemäß DE-OS 1 949 010, Michlers Keton, Anthron, halogenierte Benzophenone. Ferner eignen sich Benzoin und seine  
Derivate, etwa gemäß DE-OS 1 769 168, 1 769 853,  
20 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 und DE-AS 1 694 149. Ebenfalls wirksame Photoinitiatoren stellen Anthrachinon und zahlreiche seiner Derivate dar, beispielsweise  $\beta$ -Methylanthrachinon, tert.-Butylanthrachinon und Anthrachinon-carbonsäureester, ebenso Oximester  
25 gemäß DE-OS 1 795 089. Weiter geeignet sind Phenylglyoxylsäureester gemäß DE-OS 2 825 955.

Besonders geeignete Photoinitiatoren sind Benzildimethylketal, Benzoinether, Phenylglyoxylsäureester gemäß  
DE-OS 2 825 955 und das System Benzophenon/Amin gemäß  
30 US-PS 3 759 807. Die für das jeweilige photovernetz-  
bare System am besten geeigneten Photoinitiatoren können durch wenige einfache Handversuche ermittelt werden.

- Für die Bestrahlung des mit der erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Masse versehenen textilen Flächengebildes eignen sich insbesondere die in der Reproduktionstechnik gebräuchlichen Lichtquellen, deren Emission im allgemeinen im Bereich von 250 bis 500 nm, vorzugsweise 300 bis 400 nm, liegt. Beispiele für geeignete Lichtquellen sind Kohlenbogenlampen, Xenonlampen, UV-Fluoreszenzlampen, Quecksilberniederdrucklampen, Quecksilberhochdrucklampen, die neben sichtbarem Licht eine für die Polymerisation besonders wirksamen Anteil an ultraviolettem Licht liefern. Die Belichtungszeit richtet sich nach der Art der verwendeten Lichtquelle. Die Bestrahlung kann bei Raumtemperatur erfolgen, sie kann aber auch bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden.
- Häufig kann es vorteilhaft sein, z.B. zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des nach den erfindungsgemäßen Verfahren ausgerüsteten textilen Flächengebildes, weitere Zusätze zu verwenden. So ist ein Abmischen mit z.B. gesättigten oder ungesättigten Polyester- oder ausgewählten Verstärker-, Füll- oder Farbstoffen, Antistatika, Hydrophobierungs- oder FlammSchutzmitteln durchaus möglich. Vorzugsweise werden die Zusätze in Mengen von 1-50 Gew.-% bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten eingesetzt. Grundsätzlich sollten nur solche Zusätze mitverwendet und ihre Menge soweit begrenzt werden, daß eine Beeinträchtigung der Reaktivität nicht auftritt. Werden Füll- oder Farbstoffe bei der durch UV-Licht härtbaren Masse mitverwendet, so ist deren Einsatz auf solche beschränkt, die durch ihr Absorptionsverhalten den Polymerisationsvorgang nicht unterdrücken.

Erfolgt die Härtung durch energiereiche Strahlung, z.B. Elektronenstrahlung oder  $\gamma$ -Strahlung, so sind prinzipiell alle Füllstoffe, Pigmente und Verstärkungsmaterialien, wie sie üblicherweise eingesetzt werden, verwendbar.

- 5 Die strahlenhärtbaren Massen können durch Sprühen, Imprägnieren, Streichen, Drucken auf die Substrate gebracht werden. Werden sie aus wässriger Emulsion oder wäßriger Lösung appliziert, werden sie vor der Härtung vom Wasser durch Trocknen in einem geeigneten Aggregat
- 10 befreit.

Geeignete Substrate sind beispielsweise textile Flächengebilde wie Gewebe, Gewirke, Fadengelege, Vliese, Netzwerke aus natürlichen oder synthetischen Fasern, auch mineralische Fasern sind geeignet.

- 15 Gemeinsam für die Beispiele sind folgende Ausführungen:

Die Viskositäten wurden entweder im 4-mm Auslaufbecher nach DIN 53 211 (Angabe in Sekunden) oder mit einem Viscotester der Firma Haake, Typ VI 02V (Angabe in P Meßbereich bis 4000) bestimmt. Als Belichtungsquelle

20 wurden Quecksilberhochdruckstrahler der Fa. Philips (HPK, Leistungsaufnahme 125 W) oder Quecksilberhochdruckstrahler der Fa. Hanovia (Leistungsaufnahme 80 W/cm) oder Quecksilberniederdrucklampen der Fa. Philips (TL 05) benutzt.

### Beispiel 1

Ein Urethanacrylat wird durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat, Hydroxyethylacrylat, Thiodiglykol und einem oxethylierten Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl  
5 (mg KOH/g Substanz) von 250 hergestellt und mit 5-Ethyl-5-methylolacryloyldioxan-1,3 (US-PS 40 767 727) als Reaktivverdünner abgemischt.

Nach Vorlegen von 1065,6 g Isophorondiisocyanat, 0,11 g Zinnoctoat und 0,53 g 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon  
10 werden bei 50-60°C Sumpftemperatur unter Rühren und Überleiten von trockner Luft 445,4 g Hydroxyethylacrylat zuge-  
getropft. Nach Erreichen eines NCO-Wertes von 16,1 Gew.-% werden 3,1 g Zinnoctoat hinzugefügt und unter Beibehaltung der Innentemperatur 74,88 g Thiodiglykol und 1080 g  
15 eines ethoxylierten Trimethylolpropans mit einer OH-Zahl von 250 zuge-  
tropft. Der Ansatz wird mit 1776 g 5-Ethyl-5-methylolacryloyldioxan-1,3 abgemischt und so lange bei 65°C gerührt, bis der NCO-Wert kleiner als 0,1 Gew.-%  
20 ist. Es wird eine strahlenhärtbare Masse mit einer Viskosität von 250 P (23°C) erhalten.

### Beispiel 2

Ein Urethanacrylat wird durch Reaktion von Isophorondiisocyanat und dem Umsetzungsprodukt von Acrylsäure mit einem oxethylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl 550 mg  
25 KOH/g Substanz) hergestellt.

925 g oxethylierten Trimethylolpropan werden mit 430 g Acrylsäure, 12 g p-Toluolsulfonsäure, 1 g p-Methoxyphenol

- 1,2 g 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon und 280 g Toluol unter Durchleiten von Luft zum Rückfluß erhitzt und das entstehende Reaktionswasser azeotrop entfernt. Nach Erreichen einer Säurezahl kleiner 5 (mg KOH/g Substanz) wird
- 5 das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der OH-gruppenhaltige (OH-Zahl 105-115) ethylenisch ungesättigte Partial-ester filtriert. In einer Rührapparatur werden 1060 g dieses Esters und 0,44 g Zinnoctoat auf 50-60°C erwärmt und unter Überleiten von trockener Luft mit 222 g Iso-
- 10 phorondiisocyanat versetzt. Es wird unter Beibehaltung der Innentemperatur solange gerührt, bis der NCO-Wert kleiner 0,1 Gew.-% ist. Es wird ein helles Urethanacrylat mit einer Viskosität von 400-500 P (22°C) erhalten.

### Beispiel 3

- 15 800 g Urethanacrylat gemäß Beispiel 2 werden mit 200 g 5-Ethyl-5-methylolacryloyldioxan-1,3 vermischt. Man erhält ein helles Urethanacrylat mit einer Viskosität von 150 P (23°C).

### Beispiel 4

- 20 Ein Epoxyacrylat wird durch Umsetzung eines Bisphenol-A-diglycidylepoxides (Epoxyäquivalent 190), Acrylsäure, Essigsäure und Ethanolamin erhalten. Das Epoxyacrylat

wird mit 5-Ethyl-5-methylolacryloyldioxan-1,3 abgemischt.

- In einer Rührapparatur werden 1892 g Bisphenol-A-diglycidylepoxyd, 1,909 g Thiodiglykol vorgelegt und bei 65-70°C unter Stickstoff 30,5 g Ethanolamin zugetropft.
- 5 Nach drei Stunden Rühren bei 80°C werden 1,4 g p-Methoxyphenol, 1,4 g 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon und 19,2 g Thiodiglykol hinzugefügt und innerhalb von 3 Stunden 450 g Acrylsäure zugetropft. Es wird bei 80°C Sumpftemperatur unter Überleiten von trockner Luft solange
- 10 gerührt, bis die Säurezahl kleiner 10 ist. Anschließend werden 1,8 g Thiodiglykol, 152 g Essigsäure und 850 g 5-Ethyl-5-methylolacryloyl-dioxan-1,3 zugegeben und bei 80°C solange gerührt, bis die Säurezahl kleiner 5 ist. Man erhält eine strahlenhärtbare Masse mit einer Visko-
- 15 sität von 3000 P (22°C).

#### Beispiel 5

Ein Polyesteracrylat wird durch azeotrope Veresterung von Maleinsäureanhydrid, Ethylenglykol, Bernsteinsäureanhydrid, Trimethylolpropan und Acrylsäure hergestellt.

- 20 Es werden 166,6 g Maleinsäureanhydrid, 210,8 g Ethylenglykol, 340 g Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von 0,71 g 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 0,71 g p-Methoxyphenol und 3,57 g p-Toluolsulfonsäure mit Toluol als
- 25 Schleppmittel unter Durchleiten eines leichten Luftstromes azeotrop verestert. Der Reaktionsablauf wird über die ausgeschleppte Wassermenge verfolgt. Nachdem die Wasserabspaltung beendet ist, werden der Reaktionsmischung 455,6 g Trimethylolpropan, 538,5 g Acrylsäure,

1,01 g 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 1,01 g p-Methoxyphenol und 4,98 g p-Toluolsulfonsäure zugesetzt und weiter azeotrop verestert, bis kein Reaktionswasser mehr abgeschieden wird. Nach Abdestillation des Schleppmittels und Desorption überschüssiger Acrylsäure wird ein strahlenhärthbares Polyesteracrylat mit einer Viskosität von 80 P (50°C) erhalten.

#### Beispiel 6

Ein Polyesteracrylat wird gemäß Beispiel 5 durch azeotrope Veresterung hergestellt mit der Änderung, daß an Stelle von Maleinsäureanhydrid 251,6 g Phthalsäureanhydrid verwendet werden. Nach Abdestillation des Schleppmittels und Desorption überschüssiger Acrylsäure wird ein strahlenhärthbares Polyesteracrylat mit einer Viskosität von 410 P (50°C) erhalten.

#### Beispiel 7

500 g Polyesteracrylat aus Beispiel 5 werden mit 333,33 g 5-Ethyl-5-methylolacryloyl-dioxan-1,3 vermischt. Man erhält eine strahlenhärthbare Masse mit einer Viskosität von 100 P (20°C).

#### Beispiel 8

500 g Polyesteracrylat nach Beispiel 6 werden mit 333,33 g 5-Ethyl-5-methylolacryloyldioxan-1,3 vermischt.

Man erhält eine strahlenhärtbare Masse mit einer Viskosität von 110 P (20°C).

#### Beispiel 9

5 Ein Polyesteracrylat wird durch azeotrope Veresterung von Adipinsäure, Propylenglykol, Bernsteinsäureanhydrid, Trimethylolpropan und Acrylsäure hergestellt.

Es werden 146 g Adipinsäure, 152 g Propylenglykol-1,2, 200 g Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von 0,5 g Di-tert.-butylhydrochinon, 0,5 g p-Methoxyphenol und  
10 2,49 g p-Toluolsulfonsäure mit Toluol als Schleppmittel unter Durchleiten eines leichten Luftstromes azeotrop verestert. Der Reaktionsablauf wird über die ausgeschleppte Wassermenge verfolgt. Nachdem die Wasserabspaltung beendet ist, werden der Reaktionsmischung 268 g  
15 Trimethylolpropan, 288 g Acrylsäure, 2,95 g p-Toluolsulfonsäure, 0,59 g Di-tert.-butylhydrochinon und 0,59 g p-Methoxyphenol zugesetzt und weiter azeotrop verestert, bis kein Reaktionswasser mehr abgeschieden wird. Nach Abdestillation des Schleppmittels und Desorption nicht  
20 umgesetzter Acrylsäure wird ein strahlenhärtbares Polyesteracrylat mit einer Viskosität von 180 P (50°C) erhalten, das in einer 2,75 %igen wäßrigen teilhydrolysierten PVA-Lösung unter Zusatz von 0,5% einer Emulgatormischung aus Alkylarylsulfonsäuren und ethoxyliertem Nonyl-  
25 phenol emulgiert werden kann.

AnwendungBeispiel 10

- Das strahlenhärtbare Polymer aus Beispiel 1 wird in Gegenwart von 3% eines Photoinitiators (Benzildimethylketol) mittels Rakeltechnik in Streifen auf einen seitlichen Rand eines rechteckigen Gittergewebes aus Polyesterfilamenten in einer Breite von 50 mm aufgetragen und unter UV-Licht (Hanovia-Strahler, 80 W/cm, Abstand 8 cm, Bandgeschwindigkeit 5 m/min.) ausgehärtet. Das Gittergewebe wird anschließend gewendet und der gleichen Prozedur unterzogen, so daß die strahlenhärtbare Masse in vernetztem Zustand durch den gesamten Rand von Oberfläche zu Rückseite reicht. Der Vorgang wird am anderen seitlichen Rand wiederholt.
- Das derart beidseitig randverstärkte Gittergewebe wird als Siebband in einer Papiermaschine verwendet.

Beispiel 11

- Die strahlenhärtbare Masse aus Beispiel 2 wird in Gegenwart von 3 % eines Photoinitiators (Benzoinisopropylether) in einer beheizbaren Wanne auf 50°C erwärmt. In die Wanne werden die seitlichen Kanten eines quadratischen Synthesefaservlieses aus Polypropylenfasern, in einer Breite von 50 mm eingetaucht. Das Vlies wird aus dem Tauchbad herausgezogen und zwischen einem Rollenpaar, dessen Spaltöffnung auf die Dicke des Vlieses eingestellt ist, vom Überschuß des Polymers befreit. Die Masse wird durch beidseitiges Belichten mit UV-Licht (Hanovia

Strahler 80 W/cm, Abstand 8 cm, Bandgeschwindigkeit 5 m/min.) gehärtet. Dieser Vorgang wird an den übrigen Kanten des Vliestoffes wiederholt, so daß der Rand durchgehend mit Polymerisat ausgefüllt ist. Das Vlies wird  
5 als Filter in Filterpressen verwendet.

Tabelle 1  
Eigenschaften ausgehärteter Filme

Filmhärte von Produkt gemäß Beispiel 1 in Abhängigkeit von Initiatormenge und Veränderung nach 14-tägiger Lagerung bei 70°C und 95% r.F. (Hydrolyse)

Initiator: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on.  
Belichtung: Hanovia-Strahler, 80 W/cm, 5 m/min., Abstand 8 cm

| Initiatormenge<br>% | Shore A-Härte   |                                        |         |
|---------------------|-----------------|----------------------------------------|---------|
|                     | nach Vernetzung | nach Lagerung bei<br>70°C und 95% r.F. |         |
|                     |                 | 7 Tage                                 | 14 Tage |
| 0,25                | 54              | 54                                     | 57      |
| 0,5                 | 58              | 60                                     | 58      |
| 1,0                 | 60              | 60                                     | 65      |
| 2,0                 | 55              | 59                                     | 58      |
| 3,0                 | 54              | 57                                     | 56      |

Tabelle 2

Filmhärte, Spannungswert und Quellung von Produkt gemäß Beispiel 2 nach Vernetzung.

Photoinitiator: Kombination von 1% Benzildimethylketal, 2% Benzophenon, 3% Dimethylethanolamin.

Belichtung: wie in Tabelle 1

Shore A-Härte: 72

Spannungswerte (MPa): nach Vernetzung, nach Lagerung bei 70°C, 95% r.F.

|    | 7 Tage | 14 Tage |
|----|--------|---------|
| 16 | 14,4   | 10,7    |

Quellwert nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur  
 in Wasser : 6,0 Gewichtsprozent  
 in Perchlor-  
 ethylen : 5,2 Gewichtsprozent

## Tabelle 3

Filmhärte, Spannungswert von Produkt gemäß Beispiel 4  
 in Abhängigkeit von der Vernetzungsgeschwindigkeit.  
 Initiator: 3% Benzildimethylketal  
 Filmdicke: 250µm

| Härtungsgeschwindigkeit<br>(m/min.) | Shore A-Härte | Spannungswert<br>MPa |
|-------------------------------------|---------------|----------------------|
| 5                                   | 95            | 16,3                 |
| 20                                  | 90            | 9,8                  |
| 40                                  | 89            | 8,4                  |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kantenverfestigung und Randabdichtung  
textiler Flächengebilde, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Randzone des textilen Flächengebildes mit  
5 strahlenhärtbaren Massen behandelt und einer ver-  
netzungsaktiven Strahlung ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß als strahlenhärtbare Massen präpolymere Ure-  
than(meth)acrylate und/oder präpolymere Polyester-  
10 (meth)acrylate und/oder präpolymere Epoxy(meth)acry-  
late und/oder  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Polyesterharze ver-  
wendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die strahlenhärtbaren Massen in Gegenwart von  
15 Fotoinitiatoren und gegebenenfalls Beschleunigern  
mit UV-Licht gehärtet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die strahlenhärtbaren Massen als wäßrige  
Emulsion oder Lösung appliziert werden und das Was-  
20 ser vor der Bestrahlung entfernt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0090174  
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 1718

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |                                           |                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | GB-A-2 041 784 (HIRAOKA)<br>* Ansprüche *                                           | 1                                         | D 06 M 15/00<br>D 06 M 15/38<br>D 06 M 10/00<br>B 01 D 29/01 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | FR-A-1 462 848 (COURTAULDS)<br>* Insgesamt *                                        | 1, 4                                      |                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | LU-A- 59 404 (DEERING MILLIKEN)<br>* Insgesamt *                                    | 1                                         |                                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                     |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                     |                                           | D 06 M                                                       |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                     |                                           |                                                              |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>04-07-1983 | Prüfer<br>HELLEMANS W.J.R.                                   |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : mündliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |                                                                                     |                                           |                                                              |