

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 59/14, C08F 8/32, C07B 43/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08085 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05553 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. August 1999 (02.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 906.3 7. August 1998 (07.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). PREISS, Thomas [DE/DE]; Waltherstrasse 5, D-67065 Ludwigshafen (DE). HENKEL-MANN, Jochem [DE/DE]; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). (74) Anwälte: ISENBRUCK, Günter usw.; Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING VINYL COMPOUNDS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VINYLVERBINDUNGEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing vinyl compounds, especially vinyl ether compounds, whereby amino vinyl compounds are reacted, while retaining their vinyl groups, with substances that react with said amino vinyl compounds. The invention also relates to vinyl compounds that can be produced according to said method, preparations containing said vinyl compounds, the use of said compounds and the use of amino vinyl compounds in the production of vinyl compounds. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen, insbesondere Vinyletherverbindungen, bei dem Aminovinylverbindungen unter Erhalt ihrer Vinylgruppen mit Stoffen umgesetzt werden, die mit den Aminovinylverbindungen reaktiv sind. Des weiteren betrifft die Erfindung nach diesem Verfahren herstellbare Vinylverbindungen, Zubereitungen, die diese enthalten und deren Verwendung sowie die Verwendung von Aminovinylverbindungen zur Herstellung der Vinylverbindungen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen, insbesondere Vinyletherverbindungen, nach diesem Verfahren herstellbare Vinylverbindungen, Zubereitungen die diese enthalten und deren Verwendung.

10 Vinylgruppen enthaltende Verbindungen haben sich in der industriellen Chemie wegen ihrer besonderen Reaktivität und vielseitigen Verwendbarkeit zu wichtigen Schlüsselprodukten entwickelt. Daher existiert eine große Zahl von Verfahren zur Herstellung von Stoffen und Stoffgemischen, die Vinylgruppen enthalten.

15 Aufgrund der vielseitigen Anwendbarkeit der Vinylgruppen enthaltenden Verbindungen besteht ein großes Interesse an neuartigen Vinylverbindungen, wodurch Produkte mit neuen und/oder verbesserten Eigenschaften erhalten werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur
20 Herstellung neuartiger, Vinylgruppen enthaltender Verbindungen, sowie die Bereitstellung von nach diesem Verfahren herstellbaren Vinylverbindungen, von Zubereitungen, die diese Vinylverbindungen enthalten und die Verwendung von diesen Vinylverbindungen oder von Zubereitungen, die diese enthalten.

25 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen gelöst, bei dem Aminovinylverbindungen unter Erhalt ihrer Vinylgruppen mit Stoffen umgesetzt werden, die mit den Aminovinylverbindungen reaktiv sind.

Dabei sind unter Aminovinylverbindungen Verbindungen zu verstehen, die mindestens
30 eine stickstoffbasierte Gruppe und mindestens eine Vinylgruppe im Molekül enthalten. Die Vinylgruppe ist in diesen Verbindungen im allgemeinen nicht direkt mit der

Aminogruppe verknüpft.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Vinylverbindungen zeichnen sich durch eine außergewöhnlich hohe UV-Lichtempfindlichkeit aus. Bei der Härtung
5 der erfindungsgemäßen Verbindungen oder der Zubereitungen, die diese enthalten, tritt keine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche auf.

Die Umsetzung der Aminovinylverbindungen mit Stoffen, die mit diesen reaktiv sind, erfolgt an der oder den Aminogruppen. Das bedeutet, daß die Aminovinylverbindungen
10 ein- oder mehrfach mit Stoffen reagieren können, die mit der stickstoffbasischen Gruppe der Aminovinylverbindungen reaktiv sind. Die dabei entstehenden Bindungen können ionisch, kovalent oder Zwischenformen zwischen ionischen und kovalenten Bindungen sein. Die Ausbildung kovalenter Bindungen ist bevorzugt.

15 Die Aminovinylverbindungen können weitere reaktive Gruppen aufweisen. Die Umsetzung mit Stoffen, die mit den Aminovinylverbindungen reaktiv sind, kann daher an der oder den Aminogruppen und/oder den reaktiven Gruppen erfolgen.

Dadurch sind Verbindungen erhältlich, die zahlreiche funktionelle Gruppen tragen und
20 in einer großen Zahl von technischen Bereichen eingesetzt werden können.

Bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Aminovinylverbindungen sind Aminovinyletherverbindungen. Diese können die Vinylethergruppe ein- oder
25 mehrfach aufweisen.

Bei den Vinyletherverbindungen handelt es sich um Verbindungen, die neben mindestens einer stickstoffbasischen Gruppe mindestens eine Vinylethergruppe im Molekül aufweisen. Dazu zählen im allgemeinen Vinylether von primären, sekundären und tertiären Alkanolaminen, von Cycloalkanolaminen, von Arylalkanolaminen und
30 offenkettigen und cyclischen Amiden. Besonders bevorzugt werden Aminopropylvinylether, Ethylenharnstoffmonovinylether und ganz besonders bevorzugt

Diethanolamindivinylether eingesetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können die Vinylverbindungen in Form von Monomeren, Oligomeren, Polymeren oder Gemischen davon hergestellt werden.
5 Dadurch ist es möglich, je nach Einsatzgebiet geeignete Vinylverbindungen bereitzustellen.

Bevorzugt werden die Aminovinylverbindungen mit Stoffen umgesetzt, die funktionelle Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Isocyanatgruppen, Carboxylgruppen,
10 Carbonylgruppen, Halogenen und Gruppen, die mit den Aminogruppen eine Michaelreaktion eingehen können, enthalten.

Diese Stoffe können monomer oder polymer vorliegen, und die funktionellen Gruppen können ein- oder mehrfach vorhanden sein.

15 Bevorzugt eingesetzte Stoffe, die Epoxidgruppen enthalten, sind bekannte und kommerziell zugängliche Epoxidmonomere und Epoxidharze z.B. vom Bis-phenyl-A-Typ (z.B. Araldite, Epikote) und Copolymerisate die Glycidyl (meth)-acrylat-Monomere eingebaut enthalten.

20 Bei der Umsetzung der Aminovinylverbindungen mit den Epoxyverbindungen ist es möglich, zur Einstellung erwünschter Eigenschaften noch weitere Stoffe, wie Carboxylverbindungen, Aminoverbindungen ohne Vinylgruppen, aromatische und/oder aliphatische Hydroxyverbindungen mitreagieren zu lassen. Die Reihenfolge der
25 Umsetzung ist in diesen Fällen offen und in Einzelfällen nach dem Fachmann bekannten Regeln zu entscheiden. So ist es z.B. zweckmäßig, wenn Carboxylverbindungen mitreagieren sollen, die Carboxylverbindung zunächst mit der Epoxyverbindung umzusetzen, um Salzbildungen zwischen Carboxylverbindung und Aminovinylverbindung sowie sauer katalysierte Polymerisationen zu vermeiden.

30 Bevorzugt eingesetzte Stoffe, die Isocyanatgruppen enthalten, sind bekannte und

kommerziell erhältliche polyfunktionelle Isocyanate.

Auch in diesen Fällen können zusätzlich Stoffe zugesetzt werden, die mit den Isocyanaten reaktiv sind. Dabei handelt es sich z.B. um mono- und polyfunktionelle Hydroxyverbindungen und/oder deren Oxalkylierungsprodukte und mono- und polyfunktionelle Aminoverbindungen. Dadurch ist es möglich, die bekannte Polyurethanchemie zu benutzen, um neuartige, hochreaktive Vinylurethanverbindungen zu erhalten.

Bevorzugt eingesetzte Stoffe, die Carboxylgruppen enthalten, sind monofunktionelle und polyfunktionelle monomere und polymere Carbonsäuren oder deren Anhydride. Diese sind z.B. lineare, verzweigte, substituierte und unsubstituierte aromatische und cycloaliphatische Carbonsäuren oder deren Anhydride, verschiedene aus natürlichen Ölen und Fetten stammende Fettsäuren, wie Leinölfettsäure, polymerisierte Leinölfettsäure, Ölsäure und Tallölfettsäure.

Von besonderem technischen Interesse sind von sauren Polyestern abgeleitete Stoffe, die mit Aminovinylverbindungen funktionalisiert werden können. Dadurch können hochreaktive, vinylmodifizierte Stoffe erhalten werden. Der Aufbau von geeigneten Polyestern, ebenso wie die Steuerung der Basiseigenschaften sind dem Fachmann bekannt. Die Aminovinylverbindungen können dabei schon zu Beginn der Polykondensation zu den Polyestern zugesetzt werden. Bevorzugt ist es, zunächst die Polykondensation zu den sauren Polyestern durchzuführen und die Aminovinylverbindungen anschließend mit diesen zur Reaktion zu bringen.

Weiterhin können Polycarbonsäuren, wie (Meth)-acrylatpolymerisate mit Anteilen an polymerisierbaren Carbonsäuren, wie (Meth)-acrylsäure, Maleinsäure und andere eingesetzt werden. So können Polyacrylatbindemittel mit außergewöhnlich hoher UV-Aktivität erhalten werden.

Bei den Reaktionen von Aminovinylverbindungen, insbesondere von Aminovinylethern

mit Stoffen, die Carboxylgruppen enthalten, ist es bevorzugt, die Aminovinyletherverbindung zunächst vorzulegen und anschließend den sauren Carboxylgruppe(n) aufweisenden Stoff in einem stöchiometrischen Überschuß zuzugeben.

5

Unter "Vorlegen" der Aminovinyletherverbindung ist zu verstehen, daß die gesamte, zur Reaktion zu bringende Menge der Aminovinyletherverbindung vor Beginn der Reaktion in eine geeignete Apparatur gegeben (=vorgelegt) wird. Der Carboxylgruppe(n) aufweisende Stoff wird zu der Gesamtmenge
10 Aminovinyletherverbindung nach und nach zugegeben. Durch diese Arbeitsweise und die Zugabe eines stöchiometrischen Unterschusses des Carboxylgruppe(n) aufweisenden Stoffes wird eine sauer katalysierte Polymerisation der Aminovinyletherverbindung vermieden.

15 Die Anbindung der Carboxylgruppen an die Aminovinylverbindungen kann über eine Kondensationsreaktion (Amidgruppen) und/oder ionische Bindung (durch Protonierung) erfolgen.

Bevorzugt eingesetzte Stoffe, die Carbonylgruppen enthalten, leiten sich von
20 polyfunktionellen Ketoverbindungen ab. Dabei handelt es sich z.B. um Copolymerisate aus Kohlenmonoxid und Ethylen oder Acrylatpolymere mit carbonylgruppenhaltigen Comonomeren, wie Diacetonacrylamid. Primäre oder sekundäre Aminovinylverbindungen lassen sich an diese Ketopolymere zu Ketalen addieren.

25 Werden die Aminovinylverbindungen mit Stoffen, die als reaktive Gruppen Halogene enthalten, umgesetzt, so kann die Anbindung der Halogene enthaltenden Stoffe an die Aminovinylverbindungen über eine kovalente und/oder über eine ionische Bindung erfolgen.

30 Die Umsetzung der Aminovinylverbindungen mit Stoffen, die mit diesen reaktiv sind, erfolgt bevorzugt durch Zugabe der Aminovinylverbindung zu den entsprechenden

reaktiven Stoffen oder Stoffgemischen im allgemeinen bei einer Temperatur von 25°C bis 250°C, bevorzugt zwischen 50°C bis 150°C, besonderes bevorzugt von 60°C bis 90°C.

- 5 Nach Zugabe der Aminovinylverbindung wird bei einer Temperatur von im allgemeinen 25°C bis 250°C, bevorzugt 50°C bis 200°C, besonders bevorzugt 80°C bis 100°C, ganz besonders bevorzugt 100°C, im allgemeinen 2 bis 20 Stunden, bevorzugt 4 bis 8 Stunden, besonderes bevorzugt 5 bis 6 Stunden weitergerührt.

- 10 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Verbindungen und von Zubereitungen, die diese enthalten.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Vinylverbindungen, die nach dem beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Aminovinylverbindungen herstellbar sind und Zubereitungen, die mindestens eine dieser Vinylverbindungen enthalten.

- 20 Die die erfindungsgemäßen Vinylgruppen enthaltenden Stoffe sind durch kationische und/oder, falls weitere copolymerisierbare Doppelbindungen vorhanden sind, radikalische Polymerisation unter Zugabe von geeigneten Startern/Initiatoren härtbar. Unter Härtung ist im Sinne dieser Erfindung die Vernetzung der erfindungsgemäßen Vinylgruppen enthaltenden Stoffe zu verstehen.

- 25 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung von Zubereitungen, die neben den erfindungsgemäßen Vinylverbindungen zusätzlich weitere ionisch und/oder radikalisch coreaktive Stoffe ausgewählt aus monomeren, oligomeren und/oder polymeren Epoxy-, Allyl-, (Meth-)acryl - und/oder Vinyletherverbindungen enthalten.

30

Des weiteren ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Vinylverbindungen oder

Zubereitungen zur radikalisch und/oder ionisch initiierten Vernetzung bzw. Härtung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 Eine kationische Polymerisation ist auch in Kombination mit freien Epoxygruppen möglich. Die kationischen Starter können in mehrkomponentigen oder bevorzugt in einkomponentigen Systemen zugegeben werden. Besonders bevorzugt sind einkomponentige Systeme, bei denen die zur Vernetzung benötigten Kationen mit Hilfe der zugemischten Starter durch Wärme und/ oder energiereiche Strahlung, z.B. UV-Licht, freigesetzt werden.

10

Eine radikalische Polymerisation ist mit Stoffen, die copolymerisierbare Doppelbindungen, wie Acryl-, Allyl-, Malein-, Fumar- und/oder Itacongruppen, aufweisen, möglich. Besonders bevorzugt sind ungesättigte Polyesterharze, die auf erfindungsgemäße Weise mit Vinylgruppen funktionalisiert sind. Diese Harze können, je nach Auswahl der Polyesterkomponenten und Einstellung des Kondensationsgrades, sowohl in flüssiger als auch in fester Form vorliegen und stellen hervorragende Bindemittel z.B. für Lacke und Pulverlacke dar.

15

Besonders bevorzugt ist die radikalische Polymerisation der erfindungsgemäßen Vinylverbindungen in Kombination mit radikalisch covernetzbaren Stoffen. Bevorzugt eingesetzte covernetzbare Stoffe sind ungesättigte Polyesterharze, mono- und polyfunktionell acrylisch oder vinylisch ungesättigte Monomere und/oder Polymere, mono- und polyfunktionelle Allylester, Allylether und Vinylester.

20

25 Bevorzugte radikalische Initiatoren sind solche, die für die thermische und/oder UV-Härtung eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren für die thermische Härtung sind Peroxide, Azoverbindungen und C-C-labile Stoffe, z.B. vom Typ der Pinakole. Geeignete Initiatoren für die UV-Härtung sind Fotoinitiatoren vom Norrish I und II-Typ.

30

Des weiteren können auch zweistufig härtende Systeme zur Anwendung kommen, in

denen eine kationische und eine radikalische Härtung kombiniert werden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe sind außerordentlich UV-lichtempfindlich und bei Bestrahlung mit UV-Licht findet keine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche statt. Nach
5 der Härtung zeigen sie eine sehr gute Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, und eine harte, klebfreie Oberflächenschicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Vinylverbindungen, bzw. von Zubereitungen die zumindest eine
10 erfindungsgemäße Vinylverbindung enthalten, in Lacken, Klebemitteln, Druckfarben und UV- oder Tageslicht härtbaren Außenfarben, des weiteren die Verwendung in Beschichtungen, sowie in Vergußmassen, Gieß- und Tränkmitteln für die Elektronik und Elektrotechnik und in faserverstärkten Werkstoffen und Prepregs.

15 Bevorzugt sind dabei 100%-Systeme, die zur Regelung der Viskosität, Reaktivität oder Eigenschaften der gehärteten Stoffe weitere coreaktive Stoffe, wie Reaktivverdünner, z.B. Styrol, Vinyltoluol, Vinylether, Vinylester, Acrylate, Allylether und Allylester, enthalten können.

20 Weiterhin sind auch flächige und/oder geformte Gegenstände, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vinylverbindungen oder Zubereitungen, die mindestens eine der erfindungsgemäßen Vinylverbindungen enthalten, hergestellt sind, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiel 1

Erfindungsgemäßer Stoff auf Basis von Epoxidharzen.

- 5 In einem Rührkolben mit Zulaufgefäß und Heizbad werden 380 g Bisphenol A - Glycidether (Araldit GY 2600) mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190 vorgelegt und unter leichtem Stickstoffstrom auf 90°C erwärmt. In einer Stunde werden dann 314 g Diethanolamindivinylether zugetropft, und es wird 5 Stunden bei 100°C weitergerührt. Nach dem Abkühlen resultiert ein gelbliches, viskoses Harz.

10

Beispiel 2

Vinylverbindung auf Basis eines Polyacrylats.

- 15 Es werden in einem Rührkolben mit Heizbad, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäßen
200 g Butylacetat
50 g Methylmethacrylat
30 g Glycidylmethacrylat
20 g Ethylhexylacrylat
20 1 g Mercaptoethanol (Regler)
2 g tert. Butylperoctoat (Starter)

eingefüllt und unter Rühren auf 115°C geheizt. Anschließend werden folgende Zuläufe in einer Stunde gleichzeitig zugefahren.

25

Zulauf I: eine Mischung aus

- 150 g Methylmethacrylat
90 g Glycidylmethacrylat
60 g Ethylhexylacrylat
30 3 g Mercaptoethanol (Regler)

Zulauf II: eine Mischung aus

6 g tert. Butylperoctoat (Starter)

66 g Butylacetat

Es wird 3 Stunden bei 120°C nachgerührt, dann auf 60°C abgekühlt und anschließend
5 werden

132 g Diethanolamindivinylether

0,8 g tert. Butylkresol

0,8 g Hydrochinonmonomethylether

0,1 g Phenothiazin

10 zugesetzt.

Dann wird 6 Stunden bei 100°C gerührt. Es resultiert eine gelbliche, viskose
Harzlösung.

15 Prüfung der Vinylverbindungen:

A 100 g Laromer PO 33 F (ungesättigtes Acrylharz der BASF)

30 g Harz laut Beispiel 1

3,9 g Benzildimethylketal

20

B 100 g Laromer PO 33 F (ungesättigtes Acrylatharz der BASF)

30 g Harz laut Beispiel 2

3,9 g Benzildimethylketal

25 C Vergleichsbeispiel

100 g Laromer PO 33 F (ungesättigtes Acrylatharz der BASF)

3 g Benzildimethylketal

Die Zubereitung der Prüflacke und die Herstellung von Prüftafeln erfolgte in einem
30 gegen UV-Licht geschützten Labor. Die Bestandteile der Prüflacke wurden in
Glasflaschen mit einem Rührspatel vorgemischt, diese Mischungen in einem

Trockenschrank 1 Stunde bei 50°C gelagert und wieder durchgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur resultierten in allen Fällen klare, viskose Lösungen.

Die Lösungen wurden dann mit einer Rakel mit einer Spalthöhe von 60 mm auf entfettete blanke Stahlbleche aufgezogen. Unter einer UV-Licht-Quecksilberdampfampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 365 nm und einer Energieleistung von 19 mJ/cm² in Ebene der Belichtung wurden dann die Prüftafeln solange bestrahlt, bis die Filme unter einem acetonfeuchten Wattebausch nach 10 min noch ohne Angriff blieben. Wenn eine Oberflächeninhibierung der Filme zu beobachten war, wurde eine vorhandene, unvernetzte, acetonlösliche Schicht zunächst abgewischt und die Quellbarkeit der darunter liegenden Schicht beurteilt. Oberflächeninhibierung bedeutet, daß unter einer klebrigen oder klebfreien Oberflächenschicht, die unvernetzt acetonlöslich bleibt, die Schichten acetonunlöslich vernetzt sind.

Prüfbefunde:

<u>Lack</u>	<u>Befund nach UV-Bestrahlung</u>
A	2 s: acetonbeständig, hart, keine Oberflächeninhibierung
	5 s: acetonbeständig, hart, keine Oberflächeninhibierung
	10 s: acetonbeständig, hart, keine Oberflächeninhibierung
B	2 s: acetonbeständig, hart, keine Oberflächeninhibierung
	5 s: acetonbeständig, hart, keine Oberflächeninhibierung
	10 s: acetonbeständig, hart, keine Oberflächeninhibierung
C	5 s: leicht klebrig, unter ablösbarer Schicht acetonbeständig (Oberflächeninhibierung)
	10 s: klebfrei, weich, unter ablösbarer Schicht acetonbeständig (Oberflächeninhibierung)
	20 s: klebfrei, hart, unter ablösbarer Schicht acetonbeständig (Oberflächeninhibierung)

Diese Beispiele zeigen, daß in den erfindungsgemäßen Beispielen eine außergewöhnlich hohe UV-Lichtempfindlichkeit erreicht und eine Sauerstoffinhibierung der Oberfläche vermieden wird.

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Aminovinylverbindungen unter Erhalt ihrer Vinylgruppen mit Stoffen umgesetzt werden, die mit den Aminovinylverbindungen reaktiv sind.
 - 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung an der oder den Aminogruppen erfolgt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminovinylverbindungen weitere reaktive Gruppen aufweisen und die Umsetzung an der oder
15 den Aminogruppen und/oder den reaktiven Gruppen erfolgt.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminovinylverbindungen Aminovinyletherverbindungen umgesetzt werden.
 - 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminovinyletherverbindungen die Vinylethergruppe ein- oder mehrfach aufweisen.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylverbindungen in Form von Monomeren, Oligomeren, Polymeren oder
25 Gemischen davon hergestellt werden.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminovinylverbindungen mit Stoffen umgesetzt werden, die funktionelle Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Isocyanatgruppen, Carboxylgruppen,
30 Carbonylgruppen, Halogenen und Gruppen, die mit den Aminogruppen eine Michael-Reaktion eingehen können, enthalten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen enthaltenden Stoffe monomer oder polymer sein können und die funktionellen Gruppen einfach oder mehrfach vorhanden sein können.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidgruppen enthaltenden Stoffe Epoxidharze sind oder Copolymere, die Glycidylmethacrylat-Monomere eingebaut enthalten.
- 10
10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anbindung der Carboxylgruppen über eine Kondensationsreaktion und/oder über eine ionische Bindung erfolgt.
- 15
11. Verfahren nach Anspruch 4 bis 8 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion von Aminovinyletherverbindungen mit Stoffen, die zumindest eine Carboxylgruppe aufweisen, die Aminovinyletherverbindung zunächst vorgelegt wird und anschließend der die zumindest eine Carboxylgruppe aufweisende Stoff in einem stöchiometrischen Unterschuß zugegeben wird.
- 20
12. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anbindung der Halogene enthaltenden Stoffe über eine kovalente und/oder über eine ionische Bindung erfolgt.
- 25
13. Vinylverbindungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Zubereitungen, die zumindest eine Vinylverbindung gemäß Anspruch 13 enthalten.
- 30
15. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich weitere ionisch und/oder radikalisch coreaktive Stoffe, ausgewählt aus

monomeren, oligomeren und/oder polymeren Epoxy-, Allyl-,
(Meth)-acryl- und/oder Vinyletherverbindungen enthalten.

- 5 16. Verwendung von Vinylverbindungen nach Anspruch 13 oder Zubereitungen nach Anspruch 14 oder 15 zur radikalisch und/oder ionisch initiierten Härtung.
17. Verwendung von Aminovinylverbindungen zur Herstellung von Vinylverbindungen nach Anspruch 13.
- 10 18. Verwendung von Vinylverbindungen nach Anspruch 13 oder von Zubereitungen nach Anspruch 14 oder 15 in Lacken, Klebemitteln, Druckfarben und UV- oder Tageslicht-härtbaren Außenfarben.
- 15 19. Verwendung von Vinylverbindungen nach Anspruch 13 oder von Zubereitungen nach Anspruch 14 oder 15 in Beschichtungen.
- 20 20. Verwendung von Vinylverbindungen nach Anspruch 13 oder von Zubereitungen nach Anspruch 14 oder 15 in Vergußmassen, Gieß- und Tränkmitteln für die Elektronik und die Elektrotechnik.
21. Verwendung von Vinylverbindungen nach Anspruch 13 oder von Zubereitungen nach einem der Ansprüche 14 oder 15 in faserverstärkten Werkstoffen und Prepregs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 99/05553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G59/14 C08F8/32 C07B43/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 02 071 A (BASF) 13 June 1996 (1996-06-13) the whole document	1-8, 13-20
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 23, 4 June 1990 (1990-06-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 216176r, N. A. NEDOLYA: "Vinyl ethers containing an epoxy group. XIX. Vinyl (2-hydroxy-3-aminopropoxy)alkyl ethers" page 216181; column 2; XP002124139 abstract & ZH. ORG. KHIM., vol. 25, no. 10, 1989, pages 2083-2089, --- -/--	1-8, 13, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1999

Date of mailing of the international search report

10/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05553

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 138 (C-286), 13 June 1985 (1985-06-13) & JP 60 026022 A (SANYO KASEI), 8 February 1985 (1985-02-08) abstract ----	1,16,18, 19
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9048 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1990-359783 XP002124140 & SU 672 859 A (IRKUT. ORGAN. CHEM. IN.), 23 April 1990 (1990-04-23) abstract ----	1
A	EP 0 764 698 A (BASF) 26 March 1997 (1997-03-26) page 5, line 3 - line 33; claims; examples -----	1,16,18, 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT /EP 99/05553

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See the Annex Further Information PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of box I.2

Claims 1-8 and 10-21 relate to a disproportionately large number of possible compounds and methods, whereby only a small proportion thereof are supported by the description according to the terms of Article 6 PCT and/or can be considered disclosed in the patent application according to the terms of Article 5 PCT. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. The search was therefore directed towards parts of the patent claims that seemed to be supported and disclosed according to the above-mentioned terms, i.e. the parts relating to the reaction of epoxy resins or polyacrylate derivatives with amino vinyl compounds, and the uses of the vinyl compounds thus arising (Cp.examples).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19602071 A	13-06-1996	NONE	
JP 60026022 A	08-02-1985	NONE	
SU 672859 A	23-04-1990	NONE	
EP 764698 A	26-03-1997	DE 19535161 A	27-03-1997
		CA 2185719 A	23-03-1997
		JP 9124719 A	13-05-1997
		US 5801213 A	01-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/14 C08F8/32 C07B43/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 02 071 A (BASF) 13. Juni 1996 (1996-06-13) das ganze Dokument ---	1-8, 13-20
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 23, 4. Juni 1990 (1990-06-04) Columbus, Ohio, US; abstract no. 216176r, N. A. NEDOLYA: "Vinyl ethers containing an epoxy group. XIX. Vinyl (2-hydroxy-3-aminopropoxy)alkyl ethers" Seite 216181; Spalte 2; XP002124139 Zusammenfassung & ZH. ORG. KHIM., Bd. 25, Nr. 10, 1989, Seiten 2083-2089, --- -/--	1-8, 13, 17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05553

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 138 (C-286), 13. Juni 1985 (1985-06-13) & JP 60 026022 A (SANYO KASEI), 8. Februar 1985 (1985-02-08) Zusammenfassung ----	1,16,18, 19
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9048 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1990-359783 XP002124140 & SU 672 859 A (IRKUT. ORGAN. CHEM. IN.), 23. April 1990 (1990-04-23) Zusammenfassung ----	1
A	EP 0 764 698 A (BASF) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 5, Zeile 3 - Zeile 33; Ansprüche; Beispiele -----	1,16,18, 19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05553

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. —
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. —
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr. —
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. —

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: —

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-8 und 10-21 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen und Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend Umsetzungen von Epoxidharzen oder von Polyacrylatderivaten mit Aminovinylverbindungen sowie die Verwendungen der entstehenden Vinylverbindungen (vgl. die Beispiele).

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19602071	A	13-06-1996	KEINE	
JP 60026022	A	08-02-1985	KEINE	
SU 672859	A	23-04-1990	KEINE	
EP 764698	A	26-03-1997	DE 19535161 A	27-03-1997
			CA 2185719 A	23-03-1997
			JP 9124719 A	13-05-1997
			US 5801213 A	01-09-1998