

①⑨



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①① **CH 664 060 G A3**⑤① Int. Cl. 4: **C 07 D** 233/72
B 32 B 27/06// **B 32 B 27/16** (C 07 D 233/72,
233:56, 233:60)①② **AUSLEGESCHRIFT** A3

②① Gesuchsnummer: 1271/81

②② Anmeldungsdatum: 22.05.1980

③③ Priorität(en): 25.06.1979 US 051876
25.06.1979 US 051877④② Gesuch
bekanntgemacht: 15.02.1988④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.02.1988⑦① Patentbewerber:
Minnesota Mining and Manufacturing Company,
Saint Paul/MN (US)⑦② Erfinder:
Wendling, Larry A., Saint Paul/MN (US)⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich⑧⑥ Internationale Anmeldung: PCT/US 80/00612
(En)⑧⑦ Internationale Veröffentlichung: WO 81/00011
(En) 08.01.1981

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Vernetzbare, ethylenisch-ungesättigte Gruppen enthaltende heterocyclische Verbindungen.**

⑤⑦ Die Verbindungen weisen an den beiden N-Atomen
von 5,5-Dialkyl-2,4-imidazolidin-1,3-dionen ethyle-
nisch ungesättigte Gruppen auf. Sie sind verwendbar zur
Bildung von Sauerstoff-unempfindlichen, durch Strahlung
härtbaren Zusammensetzungen.

Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

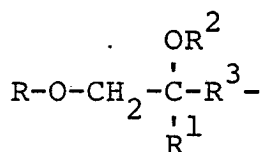
1271/81-4

Catégorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
X	SU, A 477, 164 veröffentlicht 15. Juli 1975 Borisova et al.	1, 3, 12, 14
X	Journal of Applied Polymer Science, Vol. 15, herausgegeben April, 1971 (Easton, PA, USA) pp. 937-47, H. Alaminov et al, "Study of oligoester maleinates containing an isocyanuric ring by infrared spectroscopy".	1, 3, 12, 14
X	Industrial & Engineering Chemistry, Product Research Development, Vol. 9, No. 3, herausgege- ben 1970 (Easton, PA, USA), pp. 301-4, H. Alaminov et al, "Allylisocyanurates - radical poly- merization with vinyl monomers".	1, 3, 12, 14
X	Chemical Abstracts, Vol. 77, herausgegeben 10. Juli 1972 (Columbus, Ohio, USA), Abstract No. 6236t, K.H. Alaminov et al, "Thermooxidative decomposition of crosslinked copolymers of methy- methacrylate with allylic isocyanurates", Eur. Polym. J., 1972, 8(3), 361-8.	1, 3, 12, 14
X	Chemical Abstracts, Vol. 77, herausgegeben 30. Oktober 1972 (Columbus, Ohio, USA), Abstract No. 115205c, K. Alaminov et al, "Derivatographic research on three-dimensional copolymers of methyl methacrylate and tris-N,N',N''-(2-hydroxy-3-allyloxypropyl)isocyanurate", Khim. Ind. (Sofia) 1972, 44(3), 102-3 (Bulg.).	1, 3, 12, 14
A	US, A 3,808,226, veröffentlicht 30. April 1974 Habermeier et al.	1, 3-11
A	US, A 3, 894, 016 veröffentlicht 8. Juli 1975 Habermeier et al.	1, 3
A	US, A 3,847,769 veröffentlicht 12. November 1974 Garratt et al.	1, 3-20
A	US, A 3,852,302 veröffentlicht 3. Dezember 1974 Habermeier et al.	1, 3-11
A	US, A 4,024,146 veröffentlicht 17. Mai 1977 Habermeier et al.	1, 3
A	US, A 3,821,098 veröffentlicht 28. Juni 1974 Garratt et al.	1, 3-20
A	US, A 4,071,477 veröffentlicht 31. Januar 1978 Seltzer et al.	1, 3-11
A	US, A 3,562,275 veröffentlicht 9. Februar 1971 Habermeier et al.	1, 3
A	US, A 4,137,139 veröffentlicht 30. Januar 1979 Seltzer et al.	1, 3-20
A	US, A 4,150,234 veröffentlicht 17. April 1979 Seltzer et al.	1, 3-11
A	US, A 3,914,165 veröffentlicht 21. Oktober 1975 Gaske	12-20
A	US, A 3,968,305 veröffentlicht 6. Juli 1976 Oshima et al.	12-20
A	US, A 4,014,771 veröffentlicht 29. März 1977 Rosenkranz et al.	12-20
A,P	US, A 4,160,176 veröffentlicht 3. Juli 1979 Smith et al.	12-20
Domaines techniques recherchés C07D -- 233/72, 96; 239/22, 55, 62; 251/32 Recherchierte Sachgebiete (INT. CL ³) B32B -- 15/08; 17/10; 27/06, 08, 16.		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examinateur OEB/EPA Prüfer
14. Oktober 1980		

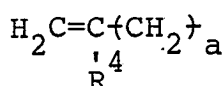
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel I

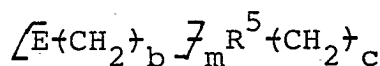
3
worin
A¹ und A² unabhängig voneinander Gruppen sind der allgemeinen Formel



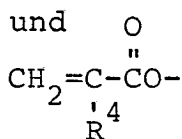
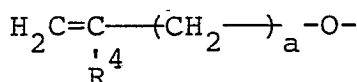
10
worin
R ausgewählt ist aus den Formeln



und



20
worin
E ausgewählt ist aus den Formeln



a und c sind unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 6,

b ist Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6,

R¹ und R⁴ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

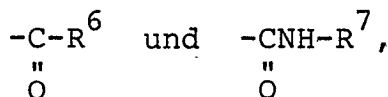
R⁵ ist eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, welche in der Kohlenstoffkette unterbrochen sein kann durch bis zu zwei Reste, ausgewählt aus -O- oder



Resten,

m ist eine ganze Zahl von 1 bis 5,

R² ist ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff,



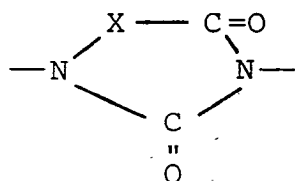
worin

R⁶ eine Alkyl- oder Alkenyl-Gruppe und

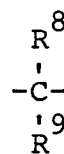
R⁷ eine aliphatische oder aromatische Gruppe ist,

R³ ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und bis zu einem -O- -Rest in der Kohlenstoffkette und

Z ist eine heterocyclische Gruppe der Formel



3
worin
X die Gruppe



10
darstellt,
worin
R⁸ und R⁹ Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R²



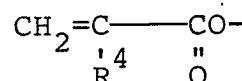
ist,

20
worin

R⁷ ausgewählt ist aus einer Alkylgruppe, Phenylgruppe, Acryloyloxyalkylgruppe und Methacryloyloxyalkylgruppe.

3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² Wasserstoff ist.

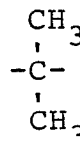
25
4. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass E



30

und m bis 5 ist.

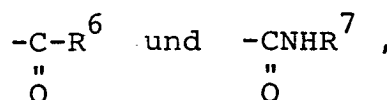
5. Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X



35

ist.

40
6. Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R² ausgewählt ist aus Wasserstoff,



45

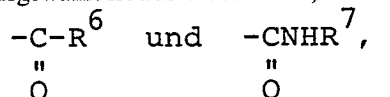
worin

R⁶ ausgewählt ist aus Alkenyl- oder Alkylresten mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und

50
R⁷ ausgewählt ist aus einem Phenylrest oder einem Alkylrest mit bis zu acht Kohlenstoffatomen, einem Acryloyloxyalkylrest oder einem Methacryloyloxyalkylrest.

7. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R² ausgewählt ist aus Wasserstoff,

55



worin

60
R⁶ ausgewählt ist aus Alkenyl- oder Alkylresten mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und

R⁷ ausgewählt ist aus einem Phenylrest oder einem Alkylrest mit bis zu acht Kohlenstoffatomen, einem Acryloyloxyalkylrest oder einem Methacryloyloxyalkylrest.

8. Ein überzogenes Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Substrat wenigstens teilweise ein vernetzter polymerer Überzug anhaftet, wobei wenigstens 15 Gew.-% des polymeren Überzugs von der Verbindung nach Anspruch 1 herkommen.

9. Ein überzogenes Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 15 Gew.-% des polymeren Überzugs von der Verbindung nach Anspruch 2 herkommen.

10. Ein überzogenes Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 15 Gew.-% des polymeren Überzugs von der Verbindung nach Anspruch 3 herkommen.

11. Ein überzogenes Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 15 Gew.-% des polymeren Überzugs von der Verbindung nach Anspruch 4 herkommen.

12. Ein überzogenes Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 15 Gew.-% des polymeren Überzugs von der Verbindung nach Anspruch 5 herkommen.

13. Ein überzogenes Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Substrat ein organisches polymeres Harz ist.

14. Ein überzogenes Substrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Substrat eine lichtbrechende oder reflektierende Oberfläche aufweist.

BESCHREIBUNG

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue, vernetzbare ethylenisch-ungesättigte Gruppen enthaltende heterocyclische Verbindungen.

Stand der Technik

Die Erzeugung einer dreidimensionalen Bindung oder Vernetzung in einer Zusammensetzung oder in einem Überzug zum Reduzieren der Löslichkeit und Verbessern der chemischen Widerstandsfähigkeit eines gehärteten Produktes ist gut bekannt. Dies wird gewöhnlich erzielt durch das Hinzufügen eines vernetzenden Mittels zu einer anderweitig zweidimensional polymerisierbaren Zusammensetzung aus welcher das gehärtete Produkt hergestellt ist. Die Vernetzung ist produziert worden in Produkten aus ethylenisch ungesättigten Zusammensetzungen wie etwa acrylischen Zusammensetzungen (z. B. eine Methyl-methacrylat-Zusammensetzung) durch Inkorporierung von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% einer polyacrylisch substituierten Verbindung als ein vernetzendes Mittel. Es ist gut bekannt, dass solche acrylische Zusammensetzungen allgemein polymerisiert werden müssen in einer inerten Atmosphäre, z. B. eine Stickstoffatmosphäre. Andernfalls wird der in der Luft vorhandene Sauerstoff die Polymerisation der acrylischen Zusammensetzung verzögern oder sogar verhindern, sodass gewünschte Niveaus der Polymerisation nicht erreicht werden können. Im besten Fall kann nur ein klebriges, unvollständig polymerisiertes Harz oder ein schwaches, niedermolekulargewichtiges Polyacrylharz erhalten werden.

Aushärtbare, sauerstoffunempfindliche acrylische Zusammensetzungen sind beschrieben in den US-PS 3 844 916, 3 914 165 und 3 925 349. Diese Referenzen lehren, dass die Sauerstoff-Inhibierung vermieden werden kann durch Inkorporierung eines Michael-Adduktes aus einem Polyacrylat und einem Amin, wenigstens einen Amino-Wasserstoff in den acrylischen Zusammensetzungen habend. Die Verwendung von solch einem Addukt in acrylischen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen erfordert die Verwendung einer relativ hohen Konzentration an Polymerisations-Photoinitiator (3 Gew.-% ist beschrieben in Kolonne 3, Zeilen 50–51 der US-PS 3 925 349). Obwohl solche Zusammensetzungen

verwendbar sind für Überzüge und Tinten, die in der Gegenwart von Sauerstoff gehärtet werden können, sind diese Zusammensetzungen nicht befriedigend für Überzüge, die transparent sind, und wo eine Farbenveränderung unerwünscht ist, weil die Verwendung von grossen Mengen an Photoinitiator zum Gelbwerden des gehärteten Überzuges führt.

Acrylische Zusammensetzungen, enthaltend 0,5 bis 10% Triphenyl-phosphin, welche rasch gehärtet werden können in einer Atmosphäre enthaltend 300 bis 1000 ppm an Sauerstoff, sind offenbart in der US-PS 4 113 893. Weil die Bereitstellung einer Atmosphäre, enthaltend Sauerstoff in jeder Konzentration unterhalb jener, welche in der Luft gefunden wird, die Verwendung einer speziellen Ausrüstung erfordert, ist die Verwendung von Phosphinen zum Erhalten eines raschen Aushärtens ebenfalls unbefriedigend für viele kommerzielle Verfahren.

Die US-PS 3 968 305 beschreibt acrylische Zusammensetzungen enthaltend eine aliphatische Verbindung mit drei oder mehr Methacryloxygruppen, welche polymerisiert werden können zu einem vernetzten beschadigungswiderstandsfähigen Überzug. Die US-PS 4 014 771 lehrt, dass durch die Addition von 1) 30 bis 95% des Adduktes von Methacrylsäure und 2) entweder eines Polyglycidyl-Äthers aus einer aromatischen mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung oder eines Polyglycidyl-Esters aus einer aromatischen oder aliphatischen Polycarboxylsäure zu einer Polymethacryloxy-Verbindung, wie etwa derjenigen, welche in der US-PS 3 968 305 beschrieben ist, eine Zusammensetzung erhalten wird, welche offensichtlich polymerisiert werden kann, ohne die Notwendigkeit des Ausschliessens von Luft während der Polymerisation.

Schützende Überzüge, hergestellt durch Bestrahlung in der Abwesenheit von Luft des Adduktes von Methacrylsäure an N-Glycidylheterocyclische Verbindungen, sind in den US-PS 3 808 226 und 3 847 769 offenbart. Die Polymerisation des Dimethacryl-Esters von N-oxyalkylierten-heterocyclischen Verbindungen ist in den US-PS 3 821 098 und 3 852 302 offenbart.

Die Verbindungen der US-PS 3 808 226 tragen eine Ähnlichkeit in der Struktur mit den Verbindungen der vorliegenden Patentanmeldung. Mit dem Weg der Synthese, welcher für diese Verbindungen gezeigt ist, können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung nicht hergestellt werden noch könnte der Weg der Synthese, welcher in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, die Verbindungen von diesem Patent herstellen.

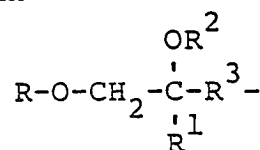
Darstellung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind nun Verbindungen der Formel I



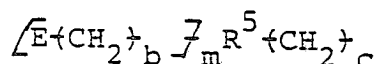
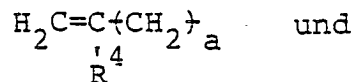
worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander Gruppen sind der allgemeinen Formel



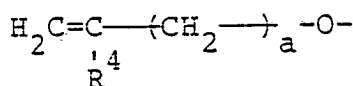
worin

R ausgewählt ist aus den Formeln

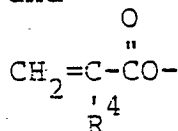


worin

E ausgewählt ist aus den Formeln



und



a und c sind unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 6,

b ist Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6,

R¹ und R⁴ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

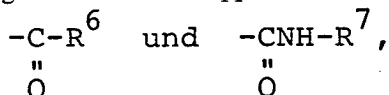
R⁵ ist eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 15, vorzugsweise von bis zu 8, Kohlenstoffatomen, welche in der Kohlenstoffkette unterbrochen sein kann durch bis zu zwei Reste, ausgewählt aus -O- oder



Resten,

m ist eine ganze Zahl von 1 bis 5,

R² ist ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff,



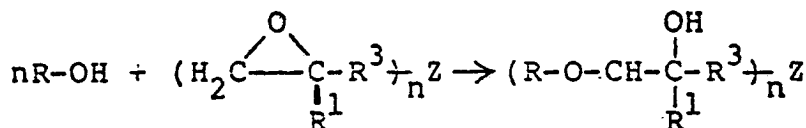
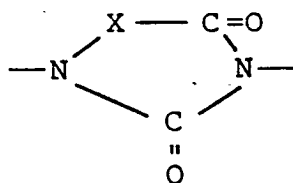
worin

R⁶ eine Alkyl- oder Alkenyl-Gruppe, vorzugsweise mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, und

R⁷ eine aliphatische oder aromatische Gruppe ist, vorzugsweise von bis zu 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl, am bevorzugtesten eine Acryloyloxyalkyl- oder eine Methacryloyloxyalkylgruppe,

R³ ist eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und bis zu einem -O- Rest in der Kohlenstoffkette und

Z ist eine heterocyclische Gruppe der Formel



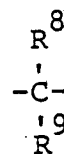
worin R, R¹, R³ und Z so sind, wie sie für die Verbindungen der Formel I definiert worden sind, und n ist 2.

Die Hydroxyverbindung, ROH, ist z. B. das Produkt einer Veresterung von m Hydroxylgruppen eines Polyols mit (m + 1) Hydroxylgruppen mit Acryl- oder Methacrylsäure.

Die Addition der Hydroxyverbindung an die Glycidylgruppen der heterocyclischen Verbindung kann gemacht werden in einem Schritt oder in einer Sequenz von Schritten, wobei zuerst eine und anschließend eine zweite Glycidylgruppe zur Reaktion gebracht werden. Es ist nicht notwendig, dass die gleiche Hydroxyverbindung verwendet wird in jedem der Schritte. Wo zwei verschiedene Hydroxyverbindungen

worin

X die Gruppe

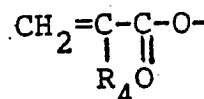


darstellt,

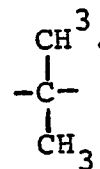
worin

R⁸ und R⁹ Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel I sind jene, worin E



ist, m ist 2 bis 5 und X ist



Diese Verbindungen sind bevorzugt, weil sie nicht nur eine hohe Vernetzungsdichte liefern, resultierend in verbesserter Lösungsmittel- und Abrieb- Widerstandsfähigkeit, sondern auch hervorragende Adhäsion und Flexibilität. Ferner sind diese Verbindungen Wasser/Alkohol-löslich und sind photohärtbar zum Kleben von freien Oberflächen in der Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff.

Zusammensetzungen, insbesondere photohärtbare Zusammensetzungen, welche die Poly(ethylenisch ungesättigten-alkoxyalkyl)-heterocyclischen Verbindungen der vorliegenden Erfindung und einen Polymerisations-Katalysator, welcher freie Radikale abgibt bei der Anwendung von Energie, enthalten, sind mit Energie vernetzbar.

Verbindungen der Erfindung können hergestellt werden durch die Lewis-Säure katalysierte Addition von n Molen eines ethylenisch ungesättigten, primären Alkohols an einen Epoxy-substituierten Heterocyclus in Übereinstimmung mit der Gleichung:

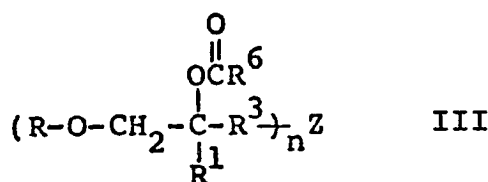
II

ungen verwendet werden, werden unsymmetrische Verbindungen erhalten, d. h. A¹ und A² in Formel I sind verschieden. Gemische von Hydroxylverbindungen können auch verwendet werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass, wenn zwei oder mehr Hydroxylverbindungen verwendet werden in einem Ein-Schritt-Gemisch, das erhaltene Produkt ebenfalls ein Gemisch von (Polyacryloyloxy)-Gruppen enthaltenden heterocyclischen Verbindungen sein wird.

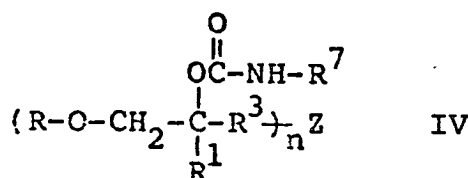
Die Hydroxyverbindung, welche mit der Glycidylgruppe der heterocyclischen Verbindung umgesetzt wird, ist vorzugsweise eine tri- oder höher Acryloyloxy- oder Methacryloyloxy-hydroxy-Verbindung.

Die Polyglycidyl-heterocyclischen Ausgangsprodukte, verwendbar in der Herstellung von jeglichen und allen der Verbindungen der vorliegenden Erfindung, sind offenbart in den US-PS 3 808 226 und 4 071 477. Vorzugsweise wird die Reaktion in Lösung durchgeführt. Jedoch kann sie auch in der Abwesenheit von Lösungsmittel durchgeführt werden. Allgemein kann eine Lösung aus einem Epoxy-substituierten Heterocyclus stufenweise (während einer Zeitspanne im Bereich von wenigen Minuten bis mehreren Stunden) zu einem Gemisch aus 1) einem ethylenisch ungesättigten, primären Alkohol (oder Gemischen von ethylenisch ungesättigten, primären Alkoholen), 2) einem Inhibitor für die thermische Polymerisation, und 3) einer Lewis-Säure gegeben werden, währenddem die Temperatur des Gemisches bei 50 bis 120 °C, vorzugsweise etwa 80 bis 100 °C gehalten wird, bis zum Verschwinden der Epoxygruppe, wie angezeigt durch chemische Titration oder kernmagnetische Resonanz-Spektrometrie-Analyse. Die Erwärmung des Gemisches während 2 bis 40 Stunden genügt gewöhnlich, um die Reaktion abzuschliessen, wonach flüchtige Bestandteile entfernt werden durch Vakuum-Destillation.

Die Reaktionsprodukte der Reaktionsgleichung II können anschliessend acyliert werden durch Reaktion mit einem Acylierungsmittel, vorzugsweise einem Acylhalogenid, einem Acylanhydrid oder einem Isocyanat, welches polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält. Bevorzugte acylierte Verbindungen haben die Formel:



oder



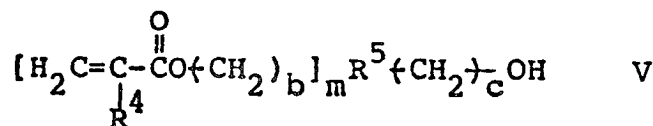
worin

R, R¹, R³, R⁶, R⁷, Z und m sind, wie für Formel I definiert, und n 2 bedeutet.

Beispielhafte Acylierungsmittel umfassen Säurechloride wie etwa Acetyl-chlorid, Propionyl-chlorid, Valeryl-chlorid, Dodecanyl-chlorid, Acryloyl-chlorid, Methacryloyl-chlorid, Crotonoyl-chlorid; und die entsprechenden Carbonsäuren und Anhydride; und organische Isocyanate wie etwa Methyl-isocyanat, Ethyl-isocyanat, n-Butyl-isocyanat, Phenyl-isocyanat, 4-t-Butyl-isocyanat, Acryloyloxyethylisocyanat, Methacryloyloxyethyl-isocyanat, 4-Methacryloyloxybutylisocyanat, 4-Acryloylphenyl-isocyanat und 4-Vinylphenylisocyanat.

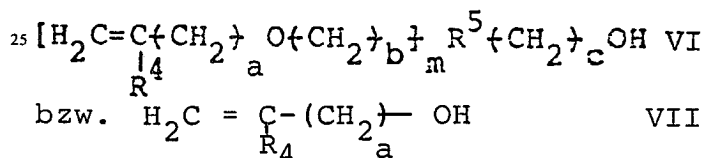
Die bevorzugten Verbindungen der Formel III und IV der Erfindung werden beispielsweise hergestellt durch Addition eines geeigneten Acylierungsmittels an das Reaktionsprodukt gemäss Reaktionsgleichung II, z. B. ein organisches Säureanhydrid oder Halogenid oder ein organisches Isocyanat.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, primäre Alkohole für die Verwendung in der Herstellung der Verbindungen der Erfindung sind die Acrylate mit der Formel:



worin R⁴, R⁵, m und c gleich sind, wie für Verbindungen der Formel I definiert. Mitumfasst unter geeigneten Acrylaten sind die Monoacrylat- und Monomethacrylat-Ester von aliphatischen Diolen, wie etwa Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexamethylenglycol, Diethylenglycol; die Diacrylate und Dimethacrylate von aliphatischen Triolen wie etwa Trimethylolmethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,2,3-Trimethylolpropan; die Triacrylate und Trimethacrylate von aliphatischen Tetrolen wie etwa Pentaerythritol, 1,1,2,2-Tetramethylolethan und 1,1,3,3-Tetramethylolpropan; die Tetraacrylate und Tetramethacrylate von Polyolen wie etwa Dipentaerythritol und 1,1,1,2,2-Pentamethylol-ethan; und die Pentaacrylate und Pentamethacrylate und Polyolen wie etwa Tripentaerythritol und Hexamethylolethan.

Andere geeignete ethylenisch ungesättigte, primäre Alkohole für die Verwendung in der Herstellung der Verbindungen der Erfindung sind die Hydroxyalkene mit der Formel:



worin R⁴, R⁵, m, a, b und c die gleichen sind, wie für Verbindungen der Formel I definiert. Eingeschlossen unter geeigneten Hydroxyalkenen sind Allyl-alkohol, Methallyl-alkohol, Allyloxyethyl-alkohol, 2-Allyloxymethylpropanol (aus Dimethylolpropan), und 2,2-Di(allyloxymethyl)butanol (aus Trimethylolpropan).

Polymerisations-Initiatoren, geeignet für die Verwendung in den vernetzbaren Zusammensetzungen, welche erfindungsgemässe Verbindungen enthalten, sind Verbindungen, welche ein freies Radikal bei der Zugabe von Energie freisetzen oder entwickeln. Solche Initiatoren umfassen beispielsweise Peroxy-, Azo- und Redox-Systeme, wobei jedes davon gut bekannt ist und häufig beschrieben ist im Stand der Polymerisationstechnik, z. B. Kapitel II, Photochemistry, von Calvert und Pitts, John Wiley & Söhne (1966). Mitumfasst unter den freien Radikal-Initiatoren sind die herkömmlichen Wärme-aktivierten Katalysatoren wie etwa organische Peroxide und organische Hydroperoxide; Beispiele sind Benzoyl-peroxid, tertiär-Butyl-perbenzoat, Kumol-hydroperoxid, Azo-bis(isobutyronitril) und ähnliches. Die bevorzugten Katalysatoren sind Photopolymerisations-Initiatoren, welche die Polymerisation vereinfachen, wenn die Zusammensetzung bestrahlt wird. Eingeschlossen unter solchen Initiatoren sind Acyloin und Derivate davon, wie etwa Benzoin, Benzoin-methyl-ether, Benzoin-ethyl-ether, Benzoin-isopropyl-ether, Benzoin-isobutyl-ether und α-Methylbenzoin; Diketone wie etwa Benzil und Diacetyl, etc.; organische Sulfide wie etwa Diphenyl-monosulfid, Diphenyl-disulfid, Decyl-phenyl-sulfid und Tetramethylthiuram-monosulfid; S-Acyl-dithio-carbamate wie etwa S-Benzoyl-N,N-dimethyldithiocarbamate; Phenone wie etwa Acetophenon, α, α, α-Tribromacetophenon, α,α-Diethoxyacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, o-Nitro-α,α,α-tribromacetophenon, Benzophenon und p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon; aromatische Iodonium- und aromatische Sulfoniumsalze; Sulfonylhalogenide wie etwa p-Toluolsulfonylchlorid, 1-Naphthalinsulfonylchlorid, 2-Naphthalinsulfonylchlorid, 1,3-Benzoldisulfonylchlorid, 2,4-Dinitrobenzol-

sulfonyl-bromid und p-Acetamidobenzolsulfonyl-chlorid. Normalerweise wird der Initiator in Mengen verwendet im Bereich von etwa 0,01 bis 5 Gew.-% der totalen polymerisierbaren Zusammensetzung. Wenn die Quantität geringer ist als 0,01 Gew.-% wird die Polymerisationsgeschwindigkeit extrem tief. Wenn der Initiator im Überschuss von 5 Gew.-% verwendet wird, kann kein entsprechend verbesserter Effekt erwartet werden. Demnach ist die Addition von solch grösseren Quantitäten ökonomisch ungerechtfertigt. Vorzugsweise werden etwa 0,25 bis 1,0% des Initiators verwendet in den polymerisierbaren Zusammensetzungen.

Die genannten vernetzbaren Zusammensetzungen werden vorzugsweise verdünnt mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer. Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere umfassen

Methyl-methacrylat, Ethyl-acrylat, 2-Ethylhexyl-acrylat, Cyclohexyl-acrylat, Styrol, 2-Chlorstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, Acrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, t-Butyl-acrylat, Methyl-acrylat, Butylacrylat, 2-(N-Butylcarbamyl)ethyl-methacrylat und 2-(N-Butyl-carbamyl)ethyl-methacrylat und 2-(N-Ethylcarbamyl)-ethyl-methacrylat.

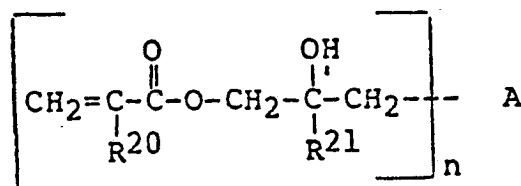
Weitere verdünnende Monomere, welche in die Zusammensetzung inkorporiert werden können, umfassen.

1,4-Butylen-dimethacrylat oder -acrylat, Ethylen-dimethacrylat, Hexandiol -diacrylat oder -dimethacrylat,

Glyceryl-diacrylat oder -methacrylat, Glyceryl-triacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythritol-triacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat oder -tetramethacrylat, Diallylphthalat, Dipentaerythritol-pentaacrylat,

Neopentylglycol-triacrylat und 1,3,5-Tri (2-methacryl-oxyethyl)-s-triazin.

Die genannten Zusammensetzungen können auch Verbindungen enthalten, wie etwa jene, welche in der US-PS 3 808 226 beschrieben sind:



worin

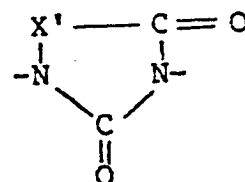
15 R^{20} Wasserstoff oder Methyl ist,

R^{21} ist Wasserstoff oder Methyl,

n ist 2 oder 3, und

A ist wie weiter oben definiert für die Materialien der US-PS 3 821 098, welches

20

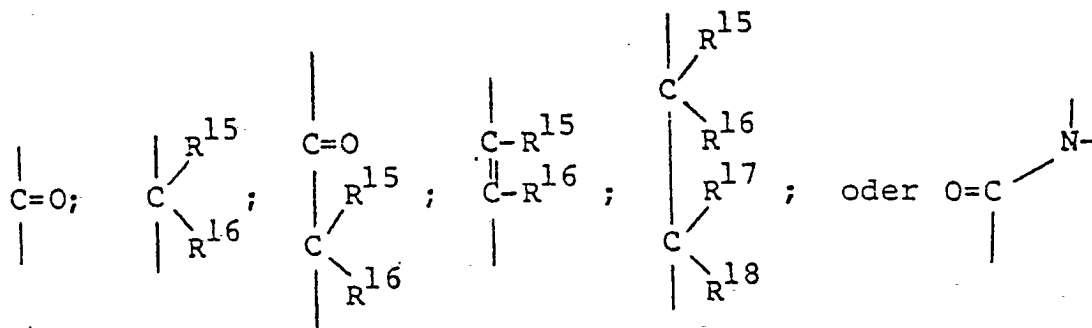


25

ist, worin X' einen divalenten Rest darstellt, welcher nötig ist für die Vollendung eines 5- oder 6-gliedrigen unsubstituier-

30 ten oder substituierten, heterocyclischen Ringes.

Der Rest X' in der N-heterocyclischen Gruppierung der Formel I kann z.B. ein Rest der Formeln



sein, worin R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine Niederalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe, vorzugsweise eine Niederalkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe (vorzugsweise mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen), oder eine unsubstituierte oder substituierte Phenylgruppe darstellen können. Die Valenz des Stickstoffatoms der letzten Gruppe kann abgesättigt sein mit Wasserstoff, aliphatischen oder aromatischen Gruppen R^{19} , vorzugsweise mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen. Die aliphatischen Gruppen können beispielsweise Alkylgruppen sein, und die aromatische Gruppe kann beispielsweise eine Phenylgruppe oder Alkylphenylgruppen sein.

Die genannte vernetzbare Zusammensetzung kann auch ein Viskositäts-Modifizierungsmittel oder Bindemittel enthalten. Allgemein wird bis zu etwa 50 Gew.-% eines verträglichen Polymers verwendet. Vorzugsweise ist das Polymer ein acrylisches Polymer wie etwa Polyacrylsäure, eine Poly(methacrylische Säure) Poly(methyl methacrylat), Poly(vinylchlorid), Poly(vinylacetat), Poly(vinylbutyral) und ähnliches.

Weitere Polymere umfassen beispielsweise Polyether, Polyester, Polylactone, Polyamide, Polyurethane, Cellulose-Derivate, Polysiloxane und ähnliches.

Solche Zusammensetzungen können auch eine Vielzahl von Zusätzen enthalten, welche gemäss ihrem bekannten Zweck verwendet werden, wie etwa Stabilisatoren, Inhibitoren, Aufheller, Flexibilisatoren, Pigmente, Röss, Farbstoffe, verstärkende Füllmaterialien wie etwa fein verteilte Kieselerde, nichtverstärkende Füllmaterialien wie etwa Diatomenerde, Metalloxide, Asbest, Glasfasern, Glasblasen, Talk, etc. Füllmaterialien können allgemein verwendet werden in Anteilen von bis etwa 200 Gew.-% der härtbaren Bestandteile, aber vorzugsweise werden sie bis zu etwa 50 Gew.-% verwendet. Dort, wo die Polymerisationsenergie die Bestrahlung ist, ist es wünschbar, dass die Additiven transparent für die Bestrahlung sind.

Die Zusammensetzungen der genannten Art werden beispielsweise hergestellt durch einfaches Mischen (unter «sicheren Licht» Bedingungen, falls die Zusammensetzung durch sichtbares Licht sensibilisiert werden soll) des Polymerisationskatalysators und Sensibilisators (falls verwendet),

der Poly(ethylenisch-ungesättigten-heterocyclischen Verbindung der Formel I, verdünnenden Monomeren, Bindemittel und Additiven. Inerte Lösungsmittel können verwendet werden, falls erwünscht, wenn dieses Gemisch bewirkt wird. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind Methanol, Ethanol, Aceton, Acetonitril und mitumfasst sind alle Lösungsmittel, welche nicht mit den Bestandteilen des Gemisches reagieren.

Gewebliche Verwendbarkeit

Die vernetzbaren Zusammensetzungen können verwendet werden als Klebstoffe, abdichtende Zusammensetzungen, Füllmassen, Ausgussmassen, Pressmassen, Einbettungszusammensetzungen, Einkapselungszusammensetzungen, Imprägnierungszusammensetzungen und Überzugszusammensetzungen, etc., abhängig von der speziellen Kombination der Komponenten. Dort wo der Polymerisations-Katalysator ein Photoinitiator ist, kann die Zusammensetzung eine Zusammensetzung für die in situ Aushärtung sein wegen dieser Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen sind speziell geeignet für Anwendungen auf dem Gebiet der schützenden Überzüge und der grafischen Künste, wegen ihrer überlegenen Abriebwiderstandsfähigkeit und Adhäsion auf vielen steifen, geschmeidigen und flexiblen Substraten wie etwa Metallen, Kunststoffen, Gummi, Glas, Papier, Holz und Keramik; ihrer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegenüber den meisten Lösungsmitteln und Chemikalien, ihrer hervorragenden Flexibilität und Wetterbeständigkeit; und ihrer Fähigkeit zur Bildung von hochauflösenden Bildern. Zu solchen Verwendungen gehören Wasser oder Wasser/Alkohol entwickelbare widerstandsfähige Stoffe zum Einsatz bei chemischem Mahlen, Gravurbildern, Offsetplatten, Schablonenherstellung, siebloser Lithographie, teilchenförmigen Bindestoffen wie in Microtaganten, Reliefdruckplatten, gedruckten Schaltungen, Elektronenstrahl-aushärtenden Haftmitteln, Bestrahlung und schützenden Überzügen für Glas, Metalloberflächen und ähnliches und abriebwiderstandsfähige Überzüge bei einem weiten Bereich von Materialien wie etwa ophthalmische Linsen, Lichtkontrollierende Filme, und organische polymere Harzoberflächen im allgemeinen. Grundierschichten können verwendet, falls erwünscht, und in einigen Fällen können sie notwendig sein.

Die Überzüge finden eine nützliche Anwendung auf im wesentlichen jedem festen Substrat. Weil die Überzüge durch Bestrahlung gehärtet werden können, können sogar stark Temperatur-empfindliche Substrate überzogen werden. Die Substrate können im wesentlichen in jeder Form sein, wie etwa Blättern, Filmen, Fasern, Geweben und geformte feste Gegenstände. Zu den Substraten, welche mit den genannten Überzügen spezielle Vorteile finden, gehören polymere Harze, einschliesslich der thermoplastischen und duroplastischen Harze (z. B. Polyester, Polyether, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, Polyacrylate, Polyolefine, Polyvinyle, Celluloseester, Epoxy-Harze, Polysiloxane, etc.), keramische Substrate, einschliesslich Glas, geschmolzene keramische Folien, und Fasern, Metalle und metallisierte Oberflächen, natürliche Cellulosematerialien, einschliesslich Holz und Papier, natürliche Harze, einschliesslich Gummi und Gelatin und weitere verschiedene feste Oberflächen. Die Überzüge sind vorzüglich verwendbar auf lichtbrechenden Substraten (z. B. Linsen, Prismen und ähnliches) wie auch als reflektierende Substrate (Strassensignale, Spiegel, etc.). Sie sind ebenfalls verwendbar auf einem metallisierten polymeren Film, welcher transparent ist und als Lichtfilter an Fenstern verwendet wird.

Wo die Überzugszusammensetzungen nicht natürlich klebend sind auf dem speziellen ausgewählten Substrat können Grundierzusammensetzungen, enthaltend einzelne Bestandteile oder Gemische von Materialien, verwendet werden, um die Bindung des Überzuges auf dem Substrat zu verbessern. Strukturierung, chemische oder physikalische Behandlung der Oberfläche kann auch angewandt werden, um die Bindung zu verbessern. Die Überzüge sind allgemein zwischen 0,5 und 500 Mikron dick, vorzugsweise zwischen 1 und 50 Mikron, und am bevorzugtesten zwischen 3 und 25 Mikron.

Speziell nützliche Substrate für die Anwendung der Überzüge können jene sein, welche transparente, schützende Überzüge erfordern. Fertige photographische Abzüge und Filme, Bilder, Durchsichtigkeiten, Autowindschutzscheiben, bemalte Oberflächen, Instantfilme (z. B., ein Film, welcher keine externe Anwendung von entwickelnder Chemie erfordert), photothermographisches und thermographisches Papier und Film, photoleitende Substrate, ophthalmische Linsen, Flüssigkristallanzeigen, kinematographischer Film, Strassen- und Verkehrssignale, reflektierende Oberflächen, retroreflektierende Oberflächen, Verkehrslichter, und viele andere Substrate sind nützlich überzogen entsprechend der Praxis der vorliegenden Erfindung. Diese Überzüge sind speziell geeignet auf optisch funktionierenden Oberflächen oder Elementen, speziell auf polarisierenden Elementen. Diese umfassen sowohl die polymeren Filmtyp-Polarisatoren als auch die Lösungsmittelüberzogenen Typ-Polarisatoren, wie sie in den US-PS 2 400 877; 2 481 830 und 2 544 659 beschrieben sind.

Dort wo der Polymerisationsinitiator ein Photoinitiator ist, kann die Zusammensetzung eine Zusammensetzung für die in situ — Härtung sein wegen ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen sind speziell geeignet für Anwendungen auf dem Gebiet der schützenden Überzüge und der graphischen Künste wegen ihrer hervorragenden Abriebwiderstandsfähigkeit und Adhäsion auf viele steife, geschmeidige und flexible Substrate wie etwa Metalle, Metalloxide, Kunststoffe, Gummi, Glas, Papier, Holz und Keramik; ihrer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegenüber den meisten Lösungsmitteln und Chemikalien; ihrer hervorragenden Flexibilität und Wetterbeständigkeit; und ihrer Fähigkeit zur Bildung von hochauflösenden Bildern.

Die Photopolymerisation der Zusammensetzungen tritt auf beim Aussetzen der Zusammensetzungen an jede Strahlungsquelle, welche aktinische Strahlung emittiert bei einer Wellenlänge innerhalb den ultraviolett und sichtbaren Spektralbereichen. Geeignete Strahlungsquellen können Quecksilber-, Xenon-, Kohlenbogen- und Wolframfilamentlampen, Sonnenlicht, etc. Die Aussetzungen können von weniger als etwa eine Sekunde bis zu 10 Minuten oder mehr sein, abhängig von den Mengen der jeweils zu polymerisierenden Materialien und dem Photopolymerisationskatalysator, welcher verwendet wird, weiter abhängig von der Strahlungsquelle, der Distanz von der Quelle und der Dicke des zu härtenden Überzuges. Die Zusammensetzungen können auch polymerisiert werden durch Aussetzung an eine Elektronenstrahlbestrahlung. Allgemein gesagt, beträgt die notwendige Dosierung von weniger als 1 Megarad bis 100 Megarad oder mehr. Einer der Hauptvorteile bei der Verwendung der Elektronenstrahlhärtung ist jener, dass hochpigmentierte Zusammensetzungen wirksam gehärtet werden können bei einer rascheren Geschwindigkeit als bei reiner Aussetzung an actinische Strahlung.

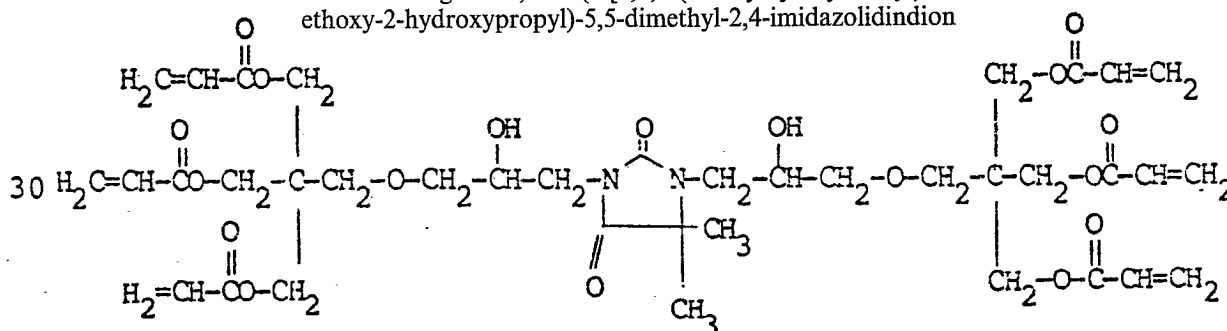
Es ist gefunden worden, dass wenigstens 15 Gew.-% der polymeren Schicht die Verbindungen der vorliegenden Erfin-

ung enthalten sollten, um eine Abriebwiderstandsfähigkeit zu erhalten.

Diese und andere Kennzeichen der vorliegenden Erfindung werden in den folgenden Beispielen gezeigt.

Beispiel 1

Herstellung von 1,3-Bis(3-[2,2,2-(triacryloyloxymethyl)-ethoxy-2-hydroxypropyl]-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion



Verbindung A

Pentaerythritol-triacrylat (44,3 g, 0,1 Mol, Hydroxyl-äquivalent-Gewicht von 443), 0,025 g 4-Methoxyphenol, und 0,4 g Bortrifluorid-etherat wurden in einen 250 ml Dreihals-Rundkolben gegeben, welcher mit einem mechanischen Rührer, einem druckausgleichenden Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem CaSO₄-Trockenrohr versehen war. (Es sei festgehalten, dass das meiste im Handel erhältliche Pentaerythritol-triacrylat kontaminiert ist mit acrylierten Verunreinigungen.) Das Reaktionsgefäß wurde auf 60 °C erwärmt und 13,8 g 1,3-Bis(2,3-epoxypropyl)-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion (0,1 m Epoxid-äquivalenz) in 5 ml Chloroform wurden tropfenweise während 45 Minuten hinzugegeben. Nach der Hinzugabe wurde die Reaktionsgefäß-Temperatur erhöht auf 85 °C und man rührte während 11,5 Stunden. Nach dieser Zeit gab die Titration einer Teilmenge für unreactiertes Epoxid an, dass die Reaktion zu mehr als 99% abgelaufen war. Das Chloroform wurde entfernt mittels Vakuumdestillation unter Zurücklassung einer viskosen Flüssigkeit als Rückstand, welcher hauptsächlich Verbindungen von der Struktur der Verbindung A enthält. Photohärtbare Verunreinigungen, welche mit dem Pentaerythritol-triacrylat eingeführt wurden, können mittels Zerreibung mit Diethylether entfernt werden.

Ein Gemisch der Flüssigkeit und 2 Gew.-% des Photopolymerisationsinitiators 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon wurden auf einen 12 µm dicken Polyesterfilm aufgetragen und getrocknet, um eine 2,5 µm dicke Schicht zu ergeben. Die Schicht wurde anschließend gehärtet in einem UV Processor, Model No. CC 1202 N/A (hergestellt von Radiation Polymer Co.) mit einem Durchlauf von 12 m/Min. (40 Fuss/Min.) unter einer 80 Watt/cm (200 Watt/inch) Quecksilbermitteldruck-Lampe. Die gehärtete Schicht wies 95–100% Kreuz-schraffierte Haftung, 2–7% «Taber-Verschleierung», 13–16% Verschleierung im «Gardner Falling Sand»-Abrieb-Prüfgerät (z. B. geprüft entsprechend der ASTM Norm D1003-64 (Verfahren A)) und eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Abrieb durch Stahlwolle auf. Die Schicht war unbehaftet durch die Behandlung mit Ethanol, Aceton, Ethylacetat, Toluol, Hexan, wässrigem Natriumhydroxid und 10%iger wässriger Chlorwasserstoffsäure.

Beispiele 2–3

Herstellung von 1,3-Bis[3-(2-acryloyloxyethoxy)-2-hydroxy-propyl]-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion
Verbindung B

Destilliertes Hydroxyethyl-acrylat (46,4 g, 0,4 Mol), 0,065 g 4-Methoxyphenol und 1,0 g Bortrifluoridetherat wurden in einen 250 ml Dreihals-Rundkolben gegeben, welcher ausgerüstet war mit einem mechanischen Rührwerk, ei-

nem druckausgleichenden Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem CaSO₄-Trockenrohr. Das Reaktionsgefäß wurde auf 60 °C erwärmt und 55,2 g 1,3-Bis(2,3-epoxypropyl)-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion in 10 ml Chloroform wurden tropfenweise während 30 Minuten hinzugegeben. Die Reaktionsgefäß-Temperatur wurde auf 75 °C erhöht während 11 Stunden. Nach dieser Zeit gab die Titration von zurückgebliebenen Epoxidgruppen an, dass die Reaktion zu 97% abgelaufen war. Die flüchtigen Anteile wurden entfernt mittels Vakuumdestillation, wobei als Rückstand eine Flüssigkeit zurückblieb.

Eine Schicht aus der Verbindung, enthaltend 2% an 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, wurde hergestellt und wie in Beispiel 1 gehärtet. Die gehärtete Schicht hatte eine chemische Widerstandsfähigkeit, ähnlich jener der Schicht aus Beispiel 1.

Das analoge Dimethacryloyl-Derivat (Verbindung C) wurde hergestellt in einer ähnlichen Art unter Verwendung von 2-Hydroxyethyl-methacrylat anstelle von 2-Hydroxyethyl-acrylat. Schichten, hergestellt und gehärtet mit Verbindung C in der gleichen Art wie mit Verbindung B, hatten Charakteristiken ähnlich jenen Schichten, welche aus Verbindung B gebildet worden waren.

Beispiel 4

Herstellung von 1-[3-(2-Acryloyloxyethoxy)-2-hydroxy-propyl]-3[3-(2-acryloyloxyethoxy)-2-[[3-carboxy-acryloyloxy]]propyl]-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion
Verbindung D

Verbindung B (10,0 g, 0,025 Mol aus Beispiel 2) und 2,4 g Maleinsäureanhydrid wurden in einen 100 ml Dreihals-Rundkolben gegeben, welcher mit einem mechanischen Rührwerk, einem Rückflusskühler und einem CaSO₄-Trockenrohr ausgerüstet war. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C während sechs Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit wurde die Reaktion beendet und ergab eine viskose, leicht gelbe Flüssigkeit, ausstellend eine starke, breite Infrarot-Spektralabsorption zentriert bei 3000 cm⁻¹, charakteristisch für Carbonsäuren.

Eine Schicht aus diesem Material, enthaltend 2% an 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, wurde hergestellt wie in Beispiel 1. Diese Schicht wurde gehärtet bis zur Unlöslichkeit mit einer Hanovia 3D960 Quecksilber-Bogenlampe innerhalb 60 Sekunden. Die Probe war 6 cm von der Lichtquelle entfernt.

Beispiele 5–10

Verschiedene Mengen an Verbindungen A und B wurden vermischt mit Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und 2 Gew.-% des Photopolymerisationsinitiators aus Beispiel 1 wurden hinzugegeben. Jedes Gemisch wurde verdünnt mit

einem gleichen Gewicht an Aceton und auf einen 12 µm dicken Polyester-Film aufgetragen und getrocknet. Der getrocknete Überzug war 2,5 µm dick. Es folgte die Aussetzung an Luft in einer Distanz von 6 cm von der Strahlung aus einer 100 Watt Hanovia 3D960-Lampe, und die Zeit wurde gemessen, bei welcher jede Probe unlöslich wurde in Aceton. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Beisp. Nr.	Zusammensetzung Verbindung (%)	TMPTA	Aushärtungszeit (Sek.)
5	keine	100	600
6	A (17)	83	80
7	A (28)	72	60
8	A (50)	50	50
9	A (100)	0	10
10	B (100)	0	30

Mit Bezug auf Tabelle I kann gesehen werden, dass TMPTA 10 Minuten benötigt, um Unlöslichkeit zu erreichen und dass mit der Hinzugabe von 17% der Verbindung A (aus Beispiel 1) die Aushärtungszeit reduziert wird auf 80 Sekunden und dass mit zunehmenden Mengen an A die Zusammensetzung rascher aushärtet, bis bei 100% an A die Zusammensetzung unter den angegebenen Bedingungen in

nur 10 Sekunden aushärtet. Vergleichbare Resultate können mit Verbindung B erhalten werden.

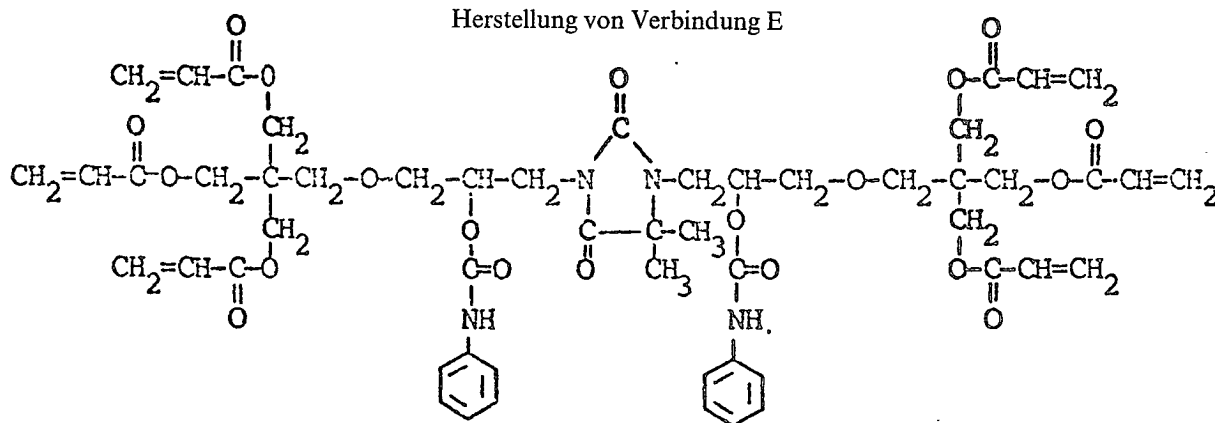
Beispiel 11

Eine Schicht, 2,5 µm in der Dicke, aus Verbindung B, enthaltend 2% an Photopolymerisationskatalysator aus Beispiel 1, auf einem 12 µm dicken Polyesterfilm, wurde hergestellt, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. Eine gemusterte Schablone wurde über die Schicht plaziert und im UV-Prozessor ausgesetzt mit einem Durchlauf von 12 m/Min. und einer 80 Watt/cm-Lampe. Das belichtete Blatt wurde gewaschen mit kaltem Wasser, unter Zurücklassung eines Bildes mit hervorragender Auflösung.

Beispiel 12

Ein Teil Polyacrylsäure, ein Teil Verbindung A aus Beispiel 1, fünf Teile Wasser, fünf Teile Ethanol und 0,02 Teile des Photopolymerisationskatalysators aus Beispiel 1 wurden miteinander vermischt, um eine Lösung zu bilden. Eine 5,0 µm dicke Schicht aus dieser Lösung wurde aufgetragen auf einen 12 µm dicken Polyester, wie in Beispiel 1 beschrieben. Eine gemusterte Schablone wurde über der Schicht angebracht und einer Hanovia 3D690-Quecksilber-Bogenlampe in einer Distanz von 6 cm während zwei Minuten ausgesetzt. Das belichtete Blatt wurde entwickelt mit kaltem Wasser unter Zurücklassung eines Bildes mit hervorragender Auflösung.

Herstellung von Verbindung E

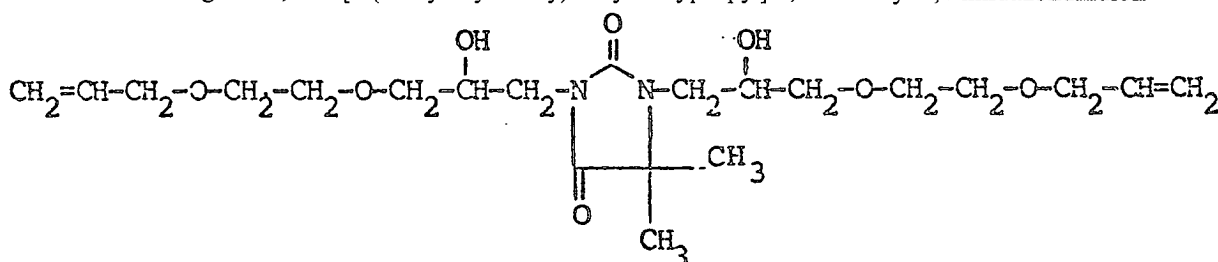


Verbindung A (20,4 g aus Beispiel 1) und 10,6 ml trockenes Tetrahydrofuran wurden in einem 250 ml Dreihals-Rundkolben gelöst, welcher mit einem magnetischen Rührer, einem Rückflusskühler, einem druckausgleichenden Tropftrichter und einem CaSO₄-Trockenrohr ausgerüstet war. 5,7 g Phenylisocyanat wurden tropfenweise während dem Verlauf von 5 Minuten hinzugefügt. Die Reaktion war beendet nach dem Rühren während zwanzig Stunden bei Zimmertemperatur. Die Abwesenheit einer Isocyanat-Infra-

rot-Absorptionsbande zeigte an, dass die Reaktion des Isocyanates quantitativ verlaufen war.

Eine Schicht aus diesem Material, enthaltend 2% des Photopolymerisationskatalysators aus Beispiel 1, wurde hergestellt wie in Beispiel 1. Diese Schicht wurde gehärtet bis zur Unlöslichkeit mit einer Hanovia 3D690-Quecksilber-Bogenlampe innert 15 Sekunden. Die Probe war 6 cm von der Lichtquelle entfernt.

Herstellung von 1,3-Bis[3-(2-allyloxyethoxy)-2-hydroxypropyl]-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion



Verbindung F

2-Allyloxyethanol (20,43 g, 0,1 Mol), 0,03 g 4-Methoxyphenol und 0,30 g Bortrifluorid-etherat wurden in einen

250 ml Dreihals-Rundkolben gegeben, welcher mit einem mechanischen Rührwerk, einem druckausgleichenden Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem CaSO₄-

Trockenrohr ausgerüstet war. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wurde auf 80 °C erwärmt und 13,8 g 1,3-Eis-(2,3-epoxypropyl)-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion in 4,5 g Chloroform wurden tropfenweise während 30 Minuten hinzugegeben. Die Reaktion wurde während 17 Stunden bei 80 °C gehalten. Nach dieser Zeit zeigte die Titration von übriggebliebenen Epoxidgruppen an, dass die Reaktion zu 99% abgelaufen war. Das Chloroform wurde entfernt mittels Vakuumdestillation, zurücklassend als Rückstand eine farblose Flüssigkeit.

Beispiel 15

In einen 250 ml Dreihals-Rundkolben, ausgerüstet mit mechanischem Rührwerk, druckausgleichendem Tropftrichter, Rückflusskühler und Kalziumsulfat-Trockenrohr, wurden 103,0 g Pentaerythritol-triacrylat (Hydroxy-äquivalent-Gewicht von 515), 23,2 g 2-Hydroxyethyl-acrylat (0,2 Mol), 0,08 g 4-Methoxyphenol, und 1,0 g Bortrifluorid-etherat gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde auf 75 °C erwärmt und 55,2 g (0,40 molare Epoxy-äquivalenz) 1,3-Bis(2,3-epoxypropyl)-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion in 20 ml Chloroform wurden tropfenweise während einer Stunde hinzugegeben. Nach der Hinzugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgefäßes auf 88 °C erhöht und man rührte während 18,0 Stunden. Nach dieser Zeit zeigte die Titration einer Teilmenge für unreaktiertes Epoxid an, dass die Reaktion zu mehr als 99% abgelaufen war. Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt mittels Vakuumdestillation unter Zurücklassung einer viskosen Flüssigkeit, welche ein Gemisch von Bis(triacryloyl)-, Bis(monoacryloyl)-, und das unsymmetrische Monoacryloyltriacryloyl-imidazolidindion sowie Verunreinigungen, eingeführt mit den Pentaerythritol-triacrylat, enthielt.

Eine Schicht aus dem Reaktionsprodukt von Beispiel 15, hergestellt, enthaltend 2% Irgacure 651, und gehärtet wie in Beispiel 1 beschrieben, hatte Abrieb- und chemische Widerstandsfähigkeits-Charakteristiken ähnlich jenen der Schicht aus Beispiel 1.

Beispiel 16

Gemische aus Verbindungen A – F und 2 Gew.-% eines geeigneten Photoinitiators wurden auf einen 12 µm dicken Polyester aufgetragen und getrocknet, um eine 2,5 µm dicke Schicht zu ergeben. Für die Verbindungen A – E wurde 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon als Photoinitiator verwendet; für Verbindung F wurde Benzophenon als Photoinitiator verwendet, wie in USP 3 925 349 angegeben. Die Schichten wurden anschließend gehärtet in einem UV Prozessor, Model No. CC 1202 N/A (hergestellt von Radiation Polymer Co.). Eine 80 Watt/cm (200 Watt/inch) Mitteldruckquecksilberbogenlampe wurde verwendet als Bestrahlungsquelle. Ein Film wurde als gehärtet betrachtet, wenn er nach der Behandlung mit Ethanol eine Widerstandsfähigkeit zeigte. Alle Filme wurden gehärtet in einem Durchgang bei einer gegebenen Bandgeschwindigkeit, wenn nichts anderes vermerkt ist.

Die Daten zeigen, dass die Aushärtungsgeschwindigkeiten in der Luft für Verbindungen A – C von dieser Erfindung nur langsamer sind um einen Faktor von 0,45 bis 0,90 als die entsprechenden Aushärtungsgeschwindigkeiten unter einer Stickstoffatmosphäre. Dies ist in markantem Kontrast zu den Aushärtungsgeschwindigkeiten in der Luft der Acrylate D und E, welche langsamer sind als ihre entsprechenden Aushärtungsgeschwindigkeiten unter einer Stickstoffatmosphäre um wenigstens einen Faktor von 0,006.

Beispiel 17

Eine Lösung, enthaltend 2,3 g der Verbindung A aus Beispiel 16, 2,3 g Aceton und 0,033 g Diethoxyacetophenon,

wurde auf ein 12 µm dickes Polyethylen-Blatt aufgetragen mit einer Nr. 14 Meyer-Schiene. Die Schicht wurde getrocknet und in eine Fixierung eines Perkin Elmer Model No. 257 Infrarot-Spectrophotometers gestellt. Die Absorptionen bei 1630 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹, charakteristisch für Acrylat-Ungesättigtheit, wurden aufgezeichnet. Die Fixierung wurde aus dem Spectrophotometer entfernt und durch einen UV Prozessor bewegt, wie in Beispiel 16 beschrieben, mit 15,24 m/Min. Die Fixierung wurde wieder in den Spectrophotometer gestellt und die Absorptionen bei 1630 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹ wurden aufgenommen und mit den anfänglichen Absorptionen verglichen. Dieses Experiment zeigte, dass 70 – 80% der Acrylat-Funktionalität verbraucht wurde unter den Aushärtungsbedingungen. Fünf weitere Durchgänge dieses Filmes mit 15,24 m/Min. durch den UV-Prozessor zeigten keine signifikante Abnahme der Acrylat-Infrarot-Absorptionen.

Das gleiche Experiment wurde wiederholt, ausgenommen, dass der Film gehärtet wurde unter einer Stickstoffatmosphäre. Ein weiteres Mal wurden 70 – 80% der Acrylat-Funktionalität verbraucht in einem Durchgang mit 15,24 m/Min. mit keiner weiteren zu beobachtenden Vernetzung bei zusätzlicher Aushärtungszeit.

Die oben beschriebenen Experimente zeigen an, dass unter diesen Aushärtungsbedingungen kein beobachtbarer Unterschied im Grad der Vernetzung für Verbindung A, Beispiel 1, in der Gegenwart oder Abwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff besteht.

Beispiel 18

Ein Teil Polyacrylsäure, ein Teil Verbindung A aus Beispiel 1, fünf Teile Wasser, fünf Teile Ethanol und 0,02 Teile an 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon wurden miteinander vermischt, um eine Lösung zu bilden. Eine 5,0 µm dicke Schicht aus dieser Lösung wurde aufgetragen auf einen 12 µm dicken Polyester, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. Eine gemusterte Schablone wurde über der Schicht angebracht und einer Hanovia 3D690-Quecksilberbogenlampe in der Luft in einer Distanz von 6 cm während 2 Minuten ausgesetzt. Das belichtete Blatt wurde entwickelt mit kaltem Wasser unter Zurücklassung eines Bildes mit hervorragender Auflösung.

Beispiele 19 – 26

Überzüge, etwa 5 µm dick, wurden hergestellt durch Auftragen, unter Verwendung einer Nr. 20 Meyer-Schiene, auf einen etwa 12 µm dicken Polyethylenfilm, grundiert mit Polyvinyliden-chlorid, von 50% Lösungen in Ethyl-acetat (andere Lösungsmittel wie etwa Ketone und niedrige Alkohole sind gleichfalls geeignet) und Trocknen, von Gemischen aus Verbindung A aus Beispiel 1, 0 bis 100% von Verbindung B aus Beispielen 2 – 3, und Pentaerythritol-triacrylat (PTA) basierend auf dem totalen Gewicht der Verbindungen A, B und PTA. Zu jeder Lösung war als Photoinitiator 1% an Irgacure 651 (ähnliche Resultate wurden erhalten mit, α,α-Diethoxyacetophenon und Benzoin-ethyl-ether) und als Auftragungshilfe 0,01% eines Fluorkohlenwasserstoff- oder Silicon-Oberflächenmittels gegeben worden. Die getrockneten Überzüge wurden anschließend gehärtet mittels einem Durchgang in einem Model 1202 AN (PPG) Ultra-violet Prozessor (hergestellt von Radiation Polymer Company) betrieben mit etwa 12 m/Min. mit einer 80 Watt/cm Mitteldruck-Quecksilberdampflampe, 15 cm von der Oberfläche der Schicht entfernt, ohne Ausschluss von Luft. Von der gehärteten Schicht wurde die Kreuz-schraffierte Haftung, der Taber-Rad-Abrieb, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Stahlwolle und der fallende Sandabrieb geprüft. Die Resultate sind in Tabelle III aufgezeigt.

Tabelle III

Beispiele				kreuzschraffierte Adhäsion	Haftung Taberverschleier.	Abrieb-Widerstandsfähigkeit fallender Sand Verschleierung	
Nr.	%1	%PTA	%2	%	%	%	Stahlwolle
19	75	25	0	100	2-7	13-16	hervorragend
20	67,5	22,5	10	100	2-7	13-16	hervorragend
21	60	20	20	100	2-7	13-16	hervorragend
22	52,5	17,5	30	100	5-9		hervorragend
23	45	15	40	100	5-9		hervorragend
24	37,5	12,5	50	100	5-9		hervorragend
25	30	10	60	100	28-34		schwach
26	0	0	100				

Tabelle III zeigt, dass Überzüge, hergestellt aus Hexa-acryloyloxyhydantoin, Verbindung A, und bis zu mehr als 50% an Diacryloyloxyhydantoin, Verbindung B, hervorragende Widerstandsfähigkeiten gegenüber Abrieb haben, gemessen mit den Taber-, fallenden Sand- und Stahlwolle-Verfahren. Bis zu etwa 30% an Verbindung B ist die Abrieb-

widerstandsfähigkeit ausgezeichnet. Wenn Überzüge hergestellt wurden wie in Beispielen 3-10, aber unter Verwendung von Photoinitiator-Konzentrationen von 0,4 bis 3%, und geprüft wurden, wurde eine ähnliche Abriebwiderstandsfähigkeit und eine kreuz-schraffierte Haftung erhalten.

25

30

35

40

45

50

55

60

65