(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 20 891 T2** 2004.10.21

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 025 184 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 20 891.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/22001**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 953 680.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/21937**
(86) PCT-Anmeldetag: **19.10.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **06.05.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.08.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.10.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C09K 11/06**
C08F 283/00, C08L 51/08, C09D 5/00, C09B 67/00, C08K 5/46

(30) Unionspriorität:
957291 **24.10.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
BARRERA, A., Denise, Saint Paul, US; HARELSTAD, E., Roberta, Saint Paul, US; JOSEPH, D., William, Saint Paul, US; PAVELKA, A., Lee, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **ERHÖHTE FARBSTOFFBESTÄNDIGKEIT DURCH KONTROLLIERTE FARBSTOFFUMGEBUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft interpenetrierende Polymer-Netzwerke und semi-interpenetrierende Polymer-Netzwerke, die einen fluoreszierenden Farbstoff oder nicht fluoreszierenden Farbstoff mit erhöhter Beständigkeit umfassen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Von Gegenständen, die farbgebende Stoffe enthalten, ist bekannt, dass sie ihre Farbe verlieren, wenn sie für längere Zeit Sonnenstrahlung ausgesetzt werden. Im Besonderen werden fluoreszierende farbgebende Stoffe schneller als herkömmliche farbgebende Stoffe abgebaut, häufig werden sie bei täglicher Aussetzung gegenüber Sonnenstrahlung in einigen Tagen oder Monaten farblos. Obgleich sie weniger beständig sind, werden fluoreszierende Farbstoffe gebräuchlich zur erhöhten Sichtbarkeit eines Gegenstandes infolge des optischen Kontrasts zwischen dem gefärbten Gegenstand und dessen Umgebung verwendet. Erhöhte Sichtbarkeit ist besonders zum Beispiel in der Verkehrszeichenindustrie wichtig. Es konnte gezeigt werden, dass fluoreszierende färbige Zeichen die Sicherheit von Kraftfahrern und Fußgängern erhöhen, aber deren Verwendung bleibt infolge ihrer schlechten Farbechtheit und der Notwendigkeit, sie häufig zu ersetzen, um eine wirksame Leistung zu erhalten, begrenzt.

[0003] Versuche, die Farbe fluoreszierender Gegenstände zu erhalten, haben das Beigeben von Ultraviolett-(UV)-Abschirmungsauflagen, welche Strahlung unterhalb 380 nm wirksam filtern, eingeschlossen. Derartige schützende Auflagen fügen Kosten und Komplexität zu sonst wartungsarmen Gegenständen hinzu. Gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren (hindered amine light stabilizers – HALS) sind zu Polycarbonatmatrizes gegeben worden, um die Beständigkeit darin enthaltener fluoreszierender Farbstoffe zu erhöhen.

[0004] Interpenetrierende Polymer-Netzwerke (IPNs), Systeme, die zwei unabhängige vernetzte Polymer-Netzwerke umfassen, sind beschrieben worden. Siehe zum Beispiel Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Bd. 8, John Wiley & Sons, New York (1987) S. 279 und L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley & Sons (1986) S. 46–47. Im Besonderen sind IPNs, die Acrylat- und Urethannetzwerke umfassen, durch sequentielle oder gleichzeitige (aber unabhängige) Polymerisation radikalisch polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere des Acrylat-Typs und Urethanvorstufen (d. h., Polyisocyanat- und Polyhydroxy-Coreaktanten) hergestellt worden. Siehe zum Beispiel U.S.-Patent-Nrn. 4,128,600, 4,342,793, 4,921,759, 4,950,696, 4,985,340, 5,147,900, 5,256,170, 5,326,621, 5,360,462 und 5,376,428.

[0005] Einphasenpolymere, die Pigmente oder Farbstoffe umfassen sind offenbart worden. Siehe zum Beispiel U.S.-Patent-Nrn. 3,253,146, 5,605,761 und 5,672,643.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Kurz dargestellt stellt die vorliegende Erfindung ein interpenetrierendes Polymer-Netzwerk (IPN) oder semi-interpenetrierendes Polymer-Netzwerk (semi-IPN) bereit, umfassend

a) eine erste Phase, die kontinuierlich ist und ein flexibles Polymer umfasst, und

b) eine zweite Phase, die eine dispergierte oder kontinuierliche Phase ist, welche im Hinblick auf Fluoreszenz beständig ist und einen fluoreszierenden Farbstoff sowie ein Polymer umfasst, wobei das Polymer die Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs erhöht.

[0007] Bevorzugt hat das Polymer der ersten Phase eine Tg von höchstens 40°C, bevorzugt höchstens 30°C, um die Flexibilität des IPN oder semi-IPN unter Benutzungsbedingungen zu vermitteln.

[0008] In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Multischichtgefüge bereit, das einen Träger umfasst, der an wenigstens einer seiner Oberflächen eine im Wesentlichen durchsichtige fluoreszierende Schicht aufweist, wobei das Multischichtgefüge ein Straßenmarkierungsstreifen ist.

[0009] In noch einer anderen Ausführungsform betrifft diese Erfindung ein IPN oder semi-IPN, in welchem ein herkömmlicher Farbstoff den vorstehend beschriebenen fluoreszierenden Farbstoff ersetzt.

[0010] In noch einer weiteren Ausführungsform stellt diese Erfindung ein Verfahren zum Erhöhen der Farbbeständigkeit eines fluoreszierenden oder nicht fluoreszierenden Farbstoffs in einem IPN oder semi-IPN bereit,

umfassend die Schritte des:

[0011] Bereitstellens eines IPN oder semi-IPN, umfassend:
eine erste Phase, die eine kontinuierliche Phase ist und ein flexibles Polymer umfasst, und
eine zweite Phase, die eine dispergierte oder kontinuierliche Phase ist, welche im Hinblick auf Farbe beständig ist und einen Farbstoff darin umfasst, wobei das Polymer die Beständigkeit des Farbstoffs erhöht.

[0012] In der vorliegenden Erfindung werden die mechanischen Eigenschaften des IPN oder semi-IPN durch das Polymer der ersten Phase kontrolliert, und die lokale Umgebung der Farbe wird durch die zweite Phase kontrolliert. Dies stellt den Vorteil des Optimierens der mechanischen Eigenschaften, wie Flexibilität, Formanpassungsvermögen, Abriebfestigkeit und Festigkeit, und die Farbstoffumgebung unabhängig voneinander bereit.

[0013] Ein Farbstoff kann kovalent an das Polymer in der zweiten Phase gebunden sein, oder er kann in dem Polymer der zweiten Phase löslich sein. Bevorzugt ist er kovalent an das Polymer der zweiten Phase gebunden.

[0014] In dieser Anmeldung:
bedeutet „Acrylat" Acryl- und Methacrylsäure und Ester davon;
bedeutet „herkömmlicher farbgebender Stoff" farbgebende Stoffe, welche für das bloße Auge keine fluoreszierenden Eigenschaften zeigen;
bedeutet „Farbstoff" einen farbgebenden Stoff, der in der Matrix, in welcher er vorliegt, gelöst werden kann;
bedeutet „flexibel" die Fähigkeit, bei 23°C um einen Profilkörper von 3 mm Durchmesser gebogen zu werden, ohne zu brechen;
bedeutet „fluoreszierender Farbstoff" eine Verbindung, die für das bloße Auge fluoreszierende Eigenschaften zeigt;
bedeutet „im Hinblick auf Fluoreszenz beständig" erhöhte Aufrechterhaltung der Fluoreszenz, bezogen auf ein Einphasensystem unter Einfluss von Verwitterung;
bedeutet „Gruppe" oder „Rest" oder „Verbindung" oder „Ligand" oder „Monomer" oder „Polymer" eine chemische Spezies, die Substitution ermöglicht oder die mit herkömmlichen Substituenten, welche nicht das erwünschte Produkt stören, substituiert sein kann; z. B. können Alkyl, Alkoxy, Aryl, Phenyl, Halogen (F, Cl, Br, I), Cyano, Nitro, usw. Substituenten sein;
bedeutet „gehinderter Amin-Lichtstabilisator" sterisch gehinderte Amine der bevorzugt durch 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidine dargestellten Verbindungsklasse;
bedeutet „interpenetrierendes Polymer-Netzwerk" ein Netzwerk von zwei oder mehr Polymeren (zwei Phasen), das durch unabhängige Polymerisation von zwei oder mehr Monomeren in Gegenwart voneinander gebildet wird, so dass die so erhaltenen unabhängigen vernetzten Polymer-Netzwerke physisch verflochten, aber im Wesentlichen frei von chemischen Bindungen untereinander sind; es wird eine verwickelte Kombination von zwei vernetzten Polymeren, die nicht aneinander gebunden sind, hergestellt;
bedeutet „metallorganische Verbindung" einen chemischen Stoff, in welchem mindestens ein Kohlenstoffatom eines organischen Rests an ein Metallatom gebunden ist (Basic Inorganic Chemistry, F. A. Cotton, G. Wilkinson, Wiley; New York, 1976, S. 497); und Metall bedeutet irgendein Übergangsmetall der 4. bis 10. Gruppe des Periodensystems;
bedeutet „semi-interpenetrierendes Polymer-Netzwerk" ein Polymer-Netzwerk von zwei oder mehr Polymeren, das durch unabhängige Polymerisation von zwei oder mehr Monomeren gebildet wird, so dass die Polymere (zwei Phasen) unabhängig, aber physisch verflochten sind und im Wesentlichen frei von chemischen Bindungen untereinander sind und wobei mindestens ein Polymer vernetzt ist, d. h., wärmehärtend, und mindestens ein Polymer nicht vernetzt ist, d. h., thermoplastisch; es wird eine verwickelte Kombination von zwei nicht aneinander gebundenen Polymeren, von denen eines vernetzt ist, hergestellt; und
bedeutet „Verwitterung", dass ein Gegenstand natürlichen oder künstlichen Umgebungen, welche Wärme, Feuchtigkeit und Strahlung einschließen, ausgesetzt wird.

[0015] Es gibt einen anhaltenden Bedarf für Gegenstände, die erhöhte Fluoreszenz- und Farbbeständigkeit zeigen. Im Besonderen werden fluoreszierende Gegenstände, die ihre Farb- und/oder Fluoreszenzeigenschaften im Freien behalten, ohne z. B. schützende Auflagen zu erfordern, benötigt.

[0016] Der Wunsch nach flexiblen fluoreszierenden Produkten hat zu Arbeiten an Polyvinylchlorid, Olefincopolymeren und Polyurethanen geführt. Unglücklicherweise ist schlechte Farbbeständigkeit die Folge, wenn diese Harze als Wirte für fluoreszierende Farbstoffe eingesetzt werden. Faktoren, die zur Verminderung der Farbe beitragen, schließen Mangel an Farbstofflöslichkeit in der Wirtsmatrix, Farbstoffwanderung und gerin-

gen Schutz, den das Harz gegen Photoabbau bietet, ein.

[0017] Dispergierung der zweiten Phase, bevorzugt einer Acrylatphase, stärker bevorzugt einer aromatischen Acrylatphase, in diesen thermoplastischen Harzen vermindert die vorstehend genannten Nachteile. Bevorzugt stellt sie die kovalente Befestigung des fluoreszierenden Farbstoffs bereit, und verhindert so die materielle Abgabe des Farbstoffs, und stellt für den Farbstoff eine schützende Umgebung gegen Photoabbau bereit.

[0018] IPNs oder semi-IPNs können Polymere einschließen, die als eine erste Phase irgendwelche vernetzten und/oder thermoplastischen Polyurethane, Polyolefine, Copolymere von Olefinen, bevorzugt mit Acrylaten, Blockcopolymere, Polyvinylchlorid, natürliche und künstliche Kautschuke, ebenso wie Silikonkautschuk und Fluorelastomere umfassen kann.

[0019] Die zweite Phase der IPNs und semi-IPNs der Erfindung, welche die Phase ist, die den Farbstoff, bevorzugt einen fluoreszierenden Farbstoff, einschließt, kann eine dispergierte oder eine kontinuierliche Phase sein. Polymere, die die zweite Phase umfassen kann, schließen Acrylate, Epoxide und Cyanatester ein, und umfassen bevorzugt ein Acrylatpolymer mit Aromatengehalt.

[0020] Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Farbbeständigkeit des Farbstoffs verbessert werden kann, während die erwünschten physikalischen Eigenschaften erhalten bleiben. Abhängig von der Anwendung des Produkts können die physikalischen Eigenschaften Flexibilität, Festigkeit, Durchsichtigkeit oder Verformbarkeit einschließen. Das kann durch die Verwendung eines zweiphasigen IPN- oder semi-IPN-Systems erreicht werden, wobei der fluoreszierende Farbstoff bevorzugt mit einer vernetzten dispergierten zweiten Phase in einer kontinuierlichen ersten Phase umgesetzt wird. Daher dominiert die kontinuierliche erste Phase die physikalischen Eigenschaften, und die dispergierte zweite Phase dient zum Verankern des Farbstoffs und verbessert die Photobeständigkeit. Der Vorteil liegt in der unabhängigen Optimierung beider Phasen. Die erste Phase kann bezüglich einer bestimmten physikalischen Eigenschaft ausgewählt werden, während die dispergierte zweite Phase bezüglich der erhöhten Photobeständigkeit des Farbstoffs ausgewählt werden kann. Zum Beispiel haben beschleunigte Alterungsuntersuchungen gezeigt, dass die Photobeständigkeit verbessert wird, wenn die dispergierte zweite Phase aromatische Komponenten umfasst.

[0021] Semi-IPNs und IPNs können durch ein verändertes Extrusionsverfahren hergestellt werden, das über die vorhandene Produktherstellung zugänglich ist. Sie können auf Träger oder auf Gewebe, wie Straßenmarkierungsstreifen, extrudiert werden. Das Härten der dispergierten zweiten Phase kann durch thermisches Härten oder Strahlungshärten nach der gewünschten Verarbeitung geschehen.

[0022] Lösungsmittelfreie Verarbeitung ist ein weiterer Vorteil der IPNs und semi-IPNs der vorliegenden Erfindung. Zum Beispiel wirken Acrylatmonomere bei IPNs, die Urethane und Acrylate umfassen, als reaktive Verdünnungsmittel, so dass keine Lösungsmittel erforderlich sind, um eine zur Beschichtung geeignete Viskosität zu erzielen. Zusätzlich bieten IPNs und semi-IPNs verschiedene Möglichkeiten des Härtens. Im Fall von IPNs können Monomere gleichzeitig polymerisiert werden, oder die Monomere können sequentiell in beliebiger Reihenfolge polymerisiert werden. Ein Vorteil der sequentiellen Polymerisationen ist, dass nachdem eine der Phasen gehärtet ist, die Probe zusätzlicher Verarbeitung unterzogen werden kann, bevor die zweite Phase gehärtet wird. Dieser Ablauf ist typisch für die IPN-Verarbeitung. Zusätzlich können viele Polymerisationen durch verschiedene Verfahren eingeleitet werden, wie thermisches Härten oder Strahlungshärten von Acrylaten. Daher können zahlreiche Verarbeitungsmöglichkeiten für jedes IPN- oder semi-IPN-System bestimmt werden.

[0023] IPNs und semi-IPNs der vorliegenden Erfindung finden Verwendung als Fasern, Gewebe, Planenmarkierungen, Rollschilder, Zylinderhüllen, Kegelummantelungen, Kraftwagenmarkierungen, Nummernschilder, Sicherheitswesten, Straßenmarkierungsfarben und -streifen, reflektierende Folien und andere Gegenstände, in denen flexible Materialien mit Farbstoffbeständigkeit erwünscht sind. Diese Materialien sind bevorzugt fluoreszierend. Die Materialien der vorliegenden Erfindung sind besonders in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen verwendbar, wie in fluoreszierenden Verkehrszeichen, in denen Farbstoffstabilität und -beständigkeit hoch bewertet werden.

[0024] IPNs und semi-IPNs der vorliegenden Erfindung sind gegenüber bekannten Materialien überlegen, weil damit ein flexibler Gegenstand hergestellt wird, der nicht nur einen Mechanismus zur kovalenten Befestigung des Farbstoffs bereitstellt, sondern ebenfalls den Farbstoffabbau verzögert. Bevorzugte IPNs und semi-IPNs sind transparent, damit sie nicht die optischen Eigenschaften des Gegenstandes stören.

Ausführliche Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen

[0025] IPNs und semi-IPNs der vorliegenden Erfindung umfassen eine erste Phase, welche eine kontinuierliche Phase ist und in großem Ausmaß zu den mechanischen Eigenschaften, einschließlich Flexibilität, des fertigen Netzwerks beiträgt. Polymere, die die erste Phase umfassen kann, schließen vernetzte und/oder thermoplastische Polyurethane, Polyolefine, Copolymere von Olefinen, bevorzugt mit Acrylaten, Polyvinylchlorid, Blockcopolymere, natürliche und künstliche Kautschuke, ebenso wie Silikonkautschuk, und Fluorelastomere ein. Bevorzugt ist die erste Phase in einer Gewichtsmenge vorhanden, die größer ist als die der zweiten Phase, d. h., größer als 50 Gew.-% des IPN oder semi-IPN.

[0026] Die zweite Phase der IPNs und semi-IPNs der Erfindung, welches die Phase ist, die den Farbstoff, welcher bevorzugt ein fluoreszierender Farbstoff ist, einschließt, kann eine dispergierte Phase oder eine kontinuierliche Phase sein. Polymere, die die zweite Phase umfassen kann, schließen Acrylate, Epoxide und Cyanatester ein, und umfassen bevorzugt ein Acrylatpolymer mit Aromatengehalt. Bevorzugt ist das Netzwerk der zweiten Phase in einer Gewichtsmenge vorhanden, die kleiner ist als die der ersten Phase, d. h., kleiner als 50 Gew.%. Bevorzugt weist das Polymer einen Aromatengehalt auf und ist vernetzt.

[0027] Bevorzugte IPNs der Erfindung schließen jene ein, bei denen die erste Phase ein Polyurethan ist, das durch eine Kondensationsreaktion zwischen einem Isocyanat und einem Alkohol gebildet wird, und bei denen die zweite Phase ein durch radikalische Kettenpolymerisation von einem oder mehreren Acrylatmonomeren gebildetes Acrylatnetzwerk ist. Die so erhaltenen Netzwerke werden durch dauerhafte Verwicklungen zusammengehalten.

[0028] Bevorzugte semi-IPNs der Erfindung schließen jene ein, bei denen die erste Phase ein im Handel erhältliches thermoplastisches Polyolefincopolymer ist, und bei denen die zweite Phase ein durch radikalische Kettenpolymerisation von einem oder mehreren Acrylatmonomeren gebildetes Acrylatnetzwerk ist.

[0029] Die Morphologie des IPN oder semi-IPN kann zum Beispiel durch das Benutzen von Kompatibilisierungsmitteln, die chemische oder physikalische Wechselwirkungen zwischen den Phasen fördern, kontrolliert werden. Repräsentative Beispiele schließen Hydroxyfunktionelle Acrylate, Diol-funktionelle Acrylate, Amin-funktionelle Acrylate, Hydroxyfunktionelle Epoxide und Blockcopolymere ein, wie auf dem Fachgebiet bekannt ist.

[0030] IPNs und semi-IPNs der vorliegenden Erfindung werden durch auf dem Fachgebiet bekannte Verfahren hergestellt. Siehe zum Beispiel D. Klempner, Herausgeber, „Interpenetrating Polymer Networks ", American Chemical Society, Washington, D.C. (1994).

[0031] Die IPNs der vorliegenden Erfindung können durch gleichzeitiges Härten eines Acrylatmonomer(en)gemisches über radikalische Polymerisation und von Urethanvorstufen, nämlich Polyisocyanaten und polyfunktionellen Alkoholen, über Kondensationspolymerisation hergestellt werden.

[0032] Alle in der vorliegenden Erfindung verwendeten Komponenten sind, wenn nicht anderweitig angegeben, entweder im Handel erhältlich oder können durch auf dem Fachgebiet bekannte Verfahren hergestellt werden.

[0033] Eine große Vielfalt von Acrylatmonomeren und/oder -oligomeren kann zum Herstellen der zweiten Phase des IPN oder semi-IPN der Erfindung verwendet werden, einschließlich Mono-, Di- und Polyacrylaten und -methacrylaten, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Isooctylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Isobornylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, perfluoriertes Octylacrylat, Caprolactonacrylat, Allylacrylat, Glyceroldiacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,8-Hexandioldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat, Glyceroltriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat und -tetramethacrylat, Sorbitolhexaacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]- p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan, Trishydroxyethylisocyanurattrimethacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyalkylenglycolen und Kombinationen davon. Acrylatmonomere mit Aromatengehalt schließen Benzylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Tribromphenoxyethylacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, Bisphenol-Adimethacrylat und (2-Phenylthio)ethylacrylat ein. Bevorzugte Acrylate schließen die vorstehend bezeichneten aromatischen Acrylate ein.

[0034] Bevorzugt wird eine Kombination aus einem monofunktionellen Acrylat oder Methacrylat und einem polyfunktionellen, bevorzugt bifunktionellen, Acrylat oder Methacrylat in den IPNs oder semi-IPNs der Erfindung verwendet. Das (Die) monofunktionelle(n) Acrylat- oder Methacrylatmonomer(e) kann (können) ausgewählt werden aus Isooctylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, perfluoriertem Octylacrylat, Caprolactonacrylat und Kombinationen davon. Das (Die) polyfunktionelle(n) Acrylat- oder Methacrylatmonomer(e) kann (können) ausgewählt werden aus propoxyliertem Neopentylglycoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, ethoxyliertem Bisphenol-A-diacrylat und Kombinationen davon.

[0035] Thermische Initiatoren, die zum Herstellen der in den IPNs oder semi-IPNs eingeschlossenen Acrylate verwendbar sind, umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Azo-, Peroxid-, Persulfat- und Redoxinitiatoren.

[0036] Geeignete Azoinitiatoren schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (VAZO™ 33), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (VAZO™ 50), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (VAZO™ 52), 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (VAZO™ 64), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (VAZO™ 67) und 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril) (VAZO™ 88), die alle von DuPont Chemicals, Wilmington, DE, erhältlich sind, und 2,2'-Azobis(methylisobutyrat) (V-601™), erhältlich von Wako Chemicals, USA Inc., Richmond, VA, ein.

[0037] Geeignete Peroxidinitiatoren schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Laurylperoxid, Decanoylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat; Di(4-tbutylcyclohexyl)peroxydicarbonat (PERKADOX™ 16), erhältlich von Akzo Nobel Chemicals, Inc., Chicago, IL, Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, t-Butylperoxypivalat (Lupersol™ 11), erhältlich von Elf Atochem North America, Philadelphia, PA, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Trigonox™ 21-C50), erhältlich von Akzo Nobel Chemicals, Inc., und Dicumylperoxid ein.

[0038] Geeignete Persulfatinitiatoren schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Ammoniumpersulfat ein.

[0039] Geeignete Redox(Oxidations-Reduktionsinitiatoren schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, Kombinationen der vorstehenden Persulfatinitiatoren mit Reduktionsmitteln, wie Natriummetabisulfit und Natriumbisulfit; Systeme, die auf organischen Peroxiden und tertiären Aminen basieren, wie Benzoylperoxid plus Dimethylanilin; und Systeme, die auf organischen Hydroperoxiden und Übergangsmetallen basieren, wie Cumolhydroperoxid plus Kobaltnaphthenat, ein.

[0040] Andere Initiatoren schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, Pinakole, wie Tetraphenyl-1,2,2,2-ethandiol, ein.

[0041] Bevorzugte thermische Radikalinitiatoren werden ausgewählt aus Azoverbindungen und Peroxiden. Am meisten bevorzugt sind Benzoylperoxid, Lupersol™ 11 und Perkadox™ 16, und Kombinationen davon.

[0042] Der Initiator ist in einer katalytisch wirksamen Menge vorhanden und derartige Mengen liegen typischerweise im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, und bevorzugt im Bereich von etwa 0,025 bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten IPN- oder semi-IPN-Formulierung. Wenn ein Gemisch von Initiatoren verwendet wird, ist die Gesamtmenge des Gemisches der Initiatoren dieselbe, als wenn ein einzelner Initiator verwendet würde.

[0043] Photoinitiatoren, die zum Polymerisieren von Acrylatmonomeren verwendbar sind, schließen Benzoinether, wie Benzoinmethylether oder Benzoinisopropylether; substituierte Benzoinether, wie Anisoinmethylether; substituierte Acetophenone, wie 2,2-Diethoxyacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon; substituierte α-Ketole, wie 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon; aromatische Sulfonylchloride, wie 2-Naphthalensulfonylchlorid; Bisacylphosphinoxide, wie Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid; photoaktive Oxime, wie 1-Phenyl-1,1-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)oxim; und Gemische davon ein. Sie können in Mengen verwendet werden, welche, wenn sie gelöst sind, etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% des Acrylatmonomers, bevorzugt im Bereich von etwa 0,25 bis etwa 2 Gew.-% der gesamten IPN-Formulierungen, bereitstellen. Wenn ein Gemisch von Initiatoren verwendet wird, ist die Gesamtmenge des Gemisches der Initiatoren dieselbe, als wenn ein einzelner Initiator verwendet würde.

[0044] Gegebenenfalls liegt es innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, Photosensibilisatoren oder Photobeschleuniger in den strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen einzuschließen. Die Verwendung von Photosensibilisatoren oder Photobeschleunigern ändert die Wellenlängenempfindlichkeit der als Initiatoren in

dieser Erfindung eingesetzten strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn der Initiator die einfallende Strahlung nicht stark absorbiert. Die Verwendung eines Photosensibilisators oder Photobeschleunigers erhöht die Strahlungsempfindlichkeit und ermöglicht kürzere Belichtungszeiten und/oder die Verwendung weniger leistungsstarker Strahlungsquellen. Jeder Photosensibilisator oder Photobeschleuniger kann verwendbar sein, wenn seine Triplettenergie mindestens 45 kcal pro Mol beträgt. Beispiele derartiger Photosensibilisatoren werden in Tabelle 2–1 des Dokuments, S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., New York, S. 27–35 (1973), gegeben, und schließen Pyren, Fluoranthren, Xanthon, Thioxanthon, Benzophenon, Acetophenon, Benzil, Benzoin und Ether von Benzoin, Chrysen, p-Terphenyl, Acenaphthen, Naphthalen, Phenanthren, Biphenyl, substituierte Derivate der vorstehenden Verbindungen, und dergleichen ein. Falls vorhanden, liegt die Menge des in der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendeten Photosensibilisators oder Photobeschleunigers im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 Teilen, und bevorzugt 0,1 bis 1,0 Teilen, bezogen auf das Gewicht des Photosensibilisators oder Photobeschleunigers je Teil des Initiators.

[0045] Die in der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendbare Polyisocyanatkomponente der Polyurethanvorstufen kann jedes aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanat, oder jede Kombination derartiger Polyisocyanate sein. Besonders geeignete Polyisocyanate entsprechen der Formel

$$Q(NCO)_p \qquad (I)$$

wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist; und Q bedeutet:
einen aliphatischen Kohlenwasserstoffdi-, -tri-, oder -tetrarest, der 2 bis 100 Kohlenstoffatome und Null bis 50 Heteroatome enthält;
einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der 4 bis 100 Kohlenstoffatome und Null bis 50 Heteroatome enthält;
einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder heterocyclischen aromatischen Rest, der 5 bis 15 Kohlenstoffatome und Null bis 10 Heteroatome enthält; oder
einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der 8 bis 100 Kohlenstoffatome und Null bis 50 Heteroatome enthält. Die Heteroatome, die in Q vorhanden sein können, schließen nicht-peroxidischen Sauerstoff, Schwefel, nicht-Amino-Stickstoff, Halogen, Silicium und nicht-Phosphino-Phosphor ein.

[0046] Beispiele der Polyisocyanate sind wie folgt: Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanotomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IDPI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'diphenylmethandiisocyanat (H_{12}MDI), Hexahydro-1,3- und -1,4-phenylendiisocyanat, 1,3-und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, Gemische von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI), Naphthylen-1,5-diisocyanat, einschließlich Gemische dieser Isomere, ebenso wie Oligomere davon, und jede Kombination der vorstehenden Diisocyanate.

[0047] IPNs oder semi-IPNs der Erfindung können ebenfalls durch Verwenden von zum Beispiel Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Britische Patent-Nrn. 874,430 und 848,671); m- und p-Isocyanatophenylsulfonylisocyanaten (U.S.-Patent-Nr. 3,454,606); perchlorierten Arylpolyisocyanaten (U.S.-Patent-Nr. 3,227,138); Polyisocyanaten, die Carbodiimidreste enthalten (U.S.-Patent-Nr. 3,152,162); Norbornandiisocyanaten (U.S.-Patent-Nr. 3,492,330); Polyisocyanaten, die Allophanatreste enthalten (wie DESMODUR XP 7040™, erhältlich von Bayer Chemicals, Pittsburgh, PA); Polyisocyanaten, die Isocyanuratreste enthalten (wie DESMODUR N-3300™, erhältlich von Bayer Chemicals); Polyisocyanaten, die Urethanreste enthalten (U.S.-Patent-Nrn. 3,396,164 und 3,664,457); Polyisocyanaten, die Acrylatharnstoffreste enthalten (Deutsches Patent Nr. 1,230,778); Polyisocyanaten, die Biuretreste enthalten (wie DESMODUR N-100™, erhältlich von Bayer Chemicals); Polyisocyanaten, die durch Telomerisationsreaktionen hergestellt wurden (U.S.-Patent-Nr. 3,654,106); Polyisocyanaten, die Esterreste enthalten (U.S.-Patent-Nr. 3,567,763); Polyisocyanaten, die aus der Reaktion irgendeines der vorstehend genannten Diisocyanate mit Acetalen hergestellt wurden (Deutsches Patent Nr. 1,072,385) und Polyisocyanaten, die polymere Fettsäureester enthalten (U.S. Pat. No. 3,455,883) hergestellt werden.

[0048] Bevorzugte Polyisocyanate zur Verwendung in Folien der Erfindung schließen Desmodur N-100™, Desmodur XP 7040E™, Desmodur N-3300™ und Kombinationen davon ein.

[0049] Geeignete Coreaktanten mit Polyisocyanaten zur Bildung der Polyurethankomponente des IPN oder

semi-IPN sind Verbindungen, die eine oder mehrere reaktive Hydroxylgruppen enthalten, insbesondere Verbindungen, die von etwa 2 bis etwa 50 Hydroxylgruppen enthalten, und vor allem Verbindungen mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von etwa 50 bis etwa 25000, bevorzugt von etwa 700 bis etwa 2000. Zum Beispiel können Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Poly(meth)acrylate, Polyurethane und Polyesteramide, die mindestens 2, im Allgemeinen 3 oder mehr Hydroxylgruppen enthalten, ebenso wie Hydroxylgruppe(n) enthaltende Prepolymere dieser Verbindungen, die mit einer unteräquivalenten Menge an Polyisocyanaten (des zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Typs) umgesetzt wurden, in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0050] Coreaktanten mit Polyisocyanaten können ebenfalls Verbindungen einschließen, die einen oder mehrere Aminreste enthalten, wie zum Beispiel XP-7053™-, XP-7059™- und XP-7068™-Asparaginsäureester (erhältlich von Bayer Corp., Pittsburgh, PA).

[0051] Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, die mindestens zwei Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthalten (Molekulargewicht von etwa 50 bis etwa 400), welche zur Verwendung in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Verbindungen, die bevorzugt Hydroxylgruppen enthalten und im Allgemeinen 2 bis etwa 8, und bevorzugt 2 bis etwa 4 Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthalten. Kombinationen verschiedener Verbindungen, die mindestens zwei Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthalten und ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 50 bis etwa 400 aufweisen, können ebenfalls verwendet werden. Beispiele derartiger Verbindungen schließen Ethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglycol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan (1,4-Cyclohexandimethanol), 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutendiol, Glycerol, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6- und 2,5-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12- und 1,18-Octadecandiol, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Trimethylolpropan, Cyclohexan-1,4-diol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,4-Bis(ω-hydroxyethoxy)benzol, 1,3-Bishydroxyalkylhydantoine, Trishydroxyalkylisocyanurate und Trishydroxyalkyltriazolidan-3,5-dione, Trimethylolethan, Pentaerythritol, Chinitol, Mannitol, Sorbitol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, höhere Polypropylenglycole, höhere Polyethylenglycole, höhere Polybutylenglycole und Kombinationen davon ein.

[0052] Polyole mit höherem Molekulargewicht schließen Polyethylen- und Polypropylenoxidpolymere im Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 20000, wie die Carbowax™ 400-, 600-, 800-, 1000-, 3350-, 8000- und 20000-Reihe von Poly(ethylenoxid)verbindungen (erhältlich von Union Carbide Corp., Danbury, CT), Caprolactonpolyole im Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 5000, wie die Tone™ 200-, 210-, 230-, 240-, 260-, 301-, 305- und 310-Reihe von Polyolen (erhältlich von Union Carbide), Poly(tetramethylenether)glycole im Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 4000, wie die Terathane™ 1000- und 2000-Reihe von Polyolen (erhältlich von DuPont Co., Wilmington, DE), Polybutadienmaterialien mit Hydroxyendung, wie die Poly bd™-Reihe von Polyolen (erhältlich von Elf Atochem, Philadelphia, PA), Polycarbonatdiole, wie KM-10-1667™ und KM-10-1733™ (erhältlich von Stahl USA, Peabody, MA), Polyurethandiole, wie K-flex UD-320-100™ (erhältlich von King Industries, Norwalk, CT), aromatische Polyetherpolyole, wie Synfac 8024™ (erhältlich von Milliken Chemical, Spartanburg, SC), und statistische Copolymere von Poly(tetramethylenoxid)/Polycarbonat, wie die PolyTHF™ CD-Reihe von Polyolen (erhältlich von BASF Corporation, Mount Olive, NJ) ein. Bevorzugte Polyesterpolyole schließen die Desmophen™-Familie (erhältlich von Bayer, Pittsburgh, PA, als Desmophen™ 670-80, 670-100, 800 und 1100) ein. Ein bevorzugtes Acrylpolyol ist Joncryl™ 587 (im Handel erhältlich von S. C. Johnson & Son, Inc., Racine, WI).

[0053] Eine andere Gruppe bevorzugter Polyole besteht aus hydroxyalkylierten Bisphenolderivaten. Bevorzugte Polyole in dieser Gruppe weisen die folgende allgemeine Formel auf:

$\{H\text{-}O\text{-}R^1\text{-}O\text{-}A\text{-}\}_2\text{-}CR^2R^3$

wobei R^1 entweder ein unverzweigter oder verzweigter oder cyclischer Alkylen- (z. B. Methylen, Ethylen, Butylen, Decylen) -rest ist, der aus 1 bis 10 Kohlenstoffatomen besteht, oder ein Aralkylenrest, der aus 7 bis 14 Kohlenstoffatomen besteht (z. B. Benzyliden, 1,2-Diphenylethylen, Phenethylen); R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Alkylrest, Aralkylrest, Cycloalkylrest, Alkarylrest oder ein Arylrest mit 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen (bevorzugt Methyl, Ethyl und Trifluormethyl) und keinem oder 1 bis etwa 10 Heteroatomen sein können, und R^2 und R^3 zusammen einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-, Alkarylen- oder Aralkylenrest, der 2 bis etwa 660 Kohlenstoffatome und kein oder 1 bis etwa 10 Heteroatome wie O und N enthält, umfassen können;

[0054] A kann ein substituierter oder nicht substituierter Arylenrest, bevorzugt mit 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen, am meisten bevorzugt p-Phenylen, o-Phenylen oder Dimethylnaphthalen sein.

[0055] Besonders bevorzugte hydroxyalkylierte Bisphenole schließen 9,9-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)fluoren (d. h., hydroxyethyliertes Bisphenol von Fluorenon), 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)butan (d. h., hydroxyethyliertes Bisphenol von 2-Butanon), 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)hexafluorpropan (d. h., hydroxyethyliertes Bisphenol F), 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)norbornan, 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-5,6-cyclopentanonorbornan und 1,1-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)cyclohexan ein.

[0056] Andere Polyole, die zur Verwendung in der Herstellung der in der Erfindung verwendbaren Polyurethane und Epoxidharze geeignet sind, sind die Hydroxyalkylether, die durch die Addition von gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid, an die vorstehend genannten Polyole erhalten werden.

[0057] Bevorzugte Beispiele derartiger Polyole sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Dibutylenglycol, 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)cyclohexan, 1,4-Bis(2-hydroxyethoxymethyl)cyclohexan, 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 4,4'-Bis(2-hydroxyethoxy)diphenylmethan, -diphenylpropan, -diphenylether, -diphenylsulphon, -diphenylketon und -diphenylcyclohexan.

[0058] Es ist natürlich möglich, Kombinationen der vorstehend genannten Verbindungen zu verwenden, die mindestens zwei Iscocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthalten und ein Molekulargewicht von etwa 50 bis etwa 50000 aufweisen, z. B. Kombinationen von Polyethern und Polyestern.

[0059] Viele andere Verbindungen, die Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome enthalten (z. B. Amine) und Polyisocyanate sind, wie es einem Fachmann offensichtlich wäre, in der vorliegenden Erfindung verwendbar.

[0060] Bevorzugt ist das Hydroxyl-funktionelle Material mindestens ein Diol und ist in einer ausreichenden Menge vorhanden, um ein Verhältnis von Isocyanat zu Polyol in der Zusammensetzung bevorzugt zwischen 1,1 : 1 und 0,9 : 1 bereit zu stellen.

[0061] Katalysatoren zur Polyurethanbildung sind bekannt, typischerweise schließen sie bestimmte tertiäre Amine, Salze schwacher Säuren und bestimmte metallorganische Verbindungen ein. Während jeder der bekannten thermisch aktivierbaren Katalysatoren zum Herstellen der Polyurethankomponente des erfinderischen IPN oder semi-IPN verwendet werden kann, sind die Metallsalze schwacher organischer Säuren bevorzugt. Unter diesen können Dibutylzinndilaurat und Zinnoctoat erwähnt werden. Am meisten bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat aus Gründen hoher katalytischer Aktivität, Verfügbarkeit und niedriger Kosten.

[0062] Thermoplastische homopolymerische Polyolefine, die in der ersten Phase des IPN oder semi-IPN der vorliegenden Erfindungen verwendbar sind, schließen Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten, Poly-1-penten, Poly-1-hexen, Poly-1-octen und verwandte Polyolefine ein. Verwendbare homopolymerische Polyolefines schließen Polyethylen (z. B. Dow LDPE 4012™, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, MI) ein. Ebenfalls sind Copolymere von α-Olefinens, einschließlich Poly(ethylencopropylen) (z. B. SRD7-462™, SRD7-463™ und DS7C50™, die jeweils von Shell Chemicals, Inc., Houston, TX erhältlich sind), Poly(propylen-co-1-buten) (z. B., SRD6-328™, ebenfalls erhältlich von Shell Chemicals), und verwandte Copolymere verwendbar. Verwendbare Copolymere sind Poly(ethylencopropylen). Ebenfalls verwendbar ist die Vestoplast™-Reihe von Polyolefinen, erhältlich von Hüls America Inc., Piscataway, NJ.

[0063] Thermoplastische Copolymere von Olefinen und Acrylaten, die in der ersten Phase des IPN oder semi-IPN der vorliegenden Erfindungen verwendbar sind, schließen Ethylenmethacrylsäurecopolymer (Nucrel™ 699 und Surlyn™ 1706, E. I. DuPont, Wilmington, DE), Ethylenacrylsäurecopolymer (Primacor™ 3440, Dow Chemical Company, Midland, MI), und ein Ethylencopolymer von Methacrylsäure und Isobutylacrylat (E.I. DuPont, Wilmington, DE) ein.

[0064] Thermoplastische Polyurethane sind in der ersten Phase der Erfindung verwendbar und können sowohl aliphatische als auch aromatische Polyurethane mit Polyolen auf Polyester-, Polycarbonat-, Polycaprolacton- oder Polyetherbasis einschließen. Beispiele von aromatischen Polyurethanen auf Polyesterbasis schließen Morthane™ CA9068-201, PS455-100, PS49-202, PS79-200 und CA101-200 ein; Beispiele von aromatischen Polyurethanen auf Polycaprolactonbasis schließen Morthane™ CP91-400, PC86-400 und PC75-400 ein; und Beispiele von aromatischen Polyurethanen auf Polyetherbasis schließen Morthane™ PE90-200, PE88-204, PE889A-0205 und CA888 ein. Beispiele von aliphatischen Polyurethanen auf Polyesterbasis schließen Morthane™ PN3429-219, PN03-214, L424-167 und PN343-200 ein, und Beispiele von aliphatischen Polyurethanen auf Polyetherbasis schließen Morthane™ PE193-100, PE192-100, PE299-100 und

PE399-100 ein. Alle vorstehend genannten Polyurethane sind von Morton International, Inc. (Chicago, IL) erhältlich.

[0065] Blockcopolymere sind eine andere Polymerklasse, die in der ersten Phase der Erfindung verwendbar sind. Blockcopolymere sind durch abwechselnde Blöcke verschiedener Monomerzusammensetzungen entlang der Polymerhauptkette gekennzeichnet. Die abwechselnden Blöcke könnten in einer einfachen Zweiblockform, wobei 2 Polymere verschiedener chemischer Zusammensetzungen an einem Endpunkt verbunden sind, angeordnet sein, oder in einer Dreiblockform, wobei 3 Polymere verschiedener chemischer Zusammensetzungen in einer sequentiellen Form verbunden sein könnten, oder 2 Polymere derselben chemischen Zusammensetzung sind mit den 2 Anschlussenden eines Polymers mit einer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung verbunden. In dieser Form sind Blockcopolymere unendlicher chemischer Blockzusammensetzungen und -sequenzen vorstellbar. Wiederholte Sequenzen von Blöcken entlang der Polymerkette sind ebenfalls vorstellbar. Allport und Janes besprechen zahlreiche chemische Blockcopolymerzusammensetzungen, welche in der vorliegenden Erfindung verwendbar sein können (Block Copolymers, D. C. Allport, W. H. Janes, Wiley, N.Y., 1973). Beispiele von chemischen Blockcopolymerzusammensetzungen, die in der Erfindung verwendbar sind, schließen Vinylblockcopolymere, wie durch Styrol-Isopren-Styrol-Triblockcopolymere oder Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymere (Kraton D™-Reihe von Polymeren, Shell Chemical Co., Naperville, IL), Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol- oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-Triblockcopolymere (Kraton G™-Reihe, Shell Chemical Co., Naperville, IL), Poly(ether-ester)copolymere (Hytrel™-Reihe, DuPont, Wilmington, DE), Poly(esteramid)copolymere (Elvamide™-Reihe, DuPont Co., Wilmington, DE oder Ultramide™-Reihe, BASF, Deutschland) und Poly(etheramid)copolymere (PEBAX™-Reihe, Atochem, Paris, Frankreich) beispielhaft angegeben, ein.

[0066] Thermoplastisches weichgemachtes Polyvinylchlorid ist in der ersten Phase der Erfindung verwendbar. Das in der Erfindung verwendbare flexible Polyvinylchlorid schließt Materialien ein, die von Alpha Gary (Alpha Chemical and Plastics Corporation, Pineville, NC) einschließlich Qualitäten wie 495-85, 2105FR-76, 2222N-78, 30006/E1-74, 3012/1-60, 2214-75 und 500354 erhältlich sind. Anderes im Handel erhältliches flexibles Polyvinylchlorid, das zur Verwendung in der Erfindung geeignet ist, kann von Teknor Apex (Teknor Apex Co., Plastics Div., Pawtucket, RI) einschließlich der Qualitäten Ultra™ 90-U656C-80 und 3500-70NT™ und von Geon Co. (Avon Lake, OH) einschließlich der Qualitäten A-7000, A-5500, A-8500, A5D00 und A-8000, welche unter der Handelsbezeichnung Geon™ bekannt sind, erhalten werden.

[0067] Thermisch härtende Epoxyharze, die in der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen bevorzugt Verbindungen, welche einen oder mehrere 1,2-, 1,3-und 1,4-Cycloether, welche ebenfalls als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bekannt sein können, umfassen. Die 1,2-Cycloether sind bevorzugt. Derartige Verbindungen können gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch, alicyclisch, aromatisch oder heterocyclisch sein, oder sie können Kombinationen davon umfassen. Verbindungen, die mehr als einen Epoxyrest enthalten (d. h., Polyepoxide) sind bevorzugt.

[0068] Aromatische Polyepoxide (d. h., Verbindungen, die mindestens eine aromatische Ringstruktur, z. B. einen Benzolring, und mehr als einen Epoxyrest enthalten), die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen die Polyglycidylether von mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Phenolen, wie Harze vom Bisphenol-A-Typ und deren Derivate, Epoxycresol-Novolac-Harze, Bisphenol-F-Harze und deren Derivate, und Epoxyphenol-Novolac-Harze; und Glycidylester von aromatischen Carbonsäuren, z. B. Phthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester, Trimellithsäureanhydridtriglycidylester und Pyromellithsäuretetraglycidylester, und Gemische davon ein. Bevorzugte aromatische Polyepoxide sind die Polyglycidylether von mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Phenolen, wie die EPON™-Reihe von Diglycidylethern von Bisphenol-A, einschließlich EPON 828 und EPON 1001F, im Handel erhältlich von Shell Chemicals, Inc., Houston, TX.

[0069] Repräsentative aliphatische Cyclopolyepoxide (d. h., cyclische Verbindungen, die einen oder mehrere gesättigte carbocyclische Ringe und mehr als einen Epoxyrest enthalten, ebenfalls als alicyclische Verbindungen bekannt), die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen die im Handel von Union Carbide Corp., Danbury, CT erhältliche "ERL™"-Reihe alicyclischer Epoxide, wie Vinylcyclohexendioxid (ERL-4206), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL-4221), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (ERL-4201), Bis(3,4-epoxy-6-methylcycylohexylmethyl)adipat (ERL-4289), Dipentendioxid (ERL-4269), ebenso wie 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,1"-spiro-3",4"-epoxycyclohexan-1,3-dioxan, 4-(1,2-Epoxyethyl)-1,2-epoxycyclohexan und 2,2-Bis(3,4-epoxycyclohexyl)propan ein. Bevorzugte alicyclische Polyepoxide stammen aus der ERL™-Reihe. Andere im Handel erhältliche cycloaliphatische Epoxide, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen Vinylcyclohexenmonoxid (Union Carbide Corp.), Cyclohexenoxid (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), Vinylcyclohexendioxid (ERL 4206™, Uni-

on Carbide Corp.), und Limonenoxid, Limonendioxid und α-Pinenoxid (diese drei sind von Elf Atochem, Philadelphia, PA, erhältlich) ein.

[0070] Repräsentative aliphatische Polyepoxide (d. h., Verbindungen, die keine carbocyclischen Ringe und mehr als einen Epoxyrest enthalten) schließen 1,4-Bis(2,3-epoxypropoxy)butan, Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Glycerol, Polypropylenglycol, 1,4-Butandiol, und dergleichen, und den Diglycidylester von Linoldimersäure ein.

[0071] Eine breite Vielfalt von Epoxyharzen ist im Handel erhältlich und ist z. B. im Handbook of Epoxy Resins, von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967), Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Zweite Ausgabe, C. May, Hg., Marcell Decker, Inc., New York (1988), und Epoxy Resin Technology, P. F. Bruins, Hg., Interscience Publishers, New York, (1968) verzeichnet oder beschrieben. Jedes der darin beschriebenen Epoxyharze kann zur Herstellung der IPNs und semi-IPNs der Erfindung verwendbar sein.

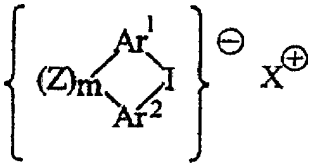
[0072] Polyhydroxyverbindungen (z. B. „Polyole"), wie vorstehend beschrieben, können zur Herstellung der in der Erfindung verwendeten Epoxyharze verwendbar sein.

[0073] Es liegt innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung, als zweifach reaktives Comonomer Verbindungen einzuschließen, die zum Beispiel sowohl Epoxy-Funktionalität als auch mindestens eine andere chemische Funktionalität, wie z. B. Hydroxylgruppe, Acrylat, ethylenisch ungesättigter Zustand, Carbonsäure, Carbonsäureester und dergleichen, aufweisen. Ein Beispiel für ein derartiges Monomer ist Ebecryl™ 3605, im Handel erhältlich von UCB Radczre, Inc., Atlanta, GA, ein Monomer vom Bisphenol-A-Typ, das sowohl Epoxy- als auch Acrylat-Funktionalität aufweist.

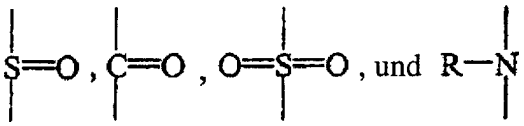
[0074] Epoxy-Härtungsmittel der vorliegenden Erfindung können Photokatalysatoren oder thermische Härtungsmittel sein.

[0075] Katalysatoren der vorliegenden Erfindung (ebenfalls als „Initiatoren" bekannt, die Begriffe werden in der vorliegenden Erfindung austauschbar verwendet) können bevorzugt durch photochemische Vorrichtungen aktiviert werden. Bekannte Photokatalysatoren entsprechen zwei generellen Typen: Oniumsalze und kationische metallorganische Salze, und beide sind in der Erfindung verwendbar.

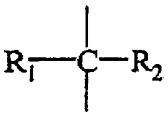
[0076] Oniumsalz-Photoinitiatoren für kationische Polymerisationen schließen Iodonium- und Sulfonium-Komplexsalze ein. Verwendbare aromatische Iodonium-Komplexsalze haben die allgemeine Formel:



wobei
Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden sein können und aromatische Reste mit 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen sind, und ausgewählt sind aus Phenyl-, Thienyl-, Furanyl- und Pyrazolylresten;
Z ausgewählt ist aus Sauerstoff, Schwefel, einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung,



wobei R die Bedeutung Aryl (mit 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl) oder Acyl (mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Acetyl oder Benzoyl) haben kann, und



wobei R_1 und R_2 ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, und Alkenylresten mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen; m Null oder 1 ist; und
X die Formel DQ_n hat, wobei D ein Metall der Gruppen IB bis VIII oder ein Halbmetall der Gruppen IIIA bis VA

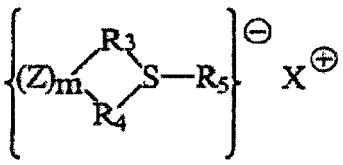
des Periodensystems der Elemente (Version der Chemical Abstracts) ist, Q ein Halogenatom ist und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist. Bevorzugt sind die Metalle Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel, und die Halbmetalle sind bevorzugt Bor, Aluminium, Antimon, Zinn, Arsen oder Phosphor. Bevorzugt ist das Halogen Q Chlor oder Fluor. Beispielhaft für geeignete Anionen sind BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, $FeCl_4^-$, $SnCl_5^-$, AsF_6^-, SbF_5OH^-, $SbCl_6^-$, SbF_5^{2-}, AlF_5^{2-}, $GaCl_4^-$, InF_4^-, TiF_6^{2-}, ZrF_6^-, $CF_3SO_3^-$ und dergleichen. Bevorzugt sind die Anionen BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, SbF_5OH^- und $SbCl_6^-$. Stärker bevorzugt sind die Anionen SbF_6^-, AsF_6^- und SbF_5OH^-.

[0077] Die aromatischen Reste Ar_1 und Ar_2 können gegebenenfalls einen oder mehrere kondensierte Benzolringe (z. B. Naphthyl, Benzothienyl, Dibenzothienyl, Benzofuranyl, Dibenzofuranyl, usw.) umfassen. Die aromatischen Reste können, falls erwünscht, ebenfalls mit einem oder mehreren nicht basischen Resten substituiert sein, mit der Maßgabe, dass diese im Wesentlichen nicht reaktiv gegenüber den Epoxid- und Hydroxyl-Funktionalitäten sind.

[0078] Verwendbare aromatische Iodonium-Komplexsalze sind eingehender in U.S.-Patent-Nr. 4,256,828 beschrieben. Die bevorzugten aromatischen Iodonium-Komplexsalze sind $(Ar)_2IPF_6$ und $(Ar)_2ISbF_6$.

[0079] Die in der Erfindung verwendbaren Iodonium-Komplexsalze sind nur im ultravioletten Bereich des Spektrums lichtempfindlich. Jedoch können sie für den nahen ultravioletten und den sichtbaren Bereich des Spektrums durch Sensibilatoren für bekannte photolytisch zersetzbare organische Halogenverbindungen sensibilisiert werden. Beispielhafte Sensibilatoren schließen aromatische Amine und gefärbte aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe, wie in U.S.Patent-Nr. 4,250,053 beschrieben, ein.

[0080] Zur Verwendung in der Erfindung geeignete aromatische Sulfonium-Komplexsalz-Initiatoren haben die allgemeine Formel



wobei
R_3, R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste aromatisch ist. Diese Reste können ausgewählt werden aus aromatischen Einheiten mit 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen (z. B. substituiertes und nicht substituiertes Phenyl, Thienyl und Furanyl) und Alkylresten mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen. Der Begriff „Alkyl" schließt substituierte Alkylreste (z. B. Substituenten wie Halogen, Hydroxy, Alkoxy und Aryl) ein. Bevorzugt sind R_3, R_4 und R_5 jeweils aromatisch; und
Z, m und X alle, wie vorstehend mit Bezug auf die Iodonium-Komplexsalze, definiert sind.

[0081] Falls R_3, R_4 oder R_5 ein aromatischer Rest ist, kann er gegebenenfalls einen oder mehrere kondensierte Benzolringe (z. B. Naphthyl, Benzothienyl, Dibenzothienyl, Benzofuranyl, Dibenzofuranyl, usw.) aufweisen. Die aromatischen Reste können, falls erwünscht, ebenfalls mit einem oder mehreren nicht basischen Resten substituiert sein, mit der Maßgabe, dass diese im Wesentlichen nicht reaktiv gegenüber den Epoxid- und Hydroxyl-Funktionalitäten sind.

[0082] Triaryl-substituierte Salze wie Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat und p(Phenyl(thiophenyl)diphenylsulfoniumhexafluorantimonat sind die bevorzugten Sulfoniumsalze. Verwendbare Sulfoniumsalze werden eingehender in U.S.-Patent-Nr. 4,256,828 beschrieben.

[0083] Die in der Erfindung verwendbaren aromatischen Sulfonium-Komplexsalze sind nur im ultravioletten Bereich des Spektrums lichtempfindlich. Jedoch können sie für den nahen ultravioletten und den sichtbaren Bereich des Spektrums durch eine ausgewählte Gruppe von Sensibilatoren, wie in U.S.-Patent-Nrn. 4,256,828 und 4,250,053 beschrieben, sensibilisiert werden.

[0084] Geeignete photoaktivierbare metallorganische Komplexsalze, die in der Erfindung verwendbar sind, schließen jene, die in den U.S.-Patent-Nrn. 5,059,701, 5,191,101 und 5,252,694 beschrieben sind, ein. Derartige Salze metallorganischer Kationen haben die allgemeine Formel:

$\{(L^1)(L^2)M^m\}^{+e}X^-$

wobei
M^m ein Metallatom bedeutet, das aus den Elementen der Gruppen IVB, VB, VIB, VIIB und VIIIB des Periodensystems, bevorzugt Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe und Co, ausgewählt ist;
L^1 keinen, einen oder zwei π-Elektronen beitragende Liganden bedeutet, welche die gleichen oder verschiedene Liganden ausgewählt aus substituierten und nicht substituierten acyclischen und cyclischen ungesättigten Verbindungen und Resten, und substituierten und nicht substituierten carbocyclischen aromatischen und heterocyclischen aromatischen Verbindungen, die jeweils fähig sind, zwei bis zwölf π-Elektronen zur Valenzschale des Metallatoms M beizutragen, sein können. Bevorzugt ist L^1 ausgewählt aus substituierten und nicht substituierten η^3-Allyl-, η^5-Cyclopentadienyl-, η^7-Cycloheptatrienylverbindungen und η^6-aromatischen Verbindungen, die ausgewählt sind aus η^6-Benzol and substituierten η^6-Benzolverbindungen (z. B. Xylolen) und Verbindungen mit 2 bis 4 kondensierten Ringen, die jeweils fähig sind, 3 bis 8 n-Elektronen zur Valenzschale des Metallatoms M^m beizutragen;
L^2 keinen oder 1 bis 3 eine gerade Zahl von σ-Elektronen beitragende Liganden bedeutet, welche die gleichen oder verschiedene Liganden ausgewählt aus Kohlenstoffinonoxid, Nitrosonium, Triphenylphosphin, Triphenylstibin und Derivaten von Phosphor, Arsen und Antimon sein können, mit der Maßgabe, dass die durch L^1 und L^2 zu M^m beigetragene gesamte elektronische Ladung zu einer effektiven positiven Restladung e des Komplexes führt; und
e eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, die Restladung des Komplexkations;
X ein Halogen-enthaltendes Komplexanion ist, wie vorstehend beschrieben.

[0085] Beispiele geeigneter Salze von metallorganischen Komplexkationen sind in den vorgenannten Patenten offenbart.

[0086] Gegebenenfalls kann der metallorganische Salzinitiator von einem Beschleuniger, wie einem Oxalatester eines tertiären Alkohols, begleitet werden. Der Beschleuniger umfasst bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 4 Gew.-% des gesamten polymerisierbaren Gemisches (thermoplastische Komponente, duroplastische Komponente und Katalysator(en)), stärker bevorzugt etwa 60% des Gewichts des Metalloceninitiators, wie in U.S.-Patent-Nr. 5,252,694 beschrieben.

[0087] Im Handel erhältliche verwendbare Initiatoren schließen FX-512™, ein aromatisches Sulfonium-Komplexsalz (3M, St. Paul, MN), UVI™-6974, ein aromatisches Sulfonium-Komplexsalz (Union Carbide Corp., Danbury, CT) und IRGACURE™ 261, ein kationisches metallorganisches Komplexsalz (Ciba Geigy Chemicals, Hawthorne, NY) ein.

[0088] In der Erfindung verwendbare Photoinitiatoren können in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5, am meisten bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Harzzusammensetzung, vorhanden sein.

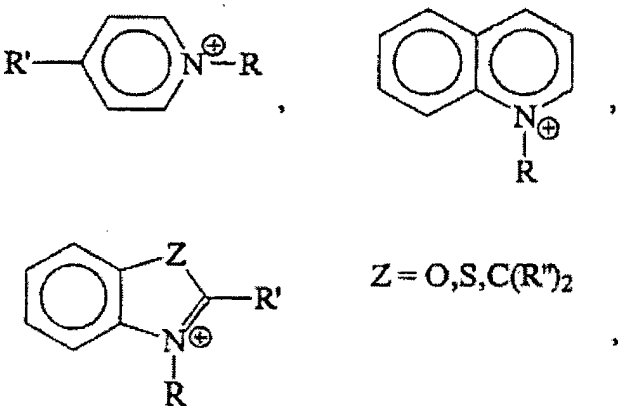
[0089] Bestimmte thermisch aktivierte Härtungsmittel für Epoxy-Harze (z. B. Verbindungen, die Härten und Vernetzen der Epoxide durch Eingehen einer chemischen Reaktion mit denselben beeinflussen) sind in der vorliegenden Erfindung verwendbar. Bevorzugt sind derartige Härtungsmittel bei den Temperaturen thermisch beständig, bei welchen das Vermischen der Komponenten stattfindet.

[0090] Geeignete thermische Härtungsmittel schließen aliphatische und aromatische primäre und sekundäre Amine, z. B. Bis(4-aminophenyl)sulfon, Bis(4-aminophenyl)ether und 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan; aliphatische und aromatische tertiäre Amine, z. B. Dimethylaminopropylamin und Pyridin; Fluorendiamine, wie die in U.S.-Patent-Nr. 4,684,678 beschriebenen; Bortrifluoridkomplexe, wie $BF_3 \cdot Et_2O$ und $BF_3 \cdot H_2NC_2H_4OH$; Imidazole, wie Methylimidazol; Hydrazine, wie Adipohydrazin; und Guanidine, wie Tetramethylguanidin und Dicyandiamid (Cyanoguanidin, ebenfalls gebräuchlich bekannt als DiCy) ein.

[0091] Hochtemperatur-Epoxykatalysatoren sind in der vorliegenden Erfindung besonders verwendbar. Es wurde festgestellt, dass einfache Pyridinium-, Chinolinium-, Indoleninium-, Benzothiazolium-, Alkyl-, Aryl- und Alkylarylammonium- und Phosphoniumsalze besonders wirksame Initiatoren der kationischen Polymerisation von Epoxiden im Bereich von 250 bis 350°C sind. Aufgrund dieser hohen exothermen Temperaturen sind diese Katalysatoren besonders zur Verwendung bei Extrusionstemperaturen von 200°C oder höher geeignet. Die Zusammensetzungen sind im Extruder stabil, d. h., sie härten nicht, und beheben Probleme, die durch Vernetzen während dieses Verarbeitungsschritts bewirkt würden.

[0092] Klassen von als thermische Härtungsmittel verwendbaren Salzen schließen Pyridinium-, Chinolinium-, Benzoxazolium-, Benzothiazolium-, Indolenium-, Ammonium- und Phosphoniumsalze ein. Strukturen von Sal-

zen, die als besonders geeignet als Katalysatoren in der vorliegenden Erfindung festgestellt wurden, schließen ein:



$^{\oplus}$NRR'R"R"', und $^{\oplus}$PRR'R"R"'
wobei R ein Alkylrest oder ein Arylrest ist, R' ein Alkylrest oder ein Acylrest oder ein Arylrest ist, R" ein Alkylrest oder ein Arylrest ist, R"' ein Alkylrest oder ein Arylrest ist. R und R' können zusammen eine Ringstruktur aus 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden. (R, R' und R"' können zusammen eine bicyclische Ringstruktur bilden.) Alkylreste können 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, und Arylreste können aus 1 bis 3 kondensierten Ringen (z. B. Naphthalen) oder verbundenen Ringen (z. B. Biphenyl) mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen bestehen. Jede kationische Ladung muss durch die angemessene Anzahl von Anionen X^- kompensiert werden;
und wobei X^- wie zuvor definiert sein kann, bevorzugt ist X^- BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- oder $CF_3SO_3^-$, und am meisten bevorzugt ist X^- PF_6^-;
wobei jedes R, R', R", R"' unabhängig voneinander ein Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen sein kann, und X wie zuvor definiert ist.

[0093] Thermische Härtungsmittel können in einer Menge vorhanden sein, so dass das Verhältnis von Epoxy-Äquivalenten zu Äquivalenten des thermischen Härtungsmittels im Bereich von 0.9 : 1 bis 2 : 1 liegt.

[0094] Cyanatestermonomere, die in der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen mindestens zwei -OCN-Gruppen und werden angegeben durch die allgemeine Formel

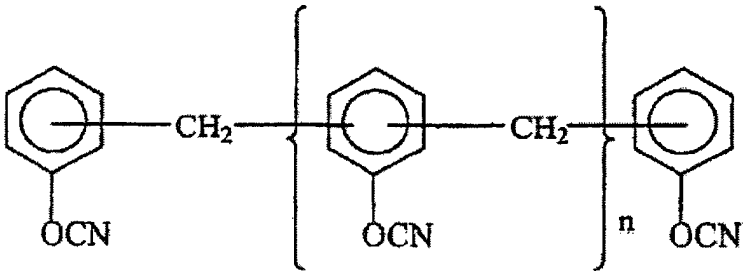
Q(OCN)p (II)

wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 7 ist, und wobei Q einen mono-, di-, tri- oder tetravalenten aromatischen Kohlenwasserstoff umfasst, der 5 bis 30 Kohlenstoffatome und Null bis 5 aliphatische, cyclische aliphatische oder polycyclische aliphatische, mono-, di- oder trivalente Kohlenwasserstoff-Verbindungsreste, enthaltend 7 to 20 Kohlenstoffatome, enthält. Gegebenenfalls kann Q1 bis 10 Heteroatome, ausgewählt aus nicht-peroxidischem Sauerstoff, Schwefel, nicht-Phosphino-Phosphor, nicht-Amino-Stickstoff, Halogen und Silicium, umfassen. Im Allgemeinen kann jede mono-, di- oder polyfunktionelle Phenolverbindung, die mit Cyanogenhalogenid in Gegenwart einer Base zu einer mono-, di- oder polyfunktionellen aromatischen Cyanatesterverbindung umgesetzt wurde, in der vorliegenden Erfindung verwendbar sein.

[0095] In der Ausübung der vorliegenden Erfindung können Monomere der Formel II teilweise cyclotrimerisiert sein, um verwendbare Oligomere herzustellen. Ebenfalls können Cyanatestermonomere und Oligomere davon in Kombination mit anderen Cyanatestermonomeren und/oder -oligomeren verwendet werden. Gegebenenfalls können verwendbare Kombinationen ebenfalls ein oder mehrere monofunktionelle Cyanatestermonomere (d. h., p in Formel II ist eins) umfassen.

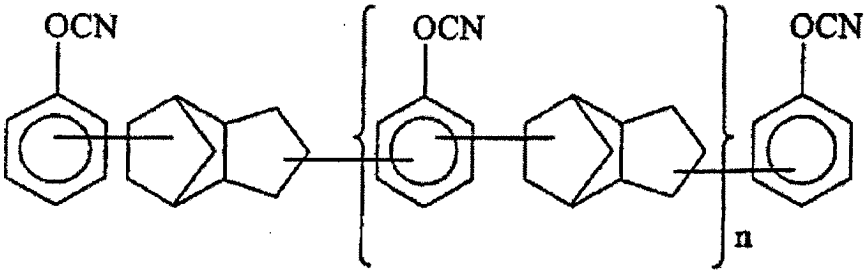
[0096] Beispiele verwendbarer Cyanatestermonomere und -oligomere schließen, ohne darauf begrenzt zu sein: 1,3- und 1,4-Dicyanatobenzol 2-tert-Butyl-1,4-dicyanatobenzol; 2,4-Dimethyl-1,3-dicyanatobenzol; 2,5-Di-tert-butyl-1,4-dicyanatobenzol; Tetramethyl-1,4-dicyanatobenzol; 4-Chlor-1,3-dicyanatobenzol; 1,3,5-Tricyanatobenzol; 2,2'- oder 4,4'-Dicyanatobiphenyl; 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dicyanatobiphenyl; 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,6- oder 2,7-Dicyanatonaphthalen; 1,3,6-Tricyanatonaphthalen; Bis(4-cyanatophenyl)methan; 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan (AroCy™ B-10, im Handel erhältlich von Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY, und Skylex™-Harze, erhältlich von Mitsubishi Gas Chemical Co., Tokyo); teilweise cyclotrimerisierte Oligomere, wie AroCy™ B-30 oder B-50 wobei ungefähr 30 und 50% der Cyanatesterreste von AroCy™ B-10 cyclotrimerisiert wurden; 1,1,1-Tris(4-cyanatophenyl)ethan; 1,1-Bis(4-cyanatophenyl)ethan (AroCy™ L-10);

Bis(3,5-dimethyl-4-cyanatophenyl)methan (AroCy™ M-10); teilweise cyclotrimerisierte Oligomere von M-10, wie AroCy™ M-20, M-30 und M-50; 2,2-Bis(3,5-dichlor-4-cyanatophenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-cyanatophenyl)propan; Bis(4-cyanatophenyl)ether; 4,4'-(1,3-Phenylendiisopropyliden)diphenylcyanat (AroCy™ XU-366); teilweise cyclotrimerisierte Oligomere von XU-366, wie AroCy™ XU-378; Bis(4-cyanatophenyl)keton; Bis(4-cyanatophenyl)thioether; Bis(4-cyanatophenyl)sulfon; Tris(4-cyanatophenyl)phosphit; Tris(4-cyanatophenyl)phosphat; cyanisierte Novolac-Oligomere mit der allgemeinen Formel:



(III)

wobei n 4 oder kleiner, bevorzugt 2 oder kleiner, ist, einschließlich Primaset™ PT-30, PT-60, PT-90, (alle im Handel erhältlich von Allied-Signal Inc.), und AroCy™ XU-371 (im Handel erhältlich von Ciba-Geigy Corp.); und polyaromatische Cyanatesteroligomere, die polycyclische aliphatische Direste umfassen, mit der allgemeinen Formel:



(IV)

wobei n 4 oder kleiner, bevorzugt 2 oder kleiner, ist, einschließlich Quatrex™ 7187 (erhältlich von Dow Chemical), ein.

[0097] Bevorzugte Cyanatestermonomere und -oligomere sind jene, die als Flüssigkeit existieren, oder die eine niedrige Schmelztemperatur, z. B. unter etwa 90°C, zeigen. Flüssige oder niedrig schmelzende Cyanatestermonomere und -oligomere können einzeln oder in Kombination mit anderen Cyanatestermonomeren oder -oligomeren verwendet werden, mit der Maßgabe, dass die so erhaltene Kombination ebenfalls eine flüssige oder niedrig schmelzende Zusammensetzung ist.

[0098] Beispiele bevorzugter Cyanatestermonomere und -oligomere schließen, ohne darauf begrenzt zu sein: 1,1-Bis(4-cyanatophenyl)ethan (AroCy™ L-10), 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan (AroCy™ B-10), Bis(3,5-dimethyl-4-cyanatophenyl)methan (AroCy™ M-10), 4,4'-(1,3-Phenylendiisopropyliden)diphenylcyanat (AroCy™ XU-366), cyanisierte Novolac-Oligomere, z. B. jene von Formel III, und polyaromatische Cyanatesteroligomere, die polycyclische aliphatische Direste, z. B. jene von Formel IV, umfassen, ein.

[0099] Polyhydroxylverbindungen (z. B. "Polyole"), wie vorstehend beschrieben, können in der Herstellung von Cyanatestern in der Erfindung verwendbar sein.

[0100] In der vorliegenden Erfindung verwendbare Cyanatester können in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung gehärtet oder polymerisiert werden; das heißt, eine Verbindung, die mindestens eine kovalente Bindung von einem Übergangsmetall zu Kohlenstoff enthält, mit der allgemeinen Formel

$[L^3L^4L^5M']^{+e'}X'f$

wobei:
L^3 keinen oder 1 bis 12 n-Elektronen beitragende Liganden bedeutet, die gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus cyclischen oder acyclischen aromatischen, heteroaromatischen, oder ungesättigen Verbindungen und Resten, die jeweils fähig sind, 2 bis 24 n-Elektronen zur Valenzschale des Metallatoms M' beizutragen;
L^4 keinen oder 1 bis 24 Liganden bedeutet, die gleich oder verschieden sein können, und jeweils 2, 4 oder 6 Elektronen, ausgewählt aus ein-, zwei- und dreizähnigen Liganden, zur Valenzschale von M' beitragen;

L^5 keinen oder 1 bis 12 Liganden bedeutet, die gleich oder verschieden sein können, und jeweils nicht mehr als ein Elektron zur Valenzschale jedes M' beitragen;
M' 1 bis 6 derselben oder verschiedener Metallatome bedeutet, ausgewählt aus Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt, welche gebräuchlich als die Übergangsmetalle bezeichnet werden;
e' eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, so dass der metallorganische Teil des Moleküls neutral, kationisch oder dikationisch ist;
X' ein Anion ist, ausgewählt aus organischem Sulfonat und halogenierten, alkylierten oder arylierten Metall- oder Halbmetallresten;
f eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und die Zahl der Anionen ist, die erforderlich ist, um die Ladung e im metallorganischen Teil des Moleküls zu kompensieren;
mit der Maßgabe, dass die metallorganische Verbindung mindestens eine Bindung von einem Übergangsmetall zu Kohlenstoff enthält und dass L^3, L^4, L^5, M', e', X' und f so ausgewählt werden, dass eine stabile Elektronenkonfiguration erreicht wird.

[0101] Veranschaulichende Beispiele von L^3 schließen Ethylen, Cyclohexan, Acetylen, η^5-Cyclopentadienyl, Cyclooctadien, Benzol und Pyren ein. Veranschaulichende Beispiele von L^4 schließen Kohlenstoffmonoxid, Triphenylphosphin, Acetonitril und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan ein. Veranschaulichende Beispiele von L^5 schließen Methyl-, Vinyl-, Triphenylzinn- und Acetylreste ein. Veranschaulichende Beispiele von X' schließen $CF_3SO_3^-$, $(C_6H_5)_4B^-$, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- und SbF_5OH^- ein.

[0102] Verwendbare metallorganische Härtungsmittel sind vollständiger in U.S.-Patent-Nr. 5,215,860 beschrieben worden.

[0103] Bevorzugte Beispiele von Katalysatoren zum Härten von Cyanatestern schließen, ohne darauf begrenzt zu sein: $(CpFe(CO)_2)_2$, $Mn_2(CO)_{10}$, $(MeCpMo(CO)_3)_2$, (CpFe(Xylol))(SbF_6), (CpFe(Cumol))(PF_6), $MeCpMn(CO)_3$, $CpFe(CO)_2Cl$, (Benzol)$Cr(CO)_3$, Cp_2TiCl_2, $MeCpMn(CO)_2PPh_3$, $Mn(CO)_5Br$, $(MeCpMn(CO)_2NO)PF_6$ und (Anisol)$Cr(CO)_3$ ein. Cp = η^5-C_5H_5, Me = Methyl und Ph = Phenyl.

[0104] Metallorganische Verbindungen, die in der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind von Strem Chemical Co. (Newburyport, MA) erhältlich oder können durch dem Fachmann bekannte Literaturverfahren hergestellt werden. Siehe zum Beispiel Dictionary of Organometallic Compounds (Chapman and Hill Ltd. 1984); Comprehensive Organometallic Chemistry, The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds (Pergamon 1982).

[0105] Die metallorganischen Verbindungen können in einer katalytisch wirksamen Menge, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 20, am meisten bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichtsteile bezogen auf 100 Teile der durch Energie polymerisierbaren Zusammensetzung, vorhanden sein. In einigen Anwendungen kann es wünschenswert sein, die metallorganische Verbindung auf einem inerten Träger, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Tonen, usw. zu adsorbieren, wie in U.S.-Patent-Nr. 4,677,137 beschrieben.

[0106] Die erste Phase kann im Bereich von 30 bis 99, bevorzugt 50 bis 90 und am meisten bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% vorhanden sein, und die zweite Phase kann in einem Bereich (Gew.-%) von 1 bis 70, bevorzugt 10 bis 50 und stärker bevorzugt 20 bis 30 des gesamten Netzwerks vorhanden sein.

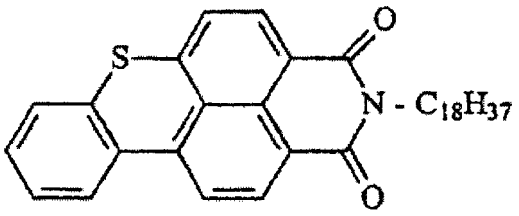
[0107] Das IPN oder semi-IPN der Erfindung kann ebenfalls Zusatzstoffe, Hilfsstoffe, Füllmittel, Stabilisatoren, und dergleichen enthalten, solange derartige Materialien nicht die Bildung des IPN oder semi-IPN stören und nicht für deren Funktionen schädlich sind. Stabilisatoren gegen thermischen und UV-Abbau können o-Hydroxybenzophenone, Cyanoacrylatester, 2-(o-Hydroxyphenyl)benzotriazole, gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren (HALS), copolymerisierbare UV-Absorbtionsmittel und dergleichen einschließen. Weitere Zusatzstoffe können Füllmittel, wie Feinkieselerde, Wasser abweisendes Siliciumdioxid (U.S.-Patent-Nrn. 4,710,536 und 4,749,590), Aluminiumoxid und natürliche und synthetische Harze in Teilchen-, Flocken- oder Faserform einschließen. Für verschiedene Anwendungen können Treibmittel, wie niedrig siedende Kohlenwasserstoffe; fluorierte Materialien; farbgebende Stoffe, Farbstoffe und Pigmente; Flammschutzmittel; Antistatikmittel; Verlaufmittel; und Haftvermittler für Zusatzstoffe, wie Silan, zugegeben werden. Falls Zusatzstoffe vorhanden sind, werden sie in Mengen zugegeben, die konsistent mit der bekannten funktionellen Verwendung derartiger Zusatzstoffe sind.

[0108] Es liegt ebenfalls innerhalb des Umfangs dieser Erfindung wahlweise Hilfsstoffe, wie Thixotropiermittel; Weichmacher; Schlagfestigkeit verleihende Mittel, wie jene in U.S.-Patent-Nr. 4,846,905 gelehrten; Antio-

xidationsmittel, Flussmittel; Dämpfungsmittel; Bindemittel; Treibmittel; Fungizide; Bakterizide; oberflächenaktive Mittel; Glas- und Keramikperlen; und Verstärkungsmittel, wie gewebte und vliesförmige Gewebe aus organischen und anorganischen Fasern, wie Polyester, Polyimid, Glasfasern und keramische Fasern, zuzugeben und andere Zusatzstoffe, die dem Fachmann bekannt sind, können den Zusammensetzungen dieser Erfindung zugegeben werden. Diese können in einer für den damit beabsichtigten Zweck wirksamen Menge zugegeben werden; typischerweise können Mengen bis zu etwa 50 Teile Hilfsstoff je Gesamtgewicht der Formulierung verwendet werden.

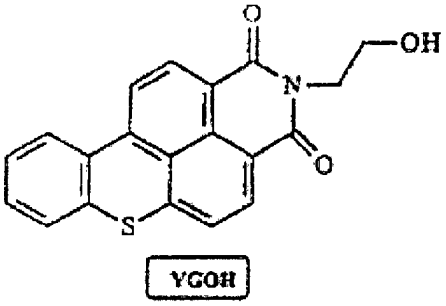
[0109] Farbstoffe, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen jene mit einem fluoreszierenden Farbstoffrest ein, die kovalent an das Polymer der zweiten Phase gebunden werden können und/oder die im Polymer der zweiten Phase löslich sind.

[0110] Es wurde als vorteilhaft festgestellt, einen Farbstoff an einer Polymermatrix zu befestigen, um Wanderung des Farbstoffs zu verlangsamen und Farbstoffkompatibilität zu erhöhen. Zum Beispiel eignet sich ein gebräuchlicher fluoreszierender gelbgrüner Farbstoff, CI Solvent Yellow 98 (SY98, Hoechst Celanese, Charlotte, NC), bezeichnet durch Formel V mit der

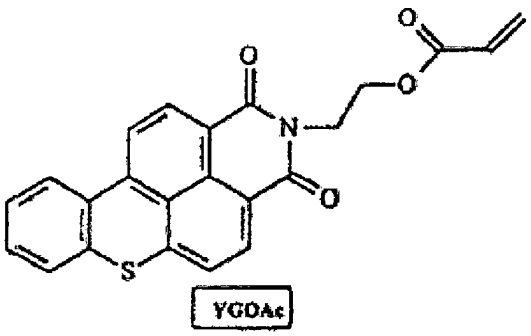


V

für einfache strukturelle Abwandlung über die Anhydridvorstufe. Hydroxy- und (Meth)Acrylat-funktionelle Farbstoffe, die Abwandlungen von CI Solvent Yellow 98 sind, sind hergestellt worden. Ein als YGOH (VI) bezeichneter Hydroxy-funktioneller Farbstoff, der in einen als YGOAc (VII) bezeichneten Acrylat-funktionellen Farbstoff umgewandelt werden kann, wurde zu einem Urethan umgesetzt, und der Acrylat-funktionelle Farbstoff wurde in ein Kettenwachstumspolymer eingebracht. Auf diese Weise wurde die Geschwindigkeit der Farbstoffwanderung aus diesen Matrizes verlangsamt. Die Farbstoffe haben die Formeln



VI



VII

und wurden durch Umsetzung der korrespondierenden Anhydride mit dem geeigneten primären Hydroxy-funktionellen Amin hergestellt, um z. B. das Hydroxy-funktionelle Imid VI zu bilden, aus dem das Acrylat VII durch bekannte Verfahren hergestellt werden kann.

[0111] Fluoreszierende Farbstoffe, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen Farbstoffe aus den Thioxanthen-, Xanthen-, Perylen-, Perylenimid-, Cumarin-, Thioindigo-, Naphthalimid- und Methinfarbstoffklassen ein. Verwendbare Farbstoffklassen sind eingehender in U.S.-Patent-Nr. 5,674,622 beschrieben. Repräsentative fluoreszierende Farbstoffbeispiele schließen, ohne darauf begrenzt zu sein: Lumogen F Orange™ 240 (BASF, Rensselaer, NY); Lumogen F Yellow™ 083 (BASF, Rensselaer, NY); Hostasol Yellow™ 3G (Hoechst-Celanese, Somerville, NJ); Oraset Yellow™ 8GF (Ciba-Geigy, Hawthorne, NY); Fluorol 088 (BASF, Rensselaer, NY); Thermoplast F Yellow™ 084 (BASF, Rensselaer, NY); Golden Yellow™ D-304 (DayGlo, Cleveland, OH); Mohawk Yellow™ D-299 (DayGlo, Cleveland, OH); Potomac Yellow™ D-838 (DayGlo, Cleveland, OH) und Polyfast Brilliant Red™ 5B (Keystone, Chicago, IL) ein.

[0112] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die fluoreszierenden Farbstoffe der Erfindung Farbstoffe

aus den Thioxanthen- und Perylenimidverbindungsklassen. Ein einzelner fluoreszierender Farbstoff kann verwendet werden, um einen Gegenstand der Erfindung zu färben oder eine Kombination von einem oder mehreren fluoreszierenden Farbstoffen und einem oder mehreren herkömmlichen farbgebenden Stoffen kann verwendet werden.

[0113] Typischerweise sind zwischen etwa 0,01 und etwa 2,00 Gew.-%, und bevorzugt zwischen etwa 0,05 und etwa 0,70 Gew.-%, und am meisten bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% fluoreszierender Farbstoff (bezogen auf die gesamte Zusammensetzung) im Gegenstand der vorliegenden Erfindung enthalten. Es sollte selbstverständlich sein, dass Gegenstände mit Farbstoffeinträgen außerhalb dieses Bereichs gemäß der Erfindung verwendet werden können. Obgleich Farbstoffeinträge abhängig von der endgültigen Anwendung variieren können, sind diese Einträge typisch für eine etwa 0,075 bis 0,25 mm starke Folie. Falls der Farbstoff jedoch zu einer stärkeren Folie gegeben wird, können niedrigere Farbstoffeinträge dieselbe optische Wirkung ergeben. Wie dem Fachmann bekannt ist, werden Gegenstände mit höheren Farbstoffeinträgen lichtstärkere Fluoreszenz und/oder sattere Farbe zeigen als Gegenstände mit geringeren Farbstoffeinträgen derselben Farbe. Jedoch können Gegenstände mit sehr hohen fluoreszierenden Farbstoffeinträgen ein Selbstlöschungs-Phänomen zeigen, welches auftritt, wenn Moleküle des fluoreszierenden Farbstoffs die von benachbarten fluoreszierten Farbstoffmolekülen emittierte Energie absorbieren. Diese Selbstlöschung bewirkt eine unerwünschte Abnahme der fluoreszierenden Leuchtstärke.

[0114] In einigen Ausführungsformen wird der fluoreszierende Farbstoff in Gegenständen der vorliegenden Erfindung im Wesentlichen aus einem oder mehreren Farbstoffen ausgewählt aus den Perylenimid- und Thioxanthenverbindungsklassen bestehen. In anderen Fällen kann der Gegenstand ebenfalls andere farbgebende Mittel, wie Pigmente oder andere Farbstoffe, zusätzlich zu jenen beschriebenen enthalten, um die Farbe und das Aussehen des Gegenstandes einzustellen. Zum Beispiel weist Polycarbonat typischerweise einen Gelbschimmer auf. Geringe Mengen, z. B. etwa 0,01 Gew.-% oder weniger, an Pigmenten, die manchmal als „optische Aufheller" bezeichnet werden, können eingebracht werden, um das gelbe Aussehen zu neutralisieren. Andere nicht fluoreszierende oder herkömmliche Farbstoffe oder Pigmente können ebenfalls zu der vorliegenden Erfindung gegeben werden. Beim Auswählen derartiger Farbstoffe und Farbstoffeinträge sollte jedoch acht gegeben werden, so dass die Farbstoffe die Leistung der fluoreszierenden Farben nicht wesentlich stören. Wenn retroreflektierende Elemente in den Gegenstand der vorliegenden Erfindung eingeschlossen werden, sollten keine Farbstoffe oder Pigmente die Lichtdurchlässigkeit des Gegenstandes unerwünscht beeinträchtigen, da dies die retroreflektierenden Eigenschaften des Gegenstandes beeinträchtigen würde.

[0115] Es liegt innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung, einen herkömmlichen Farbstoff anstelle eines fluoreszierenden Farbstoffs in dem IPN oder semi-IPN der Erfindung zu verwenden. Beispiele nicht fluoreszierender Farbstoffklassen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen Azo-, heterocyclische Azo-, Anthrachinon-, Benzodifuranon-, polycyclische aromatische Carbonyl-, Indigo-, Polymethin-, Styryl-, Di- und Triarylcarbonium-, Phthalocyanin-, Chinophthalon-, Schwefel-, Nitro- und Nitroso-, Stilben- und Formazanfarbstoffe ein. Die benötigte Konzentration des Farbstoffs ist für jede Anwendung spezifisch. Jedoch sind typischerweise zwischen etwa 0,01 und etwa 5,00 Gew.% und bevorzugt zwischen etwa 0,05 und etwa 2,00 Gew.-% und am meisten bevorzugt zwischen etwa 0,1 und 1,00 Gew.-% normalen Farbstoffs (bezogen auf die gesamte Zusammensetzung) im Gegenstand der vorliegenden Erfindung enthalten. Es ist selbstverständlich, dass Gegenstände mit Farbstoffeinträgen außerhalb dieses Bereichs gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

[0116] Gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren (HALS) können in die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen werden.

[0117] Ohne zu beabsichtigen, durch eine Theorie begrenzt zu sein, wird angenommen, dass die Kombination aus sterisch gehinderten Aminen, der IPN- oder semi-IPN-Matrix und dem fluoreszierenden Farbstoff in der vorliegenden Erfindung Abbau und/oder Reaktion zwischen dem Farbstoff und der Matrix, welche ansonsten auftreten könnten, verhindert oder vermindert. Soweit wir wissen, werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung durch die hier beschriebene Kombination von Farbstoff, Polymermatrixmaterial und gehindertem Amin-Lichtstabilisator erreicht. Man denkt, dass die Farbstoffe in der vorliegenden Erfindung als Singulettsauerstoff-Sensibilatoren wirken. Energieübergang, welcher im Allgemeinen aus dem Triplettzustand des Farbstoffs auftritt, wird durch molekularen Sauerstoff im Grundzustand gequencht, um aktiven Singulettsauerstoff zu erzeugen. Der Singulettsauerstoff ist dann frei, mit dem Farbstoff zu reagieren, und Farbstoffabbau zu bewirken. In einer Variante kann der Singulettsauerstoff mit dem Polymer reagieren und zum Abbau des IPN oder semi-IPN führen. Der in der Erfindung vorhandene gehinderte Amin-Lichtstabilisator ist jedoch fähig, den gebildeten Singulettsauerstoff direkt zu quenchen, und die Einleitung von Abbaureaktionen zu verhindern. Der

gehinderte Amin-Lichtstabilisator kann ebenfalls durch die Polymeroxidation eingeleitete sekundäre Reaktionen am Fortschreiten hindern. Diese Reaktionen schließen eine Anzahl von radikalischen oder auf Peroxid basierenden Kettenreaktionen ein, von denen man denkt, dass sie bei der Photooxidation von Polymeren auftreten, was Polymer- und Farbstoffabbau zur Folge haben kann. Das Verhindern dieser Reaktionen erhöht die Beständigkeit der Polymere und des Farbstoffs im gefärbten System.

[0118] Jeder gehinderte Amin-Lichtstabilisator kann für die vorliegende Erfindung geeignet sein und dies schließt 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen ein, aber 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen werden bevorzugt wegen der leichten Verfügbarkeit der Verbindungen als gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren gebraucht. Bevorzugte Stabilisatoren schließen:

1) Dimethylsuccinatpolymer mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinethanol, erhältlich als Tinuvin™ 622 von Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY;

2) Poly(6((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-s-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylen((2,2,6,6-teramethyl-4-piperidyl)imino)), erhältlich als Chimassorb™ 944FL (Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY); und

3) Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacinsäureester, erhältlich als Tinuvin™ 770 von Ciba-Geigy Corp.;

4) Bis(2,2,6,6-tetramethyl-1-octyloxy-4-piperidinylsebacinsäureester) (Tinuvin™ 123 von Ciba-Geigy Corp.)

ein.

[0119] Die gehinderten Amin-Lichtstabilisatoren sind in den Gegenständen der vorliegenden Erfindung von etwa 0,05 bis etwa 3,00 Gew.-% und bevorzugt von etwa 0,10 bis etwa 2,00 Gew.-% und am meisten bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 1,0 Gew.-% eingeschlossen.

[0120] Straßenmarkierungen (z. B. Farbe, erhabene Markierungen, Streifen) mit erhöhter Sichtbarkeit am Tag können unter Einbringen von IPNs oder semi-IPNs der Erfindung hergestellt werden. Straßenmarkierungen umfassen typischerweise ausgewählte unverwechselbare Farbe(n), um diese so zur Tageszeit bei Umgebungslichtbedingungen sichtbar zu machen, um einen einem Kraftfahrer wirksam zu führen und zu signalisieren. Die Markierungen enthalten typischerweise deckende Pigmente (z. B. Titandioxid), um beim Erhalten von Kontrast mit der Straße zu helfen. Nächtliche Sichtbarkeit wird typischerweise durch Einbringen retroreflektierender Elemente (z. B. Glasperlen oder -mikrokügelchen) in die Markierung erhalten. Um die Leistung zur Tageszeit zu verbessern, ist die Verwendung von fluoreszierenden farbgebenden Stoffen vorgeschlagen worden, wie in U.S.-Patent-Nr. 3,253,146 diskutiert, um die Leistung unter Bedingungen zur Tageszeit bei schlechter Sichtbarkeit, wie bei Dämmerung und an bedeckten Tagen, zu verbessern.

[0121] Ein Gefüge unter Benutzung einer durchsichtigen fluoreszierenden Schicht über einem weißen oder getönten Träger würde die beste Leistung ergeben, weil das Mischen deckender Pigmente in eine fluoreszierende Schicht den fluoreszierenden Effekt im Wesentlichen unterdrücken kann. Laminierte Gefüge der Erfindung sind wegen der erhöhten Sichtbarkeit und verbesserten Beständigkeit besonders bevorzugt. Verbesserte Leistung zur Nachtzeit kann durch Einbringen von Glasmikrokügelchen in die oberste Schicht des Gefüges erreicht werden.

[0122] IPNs und semi-IPNs der vorliegenden Erfindung finden als Fasern, Gewebe, Planenmarkierungen, Rollschilder, Zylinderhüllen, Kegelummantelungen, Lastkraftwagenmarkierungen, Nummernschilder, Sicherheitswesten, Straßenmarkierungsfarben und -streifen, reflektierende Folien und andere Gegenstände, in denen flexible Materialien mit Farbstoffbeständigkeit erwünscht sind. Diese Materialien sind bevorzugt fluoreszierend. Die Materialien der vorliegenden Erfindung sind besonders in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen verwendbar, wie in fluoreszierenden Verkehrszeichen, in denen Farbstoffstabilität und -beständigkeit hoch bewertet werden.

[0123] Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, aber die besonderen Materialien und deren Mengen, die in diesen Beispielen vorgetragen werden, ebenso wie andere Bedingungen und Einzelheiten, sollten nicht so ausgelegt werden, dass sie diese Erfindung ungebührlich begrenzen. Wenn nicht anderweitig angegeben, entsprechen alle Teile Gewichtsteilen und alle Temperaturen Celsius-Graden.

[0124] In den nachstehenden Beispielen können nicht fluoreszierende Farbstoffe statt fluoreszierender Farbstoffe eingesetzt werden.

[0125] In den Beispielen wurden die folgenden Bewertungsverfahren verwendet: Verwitterungsstudien. Die in den Beispielen hergestellten Folien wurden mit einer wassergekühlten Xenon-Lichtbogenvorrichtung (6500 Watt Xenon-Brenner, gefiltert durch innere und äußere Borsilicatfilter, Modell 65XWWR, Atlas Electric Devices Co., Chicago, IL) gemäß ASTM-Standard G-26-96 Typ B, BH belichtet. Die Menge des in der Probe zurückbehaltenen fluoreszierenden Farbstoffs wurde durch Messen der Hauptabsorptionsbande der Farbe (456 nm) vor und nach der Verwitterung unter Verwendung von UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Nach dem Beerschen Gesetz ist eine Abnahme des Absorptionsgrades mit einer Verminderung der Farbstoffkonzentration verbunden. Für die Beispiele 1A–1F und 5A–5E wurde ein Wert „Prozent Retention fluoreszierender Farbstoff als das Verhältnis des Höchstabsorptionsgrades in der verwitterten Probe zum Höchstabsorptionsgrad der ursprünglichen, nicht verwitterten Probe berechnet. Ein ähnlicher Wert „Prozent Retention fluoreszierender Farbstoff" wurde für die Beispiele 2A–F, 6, 7, und 9 berechnet. Für diese Beispiele wurde der Wert jedoch als das Verhältnis der Fläche unter dem Höchstabsorptionsgrad in der verwitterten Probe zur Fläche unter dem Höchstabsorptionsgrad der ursprünglich nicht verwitterten Probe berechnet.

[0126] Wanderungsstudien. Wanderungsstudien wurden durchgeführt, um zu bestätigen, dass der Farbstoff kovalent am Netzwerk befestigt worden war. Drei Schichten durchsichtiger Morthane-PNO3-Polyurethanfolie (aliphatisches Polyesterpolyurethan mit zugegebenem UV-Absorbtionsmittel, Morton International, Inc., Chicago, IL) wurden auf die fluoreszierenden Folien geschichtet, zwischen zwei Polyethylenterephthalat- (PET-) Träger (51 µm) eingelegt und bei 221 kPa (32 Pfund/Quadratzoll) für 72 h bei 23°C und für 24 h bei 66°C in eine Presse gelegt. Bewegung des Farbstoffs in die durchsichtigen Schichten zeigte unbefestigten Farbstoff an. Ein Wert „Prozent Farbstoffretention nach Wanderung" wurde als das Verhältnis des Höchstabsorptionsgrades nach Behandlung zum Höchstabsorptionsgrad vor der Behandlung berechnet, wie vorstehend in den Verwitterungsstudien beschrieben.

[0127] Farbstoffextraktionsstudien. Farbstoffextraktionsstudien wurden ebenfalls durchgeführt, um die Farbstoffbefestigung am IPN zu bewerten. IPN-Folien, die entweder den nicht funktionellen fluoreszierenden Farbstoff SY98 oder einen der funktionellen fluoreszierenden Farbstoffe YGOH oder YGOAc umfassen, wurden für 24 h unter Rückfluss in Tetrahydrofuran gelegt, entfernt, und dann für 72 h bei 20–23°C getrocknet. Die Menge des durch die Folien zurückbehaltenen Farbstoffs wurde unter Verwendung von UV/VIS, wie vorstehend in den Verwitterungsstudien beschrieben, berechnet.

[0128] Dynamische Mechanische Analyse (DMA). Dynamische Mechanische Analyse wurde mit den Proben unter Verwendung eines Seiko DMS200 Tension Module, kalibriert mit einem Polycarbonatstandard (Seiko Instruments Inc., Sunnyvale, CA) durchgeführt. Die Probenabmessungen wurden gemäß den Geräteanforderungen festgelegt und waren typischerweise 15 mm lang und 6,35 mm breit, die Frequenz betrug 1 Hz und die Aufheizgeschwindigkeit betrug 2°C/min. Die berichteten Tg-Werte wurden als Peak der Tangentenabweichungskurve aufgenommen.

[0129] Zugüberprüfung. Zugeigenschaften wurden unter Verwendung eines Instron Modell 1122 mit Series IX Software (Instron Corp., Park Ridge, IL) bestimmt. Ein Minimum von 5 Probekörpern wurde für jede Probe überprüft. Die Probekörperbreite betrug 1,24 cm (0,5 Zoll), der Öffnungsabstand betrug 5,08 cm (2 Zoll) und die Zuggeschwindigkeit betrug 15,24 cm/min. (6 Zoll/min.). Die Ergebnisse werden als Durchschnitt von fünf Probekörpern vorgestellt.

[0130] Fluoreszenz. In der vorliegenden Erfindung wurde Fluoreszenz unter Verwendung eines SLM-AB2-Lumineszenz-Spektrophotometers (SLM Instruments, Rochester, NY) unter Verwendung einer kontinuierlichen 150-Watt-Xenonlampe gemessen.

[0131] Zurückbehaltene Fluoreszenz wurde als das Verhältnis, in Prozent, der Fluoreszenzintensität der Probe nach der Verwitterungsbehandlung für die angezeigte Zeitdauer zur Fluoreszenzintensität einer unbelichteten Probe bei der Wellenlänge der Höchstemission der unbelichteten Probe berechnet.

Beispiel 1

Wirkung von Farbstoffanordnung und -aromatizität und ein Beispiel einer vernetzten kontinuierlichen Urethanphase und einer dispergierten Acrylatphase

[0132] Das einmalige Merkmal der mikrophasisch getrennten Bereiche des interpenetrierenden Polymernetzwerks (IPN) stellt einen Mechanismus zum Kontrollieren der Anordnung der fluoreszierenden Farbe in nur einem der zwei Bereiche und zum Kontrollieren der chemischen Beschaffenheit der Mikroumwelt des Farbstoffs

in jedem Bereich bereit. In einer Gruppe von Beispielen (1A–D) wurde der Farbstoff durch Umsetzen des Hydroxylfunktionellen Farbstoffs im Urethannetzwerk in dem Urethannetzwerk platziert. In einer zweiten Gruppe von Beispielen (1E–H) wurde die Farbe durch Copolymerisieren des Acrylatfunktionellen Farbstoffs im Acrylatnetzwerk im Bereich des Acrylats platziert. Die Beschaffenheit der Mikroumwelt des Farbstoffs wurde durch Ändern des aromatischen gegenüber dem aliphatischen Gehalt jedes der beiden Netzwerke verändert. Kontrollieren der Menge an Aromatizität um den Farbstoff herum ermöglichte die Untersuchung der Auswirkung der Umwelt des Farbstoffs auf die Farbstoffstabilität. Die Proben wurden gemäß ASTM G-26-96 für 232 h in der Xenon-Lichtbogenvorrichtung verwittert und dann bezüglich des Prozentanteils des zurückbehaltenen Höchstwerts analysiert, wie vorstehend in dem Abschnitt der Verwitterungsstudien beschrieben. Die Probenherstellung ist nachstehend beschrieben, während die Verwitterungsergebnisse in Tabelle 1 gezeigt werden.

Beispiel 1A

[0133] In einem 100-ml-Kunststoffbecherglas wurden 13,63 g Phenoxyethylacrylat (POEA, Sartomer™ SR339, Sartomer Co., Exton, PA), enthaltend 0,125 g gelösten YGOH-Farbstoff (Struktur VI), 1,48 g Isocyanurat enthaltendes Polyisocyanat (Desmodur N-3300™, Bayer Chemicals, Pittsburgh, PA) und 0,015 g Dibutylzinndilaurat Katalysator (DBTDL, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) mit einer Lösung von 3,00 g POEA, enthaltend 0,35 g gelösten thermischen Radikalinitiator Di-(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (Perkadox™ 16, Akzo Nobel Chemicals Inc., Stratford, CT), 1,00 g Caprolactonacrylat (Sartomer™ SR 495), 0,05 g Verlaufmittel BYK-066™ (BYK-Chemie, Wallingford, CT), 15,01 g ethoxyliertes Bisphenol-A-Polyol (Synfac 8024™, Milliken Chemical, Spartanburg, SC), 0,88 g ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, (EBAD, Sartomer™ SR 349), 0,38 g UV Stabilisator Uvinul N-3039™ (BASF Corporation, Rensselaer, NY) und 0,50 g gehinderter Amin-Lichtstabilisator Tinuvin 123™ (Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY) vereinigt. Die Lösung wurde mit einem Spatel vermischt, mit 16,01 g Desmodur N-3300™ Isocyanurat enthaltendem Polyisocyanat behandelt, mit einem Luftmischer für 1 min. durchgerührt und für 3 min. unter Vakuum (500 mm Hg) entgast. Die Lösung wurde mit einem Messer zwischen zwei 15,2 cm breite Siliconbeschichtete PET-Trennlagen (102 µm stark, Courtaulds Aerospace, Inc., Glendale, CA) mit einer Stärke von 102 µm gestrichen, mit einem Temperaturanstieg von 70°C auf 120°C (2,5°C/min) gehärtet und bei 90°C für 16–17 Stunden nachgehärtet.

Beispiel 1B

[0134] Ein IPN wurde, wie in Beispiel 1A beschrieben, hergestellt, außer dass 0,25 g Perkadox™ 16 verwendet wurde, 18,06 g Caprolactonpolyol (Tone 201, Union Carbide Corp., Danbury, CT) wurde anstelle des Synfac 8024 Polyol verwendet, und im abschließenden Mischungsschritt wurde 12,97 g of Desmodur N-3300 verwendet.

Beispiel 1C

[0135] Ein IPN wurde, wie in Beispiel 1A beschrieben, hergestellt, außer dass 13,63 g Tetrahydrofurfurylacrylat, (THFA, Sartomer™ SR285, Sartomer Chemical Co., Exton, PA) anstelle von POEA verwendet wurde.

Beispiel 1D

[0136] Ein IPN wurde, wie in Beispiel 1B beschrieben, hergestellt, außer dass 13,63 g THFA anstelle von POEA verwendet wurde.

Beispiel 1E

[0137] Eine IPN-Folie wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, außer dass: YGOAc-Farbstoff (Struktur VII) anstelle des YGOH-Farbstoffs verwendte wurde; kein Desmodur N-3300 Isocyanate wurde beim anfänglichen Mischen verwendet; 0,0075 g DBTDL wurde verwendet; und 17,49 g Desmodur N-3300 Isocyanat wurde im Endgemisch verwendet.

Beispiel 1F

[0138] Ein IPN wurde, wie in Beispiel 1E beschrieben, hergestellt, außer dass 0,25 g Initiator Perkadox 16 verwendet wurde und 18,06 g Tone 201 Polyol anstelle von Synfac 8024 Polyol verwendet wurde.

Beispiel 1G

[0139] Ein IPN wurde, wie in Beispiel 1E beschrieben, hergestellt, außer dass 13,63 g THFA anstelle von POEA verwendet wurde.

Beispiel 1H

[0140] Ein IPN wurde, wie in Beispiel 1F beschrieben, hergestellt, außer dass 13,63 g THFA anstelle von POEA verwendet wurde.

Tabelle 1. Daten für Beispiel 1: Wirkung des Änderns der lokalen Umgebung des Farbstoffs auf die Farbstoffbeständigkeit

Beispiel	Farbstoff	Polyol	Acrylat	% Farbstoff zurückbehalten nach 232 Stunden Verwitterung
1A*	YGOH	Synfac 8024	EBAD/POEA (5/95)	31
1B*	YGOH	Tone 201	EBAD/POEA (5/95)	32
1C*	YGOH	Synfac 8024	HDDA/THFA (5/95)	18
1D*	YGOH	Tone 201	HDDA/THFA (5/95)	17
1E	YGOAc	Synfac 8024	EBAD/POEA (5/95)	70
1F	YGOAc	Tone 201	EBAD/POEA (5/95)	74
1G	YGOAc	Synfac 8024	HDDA/THFA (5/95)	41
1H	YGOAc	Tone 201	HDDA/THFA (5/95)	28

*Vergleichsbeispiel: Farbstoff in der ersten Phase

[0141] Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass für diese Kombination eines vernetzten Urethans für die kontinuierliche Phase und eines vernetzten Acrylats für die zweite Phase der Farbstoff beständiger war, wenn er in der zweiten Phase fixiert war. Die Farbstoffretention der vernetzten Folien wurde erhöht durch Verwendung aromatischer zweiter Phasen, von denen man glaubt, dass sie verbrauchend oxidiert werden und dadurch den fluoreszierenden Farbstoff schützen. Zugeben aromatischer Komponenten zur ersten Phase beeinflusste die Farbstoffretention nicht wesentlich. Zusammengefasst zeigte sich, dass die beste Farbstoffbeständigkeit erreicht wurde, wenn der fluoreszierende Acrylatfarbstoff in einer dispergierten aromatischen Acrylatphase, wie in den Beispielen 1E und 1F gezeigt, platziert wurde, während die kontinuierliche Urethanphase entweder aromatisch oder aliphatisch sein konnte, da die Zusammensetzung der Urethanphase geringen Einfluss auf die Gesamtverwitterung hatte.

[0142] Die Ergebnisse von Beispiel 1 zeigen an, dass Fluoreszenzbeständigkeit durch das Material der zweiten Phase kontrolliert wurde, und es dem ersten oder kontinuierlichen Phasenmaterial überlassen ist, die erwünschten mechanischen Eigenschaften bereit zu stellen. Daher zeigen diese Ergebnisse an, dass die Farbstoffbeständigkeit und die physikalischen Eigenschaften des Materials unabhängig voneinander kontrolliert wurden.

Beispiel 2

Demonstration verschiedener kontinuierlicher und dispergierter Phasen

2A-1. EMAA/Acrylat mit YGOAc

[0143] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN mit einem Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, EMAA (Nucrel 699™, DuPont Chemicals, Wilmington, DE) und monofunktionellen und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen. Ein Photoinitiator, der ein 1 : 1-Gemisch aus 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphino-

xid und 2-Methyl-2-hydroxypropriophenon (Darocur™ 4265, Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, NY) umfasst, wurde zugegeben und die so erhaltenen Folien wurden unter Verwendung einer Sylvania 350BL UV-Lampe (Siemens Corp./Osram Sylvania Inc,. Danvers, MA) gehärtet. Der verwendete Farbstoff war YGOAc (Struktur VII).

[0144] Zu 21,17 g einer Nucrel 699-Polymerschmelze, die in einem 160°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. (C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) hergestellt und auf 150°C abgekühlt wurde, wurden 0,27 g gehinderter Amin-Lichtstabilisator Tinuvin™ 770 (Ciba-Geigy Corp.); 0,27 g gehinderter Amin-Lichtstabilisator Chimassorb™ 944 (Ciba-Geigy Corp.); 0,27 g Photoinitiator Darocur 4265; 0,28 g ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat; und 0,039 g YGOAc, gelöst in 5,00 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-Polyethylenterephthalat(PET)-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 110°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa (30.000 Pfund/Quadratzoll) zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung von Sylvania 350BL-Lampen gehärtet.

[0145] Schließlich wurden die Proben mit fluoreszierender Konfokalmikroskopie analysiert. Die dispergierte Acrylatphase war fluoreszierend, während die kontinuierliche Phase es nicht war, was anzeigte, dass der fluoreszierende Acrylat-funktionelle Farbstoff kovalent an der Acrylatphase befestigt war.

2A-2. EMAA mit YGOAc (Vergleichsbeispiel)

[0146] In diesem Beispiel wurde eine EMAA-Folie hergestellt, wie in Beispiel 2A-1 beschrieben, außer dass mono- und bifunktionelle Acrylate nicht zugegeben wurden. Ebenfalls wurden 26,70 g Nucrel 699 verwendet. Da keine Acrylatmonomere verwendet wurden, wurden der Photoinitiator und der abschließende UV-Härtungsschritt ausgelassen.

2B-1. Polyurethan (PU)/Acrylat mit YGOAc

[0147] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN mit einem aliphatischen Polyesterpolyurethan, PU, Morthane L424.167 (Morton International Inc., Chicago, IL) und mono- und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt.

[0148] Zu 19,04 g einer Morthane L424.167-Polymerschmelze, die in einem 155°C-Brabender-Mischkopf (50 U/min.) hergestellt wurde, wurden 0,24 g Tinuvin 622; 0,045 g fluoreszierender Farbstoff YGOAc; 0,27 g Darocur 4265; 0,28 g EBAD; und 4,65 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 155°C und 100 U/min. fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 120°C erwärmten Plattenpresse bei 172 MPa (25.000 Pfund/Quadratzoll) zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung von Sylvania 350BL-Lampen gehärtet.

2B-2. Polyurethan (PU)/Epoxy mit YGOH

[0149] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN unter Verwendung von Morthane L424.167 und einem bifunktionellen Epoxymonomer (Epon™ 828, Shell Chemicals, Houston, TX) hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen.

[0150] Zu 21,16 g einer Morthane L424.167-Polymerschmelze, die in einem 150°C-Brabender-Mischkopf (50 U/min.) hergestellt wurde, wurden 0,27 g Tinuvin 770; 0,27 g Chimassorb 944; 0,034 g fluoreszierender Farbstoff YGOH; und 0,11 g Photoinitiator Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat (siehe U.S.-Patent-Nr. 4,256,828, Beispiel 37), gelöst in 5,43 Epon™ 828 gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C und 100 U/min. fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 150°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst und dann zweimal bei einer Einstellung von 118 W/cm und einer Geschwindigkeit von 6,1 m/min., um eine Dosis von 0,56 J/cm^2 je Durchgang zu ergeben, unter der Mitteldruck-Quecksilber-UV-Lampe (American UltraViolet Co., Murray Hill, NJ) durchgeführt. Nach der UV-Belichtung wurde die Probe für 30 min. auf 120°C erwärmt.

2B-3. Polyurethan/Cyanatester mit YGOH

[0151] Eine semi-IPN-Folie wurde aus einem aliphatischen Polyesterpolyurethan und einem bifunktionellen Cyanatestermonomer (AroCy™ B-10, Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY) hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe

wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen, und die so erhaltenen Folien wurden unter Verwendung einer Mitteldruck-Quecksilber-UV-Lampe (American UltraViolet Co., Murray Hill, NJ) gehärtet, gefolgt von Erwärmen.

[0152] Zu 20,87 g einer Morthane L424.167-Polymerschmelze, die in einem 150°C-Brabender-Mischkopf (50 U/min.) hergestellt wurde, wurden 0,26 g Tinuvin 770; 0,26 g Chimassorb 944; 0,024 g YGOH; und eine Lösung von 0,08 g Katalysator (1-Methyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)-mangantricarbonyl (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI), gelöst in 3,80 g AroCy™ B-10, gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C und 100 U/min. fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen zwei unbehandelten 51-µm-PET-Trägern unter Verwendung einer auf 150°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst. Einer der Träger wurde entfernt, und die Probe wurde bei einer Einstellung von 118 W/cm und einer Geschwindigkeit von 6,1 m/min., um eine Dosis von 0,71 J/cm^2 je Durchgang zu ergeben, unter der Mitteldruck-Quecksilber-UV-Lampe durchgeführt. Nach der UV-Belichtung wurde die Probe für 30 min. auf 130°C erwärmt.

2C-1. EAA/Acrylat mit YGOAc

[0153] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN mit einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (EAA, Primacor™ 3440, Dow Chemical Co., Midland, MI) und mono- und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen.

[0154] Zu 20,70 g einer EAA-Polymerschmelze, die in einem 150°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,26 g Tinuvin 770; 0,26 g Chimassorb 944; 0,26 g Photoinitiator Darocur 4265; 0,26 g EBAD; und 0,038 g YGOAc, gelöst in 4,90 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 150°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung von Sylvania 350BL-Lampen gehärtet.

2C-2. EAA mit YGOAc (Vergleichsbeispiel)

[0155] Eine Folie wurde aus einem EAA-Polymer und fluoreszierendem Farbstoff YGOAc in Abwesenheit zusätzlicher Acrylatmonomere hergestellt.

[0156] Zu 26,12 g einer EAA-Polymerschmelze (Primacor 3440), die in einem 150°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,26 g Tinuvin 770; 0,26 g Chimassorb 944 und 0,038 g YGOAc gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 150°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst.

2D-1. LDPE/Acrylate mit YGOAc

[0157] Eine semi-IPN-Folie wurde aus einem Polyethylen niedriger Dichte, LDPE, (Dow 4012™, Dow Chemical Co., Midland, MI) und mono- und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen.

[0158] Zu 21,16 g einer Dow 4012-Polymerschmelze, die in einem 185°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt und auf 151°C abgekühlt wurde, wurden 0,27 g Tinuvin 770; 0,27 g Chimassorb 944; 0,27 g Darocur 4265; 0,27 g EBAD; 0,039 g YGOAc und 5,00 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 151°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 130°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung einer Sylvania 350BL-Lampe gehärtet.

2D-2. LDPE mit YGOAc (Vergleichsbeispiel)

[0159] Eine LDPE-Folie wurde unter ausschließlicher Verwendung von Dow 4012 LDPE und fluoreszierendem Farbstoff YGOAc hergestellt.

[0160] Zu 26,70 g einer Dow 4012-Polymerschmelze, die in einem 185°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,27 g Tinuvin 770; 0,27 g Chimassorb 944 und 0,039 g des fluoreszierenden Farbstoffs YGOAc gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 185°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 170°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst.

2E-1. PVC/Acrylat mit YGOAc

[0161] Eine semi-IPN-Folie wurde aus Polyvinylchloridpolymer, PVC, (Formel 500354, Alpha Chemical and Plastics Corporation, Pineville, NC) und mono- und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Das verwendete PVC war eine weichgemachte Formulierung, die Flammschutzmittel, Fungizid, Wärmestabilisatoren und -costabilisatoren, Gleitmittel, und Verarbeitungshilfsmittel, Benzophenon-UV-Absorptionsmittel und optische Aufheller enthält. Zusätzliche Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen.

[0162] Zu 24,65 g der PVC-Polymerschmelze, die in einem 180°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt und auf 150°C abgekühlt wurde, wurden 0,23 g Tinuvin 770; 0,23 g Chimassorb 944; 0,23 g Darocur 4265; 0,23 g EBAD; und 0,033 g YGOAc, gelöst in 4,25 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 180°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung einer Sylvania 350BL-Lampe gehärtet.

2E-2. PVC mit YGOAc (Vergleichsbeispiel)

[0163] In diesem Beispiel wurde eine PVC-Folie mit einem Polyvinylchloridpolymer, PVC, (Formel 500354 von Alpha Chemical and Plastics Corporation, Pineville, NC) und einem fluoreszierenden Acrylat-funktionellen Farbstoff (YGOAc, siehe Struktur VII) ohne zugegebene Acrylatmonomere hergestellt.

[0164] Zu 29,62 g der PVC-Polymerschmelze, die in einem 180°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,23 g Tinuvin 770; 0,23 g Chimassorb; und 0,033 g YGOAc gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 180°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-Polyethylenterephthalat(PET)-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 150°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa (30.000 Pfund/Quadratzoll) zu Folien gepresst.

2F-1. S-I-S/Acrylat mit YGOAc

[0165] Eine semi-IPN-Folie wurde mit einem Styrol-Isopren-Styrol(S-I-S)-Blockcopolymer (Kraton™ D 1107, Shell Chemical Co., Naperville, IL) und mono- und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen.

[0166] Zu 21,16 g einer Kraton D1107-Polymerschmelze, die in einem 185°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt und auf 154°C abgekühlt wurde, wurden 0,27 g Tinuvin 770; 0,27 g Chimassorb 944; 0,27 g Darocur 4265; 0,27 g EBAD; 0,039 g YGOAc und 5,10 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 154°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 130°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung einer Sylvania 350BL-Lampe gehärtet.

2F-2. S-I-S mit YGOAc (Vergleichsbeispiel)

[0167] Eine elastomere Folie wurde aus Kraton D1107 und YGOAc fluoreszierendem Farbstoff ohne zugegebene Acrylatmonomere hergestellt.

[0168] Zu 26,72 g einer Kraton D1107-Polymerschmelze, die in einem 185°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,27 g Tinuvin 770; 0,27 g Chimassorb 944; und 0,041 g YGOAc gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 185°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 170°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa zu Folien gepresst.

[0169] Die nachstehende Tabelle 2 stellt die Beispiele 2A-1 bis 2F-2 bezüglich der Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase, der Zusammensetzung der dispergierten Phase, der Art des Farbstoffs und den in der Gesamtzusammensetzung verwendeten Gew.-% Farbstoff, der Stärke der Folie, und der Wirkung auf die Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs beim Zugeben verschiedener fluoreszierender Farbstoffe zu Harzen mit und ohne dispergierte Phase, wenn diese beschleunigter Verwitterung unterworfen werden, dar.

Tabelle 2. Formulierungen und Prozent Retention fluoreszierender Farbstoff nach beschleunigter Verwitterung

Bsp. #	Erste Phase	Zweite Phase	Farb-stoff	Gew.-% Farbst.	Folie Stärke (mm)	50 h	100 h	150 h	200 h	300 h
2A-1	EMAA	Acrylat	YGOAc	0,14	0,18		54			
2A-2*	EMAA	keine	YGOAc	0,14	0,19		9			
2B-1	PU	Acrylat	YGOAc	0,18	0,09		77			
2B-2	PU	Epoxy	YGOH	0,12	0,15	87		63		
2B-3**	PU	Cyanatester	YGOH	0,12	0,19	87		69		
2C-1	EAA	Acrylat	YGOAc	0,14	0,23		39			
2C-2*	EAA	keine	YGOAc	0,14	0,24		13			
2D-1	LDPE	Acrylat	YGOAc	0,14	0,18		59			
2D-2*	LDPE	keine	YGOAc	0,14	0,15		50			
2E-1	PVC	Acrylat	YGOAc	0,11	0,14		83		72	63
2E-2*	PVC	keine	YGOAc	0,11	0,13		81		66	54
2F-1+	S-I-S	Acrylat	YGOAc	0,14	0,17	40	29			
2F-2*+	S-I-S	keine	YGOAc	0,14	0,13	34	10			

*Vergleichsbeispiel

** Gehärtet auf einem unbehandelten 51-µm-PET-Träger. Der Träger blieb während der Verwitterung an seinem Platz.

+ Laminiert zwischen zwei unbehandelte 51-µm-PET-Träger vor der Verwitterung. Diese Träger blieben während der Verwitterung an ihrem Platz.

[0170] Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass Zugeben einer dispergierten zweiten Phase, die einen fluoreszierenden Farbstoff enthält, zu einer kontinuierlichen Polymerphase gute Retention des fluoreszierenden Farbstoffs und erhöhte Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs beim Aussetzen beschleunigter Verwitterung

verglichen mit Proben ohne eine dispergierte zweite Phase bereitstellt. Dieser Punkt wurde zum Beispiel beim Vergleichen der Beispiele 2A-1 mit 2A-2; 2C-1 mit 2C-2; 2D-1 mit 2D-2; 2E-1 mit 2E-2; und 2F-1 mit 2F-2 demonstriert. In jedem dieser Fälle behielt die Probe mit Zugabe einer zweiten Phase verglichen mit der Probe ohne die zweite Phase nach einem vorgegebenen Zeitraum mehr fluoreszierende Farbe zurück.

Beispiel 3

Verhindern von Farbstoffwanderung

[0171] Um den gängigen Verlustmechanismus der Farbstoffwanderung in flexiblen Matrizes zu überwinden, wurden funktionalisierte fluoreszierende Farbstoffe (YGOH und YGOAc) jeweils mit den Urethan- oder Acrylatkomponenten des IPN umgesetzt. Farbstoffwanderungs- und -extraktionsstudien wurden gemäß den vorstehend zitierten Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse der Wanderungsstudien sind in Tabelle 3 als Prozent Farbstoffretention nach Wanderung gezeigt. Diese Zahl bezieht sich auf den Prozentwert des fluoreszierenden Farbstoffs, der in der ursprünglichen Folie zurückblieb, nachdem die Wanderungsstudie vollendet war. Der übrige Farbstoff war in die anderen durchsichtigen Bahnen gewandert. Die Ergebnisse der Extraktionsstudien werden nachstehend in Tabelle 3 als Farbstoffretention nach Extraktion gezeigt.

Beispiel 3A

[0172] In einem 100-ml-Kunststoffbecherglas wurden 23,87 g Polyol KM-10-1733 (erhältlich von Stahl USA, Peabody, MA), enthaltend 0,13 g gelösten Farbstoff SY98 (Struktur V), mit einer Lösung von 3,75 g THFA, enthaltend 0,125 g Perkadox™ 16 und 0,05 g BYK-066™, einer Lösung von 3,75 g propoxyliertem Neopentylglycoldiacrylat (Sartomer™ SR 9003, Sartomer Company, Inc.), enthaltend 0,0075 g DBTDL, 7,5 g Isooctylacrylat (IOA, 3M, St. Paul, MI), und 1,00 g Caprolactonacrylat vereinigt. Die Lösung wurde mit einem Spatel vermischt, mit 11,23 g eines aliphatischen Polyisocyanats (Desmodur N-100, Bayer Chemicals, Pittsburgh, PA) behandelt, mit einem Luftmischer für 1 min. durchgerührt und für 3 min. unter Vakuum (500 mm Hg) entgast. Die Lösung wurde mit einem Messer zwischen zwei 15,2 cm breite Siliconbeschichtete PET-Trennlagen (102 um stark, Courtaulds Aerospace, Inc., Glendale, CA) mit einer Stärke von 76 um gestrichen, mit einem Temperaturanstieg von 50°C auf 120°C (3,5°C/min) gehärtet und bei 90°C für 16–17 Stunden nachgehärtet.

Beispiel 3B

[0173] Beispiel 3B wurde hergestellt, wie in Beispiel 3A beschrieben, außer dass 0,013 g fluoreszierender Farbstoff YGOH (Struktur VI) anstelle des fluoreszierenden Farbstoffs SY98 verwendet wurde.

Beispiel 3C

[0174] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN mit einem Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer (EMAA), Nucrel 699 (DuPont Chemicals, Wilmington, DE) und monofunktionellen und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Der fluoreszierende Farbstoff war ein fluoreszierender Acrylat-funktioneller Farbstoff (YGOAc, siehe vorstehende Struktur VII).

[0175] Zu 19,0 g einer Nucrel 699-Polymerschmelze, die in einem 125°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,12 g Tinuvin 770; 0,12 g Chimassorb 944; 0,24 g Darocur 4265; 0,24 g EBAD; und 0,045 g YGOAc, gelöst in 4,51 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 125°C (120 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 110°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa (30.000 Pfund/Quadratzoll) zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung von Sylvania 350BL-Lampen gehärtet.

Beispiel 3D

[0176] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN mit einem aliphatischen Polyesterpolyurethan, PU, Morthane 1,424.167 und monofunktionellen und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Verwitterungsschutzstoffe wurden zugegeben, um dabei zu helfen, sowohl den Farbstoff als auch das Polymer zu schützen. Der fluoreszierende Farbstoff war ein fluoreszierender Acrylat-funktioneller Farbstoff (YGOAc, siehe vorstehende Struktur VII).

[0177] Zu 19,0 g einer Morthane L.424.167-Polymerschmelze, die in einem 155°C-Brabender-Mischkopf (50

U/min.) hergestellt wurde, wurden 0,12 g Tinuvin 622; 0,12 g Tinuvin 770; 0,045 g YGOAc; 0,24 g Darocur 4265; 0,24 g EBAD; und 4,51 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 155°C und 120 U/min. fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-PET-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 120°C erwärmten Plattenpresse bei 172 MPa (25.000 Pfund/Quadratzoll) zu 102-µm-Folien gepresst und dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung von Sylvania 350BL-Lampen gehärtet.

Tabelle 3. Wanderungs- und Extraktionsstudien

Beispiel Nummer	IPN / semi-IPN	Farbstoff	% Retention Farbstoff nach Wanderung	% Retention Farbstoff nach Extraktion
3A	IPN	SY98	20	1
1E	IPN	YGOAc	97	84
3B	IPN	YGOH	97	98
3C	semi-IPN	YGOAc	96	na
3D	semi-IPN	YGOAc	99	na

na nicht verfügbar

[0178] Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass die funktionellen Farben, YGOH oder YGOAc an die IPN-Netzwerke gebunden waren und nicht leicht fähig waren, zu wandern oder einfach extrahiert werden konnten. (Wanderung bezieht sich auf die physische Entfernung des Farbstoffs.) Im Gegensatz dazu wanderte der nicht-funktionelle Farbstoff SY98 nahezu vollständig aus den IPN-Materialien und wurde vollständig extrahiert, was anzeigte, dass nicht gebundene Farbe in den IPN-Materialien hoch beweglich war. Die Ergebnisse von Tabelle 3 zeigen deutlich an, dass die funktionellen fluoreszierenden Farbstoffe kovalent am interpenetrierenden Polymernetzwerk befestigt waren.

Beispiel 4

Mechanische Eigenschaften

[0179] Verschiedene der zuvor beschriebenen Beispiele wurden, wie vorher beschrieben, Zugüberprüfung und dynamischer mechanischer Analyse unterworfen, um den Bereich der Eigenschaften zu untersuchen, der aus IPN-Materialien erhalten werden kann. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4. Mechanische Eigenschaften ausgewählter Beispiele, die eine zweite Acrylatphase enthalten

Beispiel Nummer	Verwitterung (% Retention Farbstoff)	% Dehnung beim Bruch	Höchster Zug (MPa)	Modul (MPa)	Tg (°C)
1E	70 (232 h)	14	28,4	955,0	9, 51
1F	74 (232 h)	100	3,0	11,0	-12
1G	41 (232 h)	108	32,3	451,0	37
2B-1	77 (100 h)	406	30,0	22,6	14

[0180] Wie in Tabelle 4 gezeigt, wurden die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien durch Ändern der kontinuierlichen ersten Phase umfassend verändert, während die dispergierte zweite Acrylatphase unverändert blieb. Eine optimale Mikroumgebung des Farbstoffs wurde durch die Acrylatphase aufrechterhalten,

während eine Vielfalt physikalischer Eigenschaften durch Auswahl der kontinuierlichen Phase erhalten wurde. Dieses Konzept wird deutlich durch Vergleichen der Ergebnisse für Beispiel 1E und Beispiel 1F in Tabelle 4, wobei die Prozent Farbstoffretention für die zwei Proben nahezu identisch waren, während sich die mechanischen Eigenschaften dramatisch veränderten. Schließlich sollte angemerkt werden, dass die in Tabelle 4 beschriebenen mechanischen Eigenschaften nicht als untere und obere Grenzwerte betrachtet werden sollten. Im Allgemeinen wird der Bereich der mechanischen Eigenschaften, die erhalten werden können, dem Bereich der Eigenschaften ähnlicher sein, die erhalten werden, wenn alle möglichen Materialien der ersten Phase, wie vorstehend angegeben, betrachtet werden.

Beispiel 5

Wirkung von HALS

[0181] Die Zugabe gehinderter Amin-Lichtstabilisatoren (HALS) wurde bezüglich ihrer Wirkung auf die Beständigkeit fluoreszierender Farbstoffe bewertet. IPN-Folien, die Tinuvin 123™ (HALS) enthielten, wurden mit von Null bis 2 Prozent reichenden HALS-Einträgen hergestellt und in Verwitterungskammern unter beschleunigten Bedingungen, wie vorstehend beschrieben, verwittert. Die Probenherstellung ist nachstehend angegeben, während die Daten in Tabelle 5 gezeigt werden.

Beispiel 5A

[0182] In einem 100-ml-Kunststoffbecherglas wurden 23,71 g Polyol KM-10-1733™, enthaltend gelösten YG-OH-Farbstoff (0,125 g), (Struktur VI), mit einer Lösung von 1,75 g IOA, enthaltend 0,125 g gelöstes Perkadox™ 16 und 0,05 g BYK-066™, eine Lösung von 1,0 g EBAD, enthaltend 0,0075 g DBTDL, 2,0 g IOA, 10,25 g EBAD, 1,00 g Caprolactonacrylat, 0,38 g Uvinul N-3039™ und 0,00 g Tinuvin 123 vereinigt. Die Lösung wurde mit einem Spatel vermischt, mit 11,29 g of Desmodur N-3300™ behandelt, mit einem Luftmischer für 1 min. durchgerührt und für 3 min. unter Vakuum (500 mm Hg) entgast. Die Lösung wurde mit einem Messer zwischen zwei 15,2 cm breite Siliconbeschichtete PET-Trennlagen mit einer Stärke von 102 µm gestrichen, mit einem Temperaturanstieg von 70°C auf 120°C (2,5°C/min) gehärtet und bei 90°C für 16–17 Stunden nachgehärtet.

Beispiel 5B

[0183] Beispiel 5B wurde gemäß Beispiel 5A hergestellt, außer dass 0,05 g Tinuvin 123™ und eine Gesamtmenge von 0,15 g of Perkadox 16™ zugegeben wurden.

Beispiel 5C

[0184] Beispiel SC wurde gemäß Beispiel 5A hergestellt, außer dass 0,25 g Tinuvin 123 und eine Gesamtmenge von 0,23 g of Perkadox 16™ zugegeben wurden.

Beispiel 5D

[0185] Beispiel 5D wurde gemäß Beispiel 5A hergestellt, außer dass 0,50 g Tinuvin 123™ und eine Gesamtmenge von 0,33 g of Perkadox 16™ zugegeben wurden.

Beispiel 5E

[0186] Beispiel 5E wurde gemäß Beispiel 5A hergestellt, außer dass 1,0 g Tinuvin 123 und eine Gesamtmenge von Perkadox 16™ zugegeben wurden.

Tabelle 5. Wirkung von HALS-Einträgen auf die Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs

Beispiel Nummer	% HALS (Tinuvin 123)	% Farbstoffretention nach 204 h Verwitterung
5A	0,0	35
5B	0,1	55
5C	0,5	63
5D	1,0	61
5E	2,0	75

[0187] In Tabelle 5 zeigen die Daten, dass die Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs sich mit ansteigenden Mengen an HALS verbesserte, mindestens bis zu Einträgen von zwei Prozent.

Beispiel 6

Wirkung des Zugebens einer zweiten Phase, wenn nicht-funktionelle fluoreszierende Farben verwendet werden

[0188] In diesem Beispiel wird ein nicht-funktioneller fluoreszierender Farbstoff zu einer semi-IPN-Zusammensetzung gegeben. Im Besonderen wird SY98 zu einem semi-IPN auf EMAA/Acrylat-Basis gegeben. Die Proben werden gemäß ASTM-Standard G-26-96 in der Xenon-Lichtbogenvorrichtung verwittert und dann auf Prozent Höchstretention analysiert, wie vorstehend im Abschnitt Verwitterungsstudien beschrieben. Die Probenherstellung ist nachstehend beschrieben, während die Verwitterungsergebnisse in Tabelle 6 gezeigt sind.

Beispiel 6A

[0189] In diesem Beispiel wurde ein semi-IPN mit einem Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, (EMAA), Nucrel 699 und monofunktionellen und bifunktionellen Acrylatmonomeren hergestellt. Der fluoreszierende Farbstoff war ein nicht-funktioneller fluoreszierender Farbstoff (SY98, siehe Struktur V).

[0190] Zu 19,0 g einer Nucrel 699-Polymerschmelze, die in einem 150°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,12 g Tinuvin 770; 0,12 g Chimassorb 944; 0,24 g Darocur 4265; 0,24 g EBAD; und 0,045 g SY98, gelöst in 4,51 g POEA gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-Polyethylenterephthalat(PET)-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 110°C erwärmten Plattenpresse bei 208 MPa (30.000 Pfund/Quadratzoll) zu Folien gepresst, dann für 15 min. auf jeder Seite gleichzeitig unter Verwendung von Sylvania 350BL-Lampen gehärtet.

Beispiel 6B

[0191] In diesem Beispiel wurde eine EMAA-Folie mit einem Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, EMAA, (Nucrel 699) und einem nicht-funktionellen fluoreszierenden Farbstoff (SY98, siehe Struktur V) hergestellt.

[0192] Zu 24,0 g einer Nucrel 699-Polymerschmelze, die in einem 150°C-Brabender-Mischkopf bei 50 U/min. hergestellt wurde, wurden 0,24 g Chimassorb 944 und 0,045 g SY98 gegeben. Nach der abschließenden Zugabe, wurde das Vermischen für fünf Minuten bei 150°C (100 U/min.) fortgesetzt. Das Gemisch wurde entfernt und zwischen 102-µm-Polyethylenterephthalat(PET)-Silicon-Trennlagen unter Verwendung einer auf 120°C erwärmten Plattenpresse bei 172 MPa (25.000 Pfund/Quadratzoll) zu Folien gepresst.

Tabelle 6. Wirkung der Verwendung eines nicht-funktionellen fluoreszierenden Farbstoffs bei beschleunigter Verwitterung

Bsp. #	Erste Phase	Zweite Phase	Farbstoff	Gew.-% Farbstoff	Folien-stärke (mm)	100 h
6A	EMAA	Acrylat	SY98	0,2	0,13	25
6B*	EMAA	keine	SY98	0,2	0,10	11

*Vergleichsbeispiel

[0193] Die Daten in Tabelle 6 zeigen, dass, wenn ein nicht-funktioneller fluoreszierender Farbstoff verwendet wurde, die Retention des fluoreszierenden Farbstoffs bei Zugabe der zweiten Phase zum Thermoplast erhöht wurde. Das zeigte an, dass Zugeben einer zweiten Komponente, um die Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs zu erhöhen, auch nützlich war, wenn funktionelle fluoreszierende Farbstoffe nicht verfügbar waren oder aus anderen Gründen nicht verwendet werden konnten.

Beispiel 7

Demonstration verschiedener Mengen der dispergierten Phase

[0194] In diesem Beispiel wurden semi-IPNs mit Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, Nucrel 699, mit veränderten Mengen an Acrylatmonomer hergestellt. Die Acrylatmengen reichten von 0 bis 40 Gew.-%. Beispiele wurden gemäß Beispiel 2A-2 hergestellt, nur abweichend in der Menge des Acrylatmonomers.

Tabelle 7. Wirkung veränderter Mengen an Acrylat auf Prozent zurückbehaltenen fluoreszierenden Farbstoff

Beispiel Nummer	%-Anteil Acrylat	% Zurückbehaltener fluoreszierender Farbstoff nach 100 h Verwitterung
2A-2*	0,0	9
7A	5,0	26
7B	10,0	34
7C	15,0	43
2A-1	20,0	54
7D	25,0	48
7E	30,0	56
7F	40,0	60

*Vergleichsbeispiel

[0195] In Tabelle 7 zeigen die Daten, dass sich die Retention des fluoreszierenden Farbstoffs mit ansteigenden Mengen an Acrylat verbesserte, mit einer bei einer Menge von 5% Acrylat beobachteten wesentlichen Verbesserung der Retention des fluoreszierenden Farbstoffs.

Beispiel 8

Demonstration erhöhter Retention der fluoreszierenden Emissionsintensitäten

[0196] Die Fluoreszenzemissionsintensitäten der Beispiele 2A-1, 2A-2, und 7A-F wurden vor und nach der Verwitterung gemessen. Die Intensitäten wurden gemessen und ein Wert „Prozent zurückbehaltene Fluoreszenzemissionsintensität" wurde berechnet, wie vorstehend im Abschnitt Fluoreszenz beschrieben.

Tabelle 8. Prozent zurückbehaltene Fluoreszenzemission

Beispiel #	%-Anteil Acrylat	% Zurückbehaltene Fluoreszenzemissions-intensität nach 100 h Verwitterung
2A-2*	0,0	37
7A	5,0	82
7B	10,0	98
7C	15,0	96
2A-1	20,0	102
7D	25,0	89
7E	30,0	95
7F	40,0	88

*Vergleichsbeispiel

[0197] In Tabelle 8 zeigen die Daten, dass sich die Retention der Fluoreszenzemissionsintensität mit ansteigenden Mengen an Acrylat erhöhte, und bei 10% Acrylat ein Plateau erreichte.

Beispiel 9

[0198] Demonstration anderer anwendbarer Farbstoffklassen neben Thioxanthen Der Nutzen einer dispergierten zweiten Phase kann an zahlreichen Farbstoffklassen, einschließlich Thioxanthen und Perylenimid, gezeigt werden. Ein semi-IPN, Beispiel 9A, wurde mit einem fluoreszierenden Perylenimidfarbstoff Lumogen™ F Red 300 (BASF, Rensselaer, New York) gemäß dem Verfahren von Beispiel 2A-1 hergestellt, nur abweichend im Ersetzen der 0,14% fluoreszierender Thioxanthenfarbstoff YGOAc durch 0,2% fluoreszierenden Perylenimidfarbstoff Lumogen F Red 300. Beispiel 9B war das gemäß Beispiel 9A, aber ohne Acrylatmonomere oder einen Photoinitiator, hergestellte Vergleichsbeispiel.

Tabelle 9. Prozent Retention fluoreszierender Perylenimidfarbstoff Lumogen F Red 300 nach Verwitterung

Beispiel Nr.	Beschreibung	100 h	200 h	300 h
9A	EMAA mit Acrylat	79	65	52
9B*	EMAA ohne Acrylat	76	40	14

*Vergleichsbeispiel

[0199] In Tabelle 9 zeigen die Daten, dass Lumogen F Red 300, ein fluoreszierender Perylenimidfarbstoff ebenfalls aus der Zugabe einer dispergierten zweiten Phase Nutzen zieht.

Patentansprüche

1. Interpenetrierendes Polymer-Netzwerk (IPN) oder semi-interpenetrierendes Polymer-Netzwerk (semi-IPN), umfassend:
a) eine erste Phase, die kontinuierlich ist und ein flexibles Polymer umfasst, und
b) eine zweite Phase, die eine dispergierte oder kontinuierliche Phase ist, welche im Hinblick auf Fluoreszenz beständig ist und zwischen 0,01 und 2,00 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung) eines fluoreszierenden Farbstoffs sowie ein Polymer umfasst, wobei das Polymer die Beständigkeit des fluoreszierenden Farbstoffs erhöht und wobei der fluoreszierende Farbstoff kovalent an das Polymer der zweiten Phase gebunden ist.

2. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer der ersten Phase aus Polyurethanen, Polyolefinen, Copolymeren von Olefinen, Blockcopolymeren, Polyvinylchlorid, natürlichen und synthetischen Kau-

tschuken, Siliconkautschuk und Fluorelastomeren ausgewählt ist.

3. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die zweite Phase aus Polymeren von Acrylaten, Epoxiden und Cyanatestern ausgewählt ist.

4. IPN oder semi-IPN gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polymer der ersten Phase in einer Menge im Bereich von 30 bis 99 Gew.-% und das Polymer der zweiten Phase in einer Menge im Bereich von 1 bis 70 Gew.-% des Gesamtgewichts des Netzwerks vorhanden ist.

5. IPN oder semi-IPN gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymer der ersten Phase ein Olefincopolymer oder ein Polyurethan und das Polymer der zweiten Phase ein aromatisches Polyacrylat umfasst.

6. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 3 oder Anspruch 5, wobei das Acrylat eine Kombination aus einem monofunktionellen Acrylat oder Methacrylat und einem polyfunktionellen Acrylat oder Methacrylat ist.

7. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 3 oder Anspruch 5 oder Anspruch 6, wobei das Acrylat durch einen thermischen Initiator oder einen Photoinitiator polymerisiert ist.

8. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 2 oder Anspruch 5, wobei das Polyurethan aus einer Polyisocyanatkomponente hergestellt ist, welche aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Polyisocyanaten oder einer Kombination davon ausgewählt ist.

9. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 8, wobei das Polyurethan aus einem Coreaktanten hergestellt ist, welcher mindestens einen Rest, welche aus reaktiven Resten mit 2 bis 50 Hydroxylgruppen und reaktiven Aminresten ausgewählt ist, umfasst.

10. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 2 oder Anspruch 8 oder Anspruch 9, ferner umfassend einen Urethankatalysator, welcher aus tertiären Aminen, Salzen von schwachen Säuren und metallorganischen Verbindungen ausgewählt ist.

11. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 2, wobei das Polyolefin ein Homopolymer oder ein Copolymer eines α-Olefins ist.

12. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 3, wobei das Epoxypolymer aus einer Polymerisation von 1,2-, 1,3- und 1,4-cyclischen Ethern abgeleitet ist.

13. IPN oder semi-IPN gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Polymer der ersten Phase eine Glasübergangstemperatur (Tg) von höchstens 40°C hat.

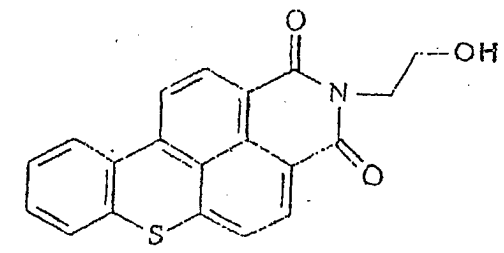
14. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 12, ferner umfassend ein Härtungsmittel für die Epoxymonomere, welches mindestens eine Komponente ist, welche aus einem Photokatalysator oder einem thermischen Härtungsmittel ausgewählt ist.

15. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 3, wobei das Polymer durch Polymerisation von Cyanatestermonomeren oder -oligomeren, welche in Gegenwart einer wirksamen Menge einer metallorganischen Verbindung gehärtet werden, hergestellt ist.

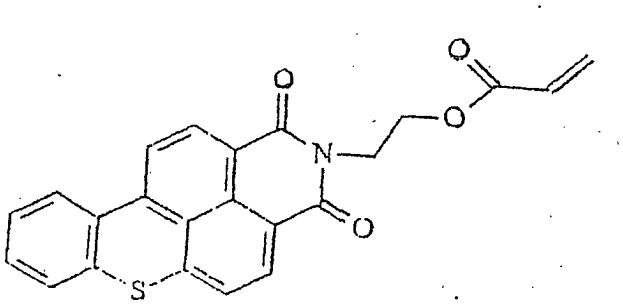
16. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 1, welches ferner einen gehinderten Aminlichtstabilisator umfasst.

17. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 1, wobei der Farbstoff mindestens einen Farbstoff, welcher aus Perylenimid und Thioxanthen ausgewählt ist, umfasst.

18. IPN oder semi-IPN gemäß Anspruch 1, wobei der Farbstoff mindestens eine der folgenden Strukturformeln aufweist



und



19. Straßenmarkierung, welche ein interpenetrierendes Polymer-Netzwerk (IPN) oder ein semi-interpenetrierendes Polymer-Netzwerk (semi-IPN), wie in einem der Ansprüche 1 bis 18 definiert, umfasst.

20. Straßenmarkierung gemäß Anspruch 19, wobei die Straßenmarkierung ein Straßenmarkierungsstreifen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen