



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 35 773 T2** 2007.09.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 073 685 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 35 773.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/24300**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 960 209.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/048928**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.11.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **30.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.02.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **30.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 2/48** (2006.01)

**C08F 22/40** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

**C08L 71/00** (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo,  
JP; Sun Chemical Corp., Parsippany, N.J., US**

(74) Vertreter:

**Vossius & Partner, 81675 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BIRO, Anthony, David, Branchburg, NJ 08876, US;  
LAKSIN, Mikhail, Scotch Plains, NJ 07076, US;  
SAKURAI, Yoshinobu, Chiba-ken 285-8668, JP;  
YONEHARA, Hisatomo, Chiba-ken 285-8668, JP;  
TAKAHASHI, Katsuji, Chiba-ken 285-8668, JP**

(54) Bezeichnung: **WASSERVERTRÄGLICHE ENERGIE-HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNGEN, DIE MALEIMIDDERI-  
VATE ENTHALTEN**

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

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Wasser kompatible durch aktive Energie härtbare Zusammensetzungen enthaltend ein Maleimidderivat, die für die Herstellung von verschiedenen Beschichtungen, Druckfarben, Oberflächenfinishmittel, Formkörper, laminierten Platten, Klebstoffen und Bindemitteln geeignet sind. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Wasser kompatible durch aktive Energie härtbare Zusammensetzungen, die in Abwesenheit eines Photoinitiators mit einer Bestrahlungsquelle zweckmäßiger Intensität und zweckmäßigem Energiewert gehärtet werden können.

**[0002]** Eine durch aktive Energiestrahlen härtbare Zusammensetzung, die durch Bestrahlung mit aktiver Energie, wie thermischer Energie, Ultraviolettlicht, sichtbares Licht, und dergleichen, polymerisiert wird, hat den Vorteil, dass sie rasch härtet. Daher werden durch aktive Energie härtbare Zusammensetzungen weit verbreitet als Anstrichmittel, Druckfarben, Klebstoffe, Beschichtungsmittel, und dergleichen, eingesetzt. Jedoch können herkömmliche, durch ultraviolette aktive Energie härtbare Zusammensetzungen, eine Polymerisation, allein durch Bestrahlung mit einer Energiequelle nicht einleiten, so dass es erforderlich ist, einen Photoinitiator zu verwenden. Wenn Photoinitiatoren in großen Mengen verwendet werden, dann schreitet die Härtung rasch voran, was die Verwendung großer Photoinitiator Mengen fördert.

**[0003]** Als Photoinitiatoren werden im Allgemeinen Verbindungen eingesetzt, die einen aromatischen Ring besitzen, da sie ultraviolettes Licht wirksam absorbieren. Diese Verbindungen sind jedoch dahingehend mit Problemen behaftet, dass die gehärteten Materialien nach Einwirkung von Wärme oder Licht vergilben. Dazu kommt noch, dass durch Energie härtbare Monomere und Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht, die aufgrund ihrer Löslichkeit, einer zur effektiven Initiierung der Photopolymerisation notwendigen Eigenschaft, üblicherweise als Photoinitiatoren verwendet werden, unglücklicherweise hohe Dampfdrücke aufweisen. Deshalb neigen sie dazu, bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 150 °C unangenehme Gerüche abzugeben. Weil zum Beispiel Infrarotlicht aus einer Ultraviolettenergiequelle erzeugt wird, werden durch aktive Energie härtbare Zusammensetzungen beim Kontakt mit solchen Lichtquellen stark erhitzt. Das Erhitzungsproblem wird vergrößert, wenn die Ultraviolettlichtlampen Seite an Seite angeordnet und verwendet werden. Die von dem Photoinitiator abgegebenen unangenehmen Gerüche führen zu einer ungesunden Arbeitsumgebung.

**[0004]** Nichtumgesetzte oder zersetzte Photoinitiatoren bleiben in den herkömmlichen durch Energie härtbaren Zusammensetzungen sogar nach Bestrahlung durch die Härtungsquelle der aktiven Energie zurück. Diese nichtumgesetzten oder zersetzten Photoinitiatoren verursachen Probleme, wie eine Veränderung der Farbe des gehärteten Films nach Gelb, unangenehme Gerüche, und dergleichen, wenn der gehärtete Film Hitze oder Licht ausgesetzt wird. Wenn zum Beispiel ein Material mit hoher Temperatur, wie ein Thermokopf, eine durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung kontaktiert, die einen Photoinitiator enthält, dann werden starke unangenehme Gerüche abgegeben. Wenn diese gehärteten Zusammensetzungen nach dem Bestrahlen mit Wasser kontaktiert werden, wird schließlich der nichtumgesetzte Photoinitiator ausgeschwemmt; deshalb ist die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung für Anwendungen als Nahrungsmittelverpackung nicht geeignet.

**[0005]** Um einige dieser Probleme zu lösen, präsentiert der Stand der Technik viele Optionen. Zum Beispiel offenbart die JP-A-58-89609 ein durch Energie härtpbares Harz, umfassend ein Polymer mit einer polymerisierbaren ungesättigten Acrylgruppe und ein in einem organischen Lösungsmittel lösliches Styrol, enthaltend ein thermoplastisches Acrylharz, das keinen Photoinitiator erfordert.

**[0006]** Die WO 89/05827 lehrt photopolymerisierbare Klebstoff-Zusammensetzungen, die ein Copolymer aus Methacrylat-Monomer und/oder Methylacrylat und ein photopolymerisierbares Monomer umfassen. Diese photohärtbaren Zusammensetzungen können jedoch durch praktische Bestrahlungsenergiequellen nicht ausreichend vernetzt werden.

**[0007]** Die US-A-4,066,523 offenbart kathodische Elektrobeschichtungs-Zusammensetzungen, die einen Bis-Maleimid-Vernetzer enthalten. Die wasserkompatiblen Beschichtungs-Zusammensetzungen der US-A-5,034,279 enthalten ebenfalls Bis-Maleimide als Vernetzer. Die WO 98/07759 befasst sich mit Polymerisationsprozessen unter Verwendung von aliphatischen Maleimiden.

**[0008]** Das US-Patent 5,446,073 und Polymer Preprints, Bd. 37, Nr. 2, S. 348-49, 1996, offenbaren ein Photopolymerisationsverfahren, bei dem Materialien vom Maleimid-Typ mit Vinylethern und Acrylaten vermischt werden, um einen festen Film zu erzeugen. Der Polymerisationsmechanismus schließt einen Ladungstransferkomplex ein, der durch einen Elektronenakzeptor und einen Elektronendonator gebildet wird. Jedoch sind vie-

le der Maleimide fest und in Acrylaten kaum gelöst.

**[0009]** Das Polymer Letters, Bd. 6, S. 883-88, 1968, berichtet, dass Maleimidderivate in Abwesenheit von Photoinitiatoren durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht polymerisiert werden können. Die japanischen Patentanmeldungen JP-A-61-250064, JP-A-62-64813 und JP-A-62-79243 lehren durch aktive Energie härtbare Zusammensetzungen, die Maleimidderivate wie Alkylmaleimide und Arylmaleimide umfassen. Jedoch zeigen diese Maleimidderivate niedrige Photoinitiatoreigenschaften, so dass es erforderlich ist, erhebliche Mengen an Photoinitiator in den Maleimid-Zusammensetzungen zu verwenden.

**[0010]** Das US-Patent 3,920,618 und die japanischen Patentanmeldungen JP-A-50-123138 und JP-A-51-47940 offenbaren photopolymerisierbare Polymere, die eine  $\alpha$ -Aryl substituierte Maleimidgruppe in einer Seitenkette aufweisen. Es ist wohl bekannt, dass diese Maleimide vom Seitenkettentyp durch ultraviolette Bestrahlung (d.h. 2+2-Photocycloadditionsreaktion) vernetzt werden können. Das US-Patent 4,079,041 und das europäische Patent 21019 lehren Polymere, die Maleimidgruppen vom Seitenkettentyp mit Alkylsubstituenten aufweisen. Jedoch können diese Maleimide vom Seitenkettentyp nicht zur Bildung von linearen Polymeren durch Photopolymerisation verwendet werden. Deshalb werden sie am herkömmlichsten zur Herstellung von negativen Druckplatten verwendet. Zusätzlich benötigt die photovernetzende Dimerisierungsreaktion eine ziemlich lange Zeit (mehrere zehn Sekunden bis mehrere Minuten) sogar mit einer überschüssigen Menge von Bestrahlungsenergie.

**[0011]** Polymer Materials Science and Engineering, Bd. 72, S. 470-72, 1995, und Proceedings of RadTech Europe 95, S. 34-56, 1995, offenbaren photohärtbare Zusammensetzungen umfassend Maleimidderivate als Elektronenakzeptoren und Vinylether als Elektronendonoren. Die in diesen Druckschriften dargestellten photopolymerisierbaren Zusammensetzungen 1,4-Bis(vinyloxymethyl)cyclohexan und N-Cyclohexylmaleimid oder 4-Hydroxybutylvinylether und N-(Hydroxyalkyl)maleimid werden durch ultraviolette Bestrahlung in Abwesenheit eines Photoinitiators polymerisiert. Jedoch tritt eine Härtung der aufgetragenen Filme nicht ein, d.h. die aufgetragenen Filme behalten den flüssigen Zustand nach der ultravioletten Bestrahlung bei.

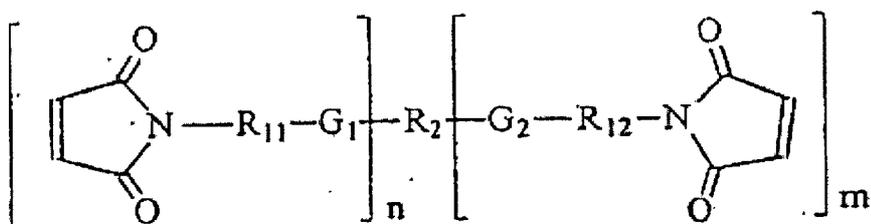
**[0012]** Die WO 98/07759 beschreibt durch Energie härtbare Zusammensetzungen, wobei wasserlösliche Maleimide mit Acrylaten in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert werden, um einen gehärteten Film zu erzeugen.

**[0013]** Die oben beschriebenen Polymerisationsverfahren teilen zahlreiche Probleme, die als das Erfordernis nach hoher Bestrahlungsintensität zusammengefasst werden können, um ausreichend zu härten; die Maleimidderivate sind bei Umgebungstemperatur fest, was nicht nahegelegt, ob sie durch Bestrahlung in Abwesenheit eines Photoinitiators homopolymerisiert werden oder werden können; Schwierigkeit, gehärtete Beschichtungen mit praktischen Eigenschaften zu erhalten und die Angabe des breiten Bereiches von offenbarten härtbaren Zusammensetzungen; das Erfordernis der höheren Bestrahlungsenergie als praktisch für die Vernetzung (Photodimerisierung). Jedoch beschreibt keine dieser Referenzen durch aktive Energie härtbare Zusammensetzungen, die Wasser enthalten, oder durch Energie härtbare Zusammensetzungen, die mit Wasser kompatibel sind.

**[0014]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, durch aktive Energie härtbare Wasser kompatible Zusammensetzungen bereitzustellen, die keinen Photoinitiator enthalten, beim Härten keine unangenehmen Gerüche erzeugen oder vergilben, oder Materialien aus dem gehärteten Film beim Kontakt mit Wasser oder Lösungsmittel ausschwitzen.

**[0015]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine durch aktive Energie härtbare Wasser kompatible Zusammensetzung bereitzustellen, die mit einer Energiequelle von praktischer Intensität und Energiewert photopolymerisiert werden kann und Beschichtungen ergibt, die Härtungsgeschwindigkeiten, Glanz, Härte und Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen, die mit denen von herkömmlichen durch Energie härtbaren Systemen unter Verwendung von Photoinitiatoren vergleichbar sind.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung ist eine durch aktive Energie härtbare Wasser kompatible Zusammensetzung, die eine Wasser kompatible Verbindung, Wasser und ein Maleimidderivat umfasst, das durch die folgende Formel (1) dargestellt ist:



wobei  $n$  und  $m$  jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten, und die Summe von  $m$  und  $n$  gleich 6 oder kleiner ist;

$R_{11}$  und  $R_{12}$  jeweils unabhängig eine Verknüpfungsgruppe bedeuten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylengruppe, einer alicyclischen Gruppe, einer Arylalkylengruppe und einer Cycloalkylalkylengruppe (die Arylalkylengruppe und die Cycloalkylalkylengruppe können jeweils eine Aryl- oder Cycloalkylgruppe als eine Hauptkette oder eine verzweigte Kette aufweisen);

$G_1$  und  $G_2$  jeweils unabhängig eine Esterverknüpfung bedeuten, dargestellt durch  $-\text{COO}-$  oder  $-\text{OCO}-$ ; und  $R_2$  eine Verknüpfungskette mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Poly)ether- oder (Poly)esterverknüpfungsketten, in der mindestens eine Gruppe aus einer Gruppe oder Gruppen besteht, ausgewählt aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylengruppe, einer Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe, einer alicyclischen Gruppe, einer Arylgruppe, und einer Arylalkylengruppe und einer Cycloalkylalkylengruppe, die über mindestens eine Verknüpfung verbunden ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Ether- und einer Esterverknüpfung.

**[0017]** Die durch aktive Energie härtbaren Wasser kompatiblen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten ein Maleimidderivat der oben erwähnten Formel 1. Für die Variablen  $R_{11}$  und  $R_{12}$  der Formel 1 schließen für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Beispiele von  $R_{11}$  und  $R_{12}$  geradkettige Alkylengruppen, wie eine Methylengruppe, Ethylengruppe, Trimethylengruppe, Tetramethylengruppe, Pentamethylengruppe, Hexamethylengruppe, Heptamethylengruppe, Octamethylengruppe, Nonamethylengruppe, Decamethylengruppe, Undecamethylengruppe, Dodecamethylengruppe und dergleichen ein; Alkylengruppen, die eine verzweigte Alkylgruppe haben, wie eine 1-Methylethylengruppe, 1-Methyltrimethylengruppe, 2-Methyltrimethylengruppe, 1-Methyltetramethylengruppe, 2-Methyltetramethylengruppe, 1-Methylpentamethylengruppe, 2-Methylpentamethylengruppe, 3-Methylpentamethylengruppe, Neopentylgruppe und dergleichen ein; alicyclische Gruppen, wie eine Cyclopentylengruppe, Cyclohexylengruppe und dergleichen ein; Arylalkylengruppen mit einer Arylgruppe an einer Hauptkette oder einer Seitenkette, wie eine Benzylengruppe, 2,2-Diphenyltrimethylengruppe, 1-Phenylethylengruppe, 1-Phenyltetraethylengruppe, 2-Phenyltetraethylengruppe und dergleichen ein; Cycloalkylalkylengruppe, die eine alicyclische Gruppe an einer Hauptkette oder einer Seitenkette hat, wie eine Cyclohexylmethylengruppe, 1-Cyclohexylethylengruppe, 1-Cyclohexyltetraethylengruppe, 2-Cyclohexyltetraethylengruppe und dergleichen ein. Jedoch sind diesen Gruppen keine besonderen Beschränkungen auferlegt.

**[0018]** Wenn das mittlere Molekulargewicht von  $R$  als eine (Poly)ether- oder (Poly)esterverknüpfungskette kleiner als 100 ist, dann sind die Härtungseigenschaften des Maleimids davon schlecht. Selbst dann, wenn die Zusammensetzungen gehärtet werden, neigt die Gelfraktion der Energie-gehärteten Zusammensetzung dazu, niedriger zu sein.

**[0019]** Die Gelfraktion ist der prozentuale Anteil an Material, der zurückbleibt, nachdem ein gehärteter Film unter Rückfluss behandelt wurde, zum Beispiel in Methyläthylketon für 3 Stunden bei 80 °C, anschließend bei 100 °C für eine Stunde getrocknet. Eine) gehärtetes) Maleimidderivat oder Zusammensetzung, das/die eine 99,8%-ige Gelfraktion aufweist, bedeutet, dass nur 0,2% der Matrix durch die obige Rückflussbehandlung gelöst wurde (d.h. ein hoher Umsetzungsgrad).

**[0020]** Die prozentuale Umsetzung ist definiert als das Verhältnis der funktionellen Gruppen zu einer vernetzten Matrix, das über das Verschwinden einer IR-Absorptionsbande während dem Verlauf von 20 Bestrahlung verfolgt wurde. Diese Echtzeit-IR-Messung gestattet eine Quantifizierung der prozentualen Umsetzung und gibt einen Einblick in die Reaktivität der Zusammensetzung während der Bestrahlung.

**[0021]** Die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) zeigen einen Plot der prozentualen Umsetzung von Maleimid zu polymerisiertem Maleimidmaterial mit der Zeit, gemessen mit der Echtzeit-IR-Analyse.

**[0022]** Wie oben erwähnt, verschlechterten sich die Härtungseigenschaften des Maleimids mit abnehmendem Molekulargewicht von  $R_2$ . Die [Fig. 1](#) zeigt einen Plot von Echtzeit-IR-Daten für ein Bismaleimidderivat

(Struktur gezeigt), in dem  $R_2$  Polytetramethylenglycol ist. Mit abnehmendem Molekulargewicht der Wiederholungseinheit ( $n$ ) (d.h. 4000 (Kurve 1); 3000 (Kurve 2); 1000 (Kurve 3); 650 (Kurve 4); und 250 (Kurve 5)) wird die Umsetzungsgeschwindigkeit geringer. Wo jedoch das Molekulargewicht von  $R_2$  (Kurve 6) kleiner als 100 ist, zeigen jedoch die Echtzeit-IR-Daten, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit träge ist. Das unterstützt die Verwendung von Maleimidderivaten, wobei  $R_2$  (d.h. die Poly(ether)-, Poly(ester)-Verknüpfungskette) größer als 100 ist, weil ein niedrigerer Wert geringere Umsetzungsgeschwindigkeiten ergibt.

**[0023]** Die [Fig. 2](#) zeigt einen Plot von Echtzeit-IR-Daten für ein Bismaleimidderivat (Struktur gezeigt), in dem  $R_2$  Polyethylenglycol ist. Mit abnehmendem Molekulargewicht der Wiederholungseinheit ( $n$ ) (d.h. 1000 (Kurve 1); 600 (Kurve 2); 400 (Kurve 3); 300 (Kurve 4)) wird die Umsetzungsgeschwindigkeit geringer. Wo jedoch das Molekulargewicht von  $R_2$  (Kurven 5 und 6) kleiner als 100 ist, zeigen jedoch die Echtzeit-IR-Daten, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit träge ist.

**[0024]** Deswegen legen die Ergebnisse aus den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) nahe, dass das mittlere Molekulargewicht von  $R_2$  größer sein soll als 100. Andererseits, wenn das mittlere Molekulargewicht von  $R_2$  größer als 100.000 ist, wie in dem Fall eines Polyols oder eines Polyesters, dann ist das Rohmaterial für die Verknüpfungsketten von Natur aus fest und zeigt eine geringe Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln bei Umgebungstemperatur. Nach deren Erhalt sind diese Maleimidderivate praktisch unlöslich in herkömmlichen Lösungsmitteln, was es deswegen schwer macht, einen Film zu erhalten und ihn zu härten. Sogar wenn ein gehärteter Beschichtungsfilm erhalten wird, zeigen die Oberflächen der Beschichtung Unebenheit. Deshalb ist es nicht geeignet, dass das mittlere Molekulargewicht von  $R_2$  größer als 100.000 ist.  $R_2$  kann ferner eine Verknüpfung sein umfassend ein Oligomer oder ein Polymer, das die oben beschriebenen (Poly)ether- und (Poly)esterguppen als Wiederholungseinheiten enthält. Beispiele von  $R_2$ , die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen (Poly)ether- oder (Poly)esterverknüpfungsketten mit einem mittleren Molekulargewicht in einem Bereich von 100 bis 100.000 ein.

**[0025]** Durch  $R_2$  dargestellte Verknüpfungsketten schließen ein: eine (Poly)ether(poly)ol-Restgruppe; eine (Poly)ester(poly)ol-Restgruppe; einen (Poly)carboxylat{(poly)ether(poly)ol}ester mit einer Polycarbonsäure-Restgruppe an einem Ende; einen (Poly)carboxylat{(poly)ester(poly)ol}ester mit einer Polycarbonsäure-Restgruppe an einem Ende; und (Poly)epoxide, die die Verknüpfungsketten bilden.

**[0026]** Durch eine (Poly)ether(poly)ol-Restgruppe dargestellte Verknüpfungsketten weisen ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 auf und umfassen einen Teil, in dem mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $C_2$ - $C_{24}$  Alkylengruppe; einer  $C_3$ - $C_{24}$  alicyclischen Gruppe; und einer  $C_6$ - $C_{24}$  Arylgruppe, verbunden mit einer Ether-Verknüpfungskette oder einer Wiederholungseinheit davon. Beispiele für (Poly)ether(poly)ole, die die Verknüpfungskette bilden, schließen Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, Polytetramethylenglykol und dergleichen ein; modifizierte Alkylenglykole ein, bei denen Ethylenglykol, Propandiol, Propylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycerin, Ditrimehylolpropan, Dipentaerythrit und dergleichen durch Ethylenoxide, Propylenoxide, Butylenoxide und Tetrahydrofuran modifiziert sind. Unter diesen (Poly)ether(poly)olen werden modifizierte Alkylenglykole bevorzugt. Weitere Beispiele für (Poly)ether(poly)ole, die die obige Verknüpfungskette bilden, schließen Kohlenwasserstoffpolyole, wie ein Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid, ein Copolymer aus Propylenglykol und Tetrahydrofuran, ein Copolymer aus Ethylenglykol und Tetrahydrofuran, Polyisopren glykol, hydriertes Polyisopren glykol, Polybutadienglykol, hydriertes Polybutadienglykol und dergleichen ein; mehrwertige Alkoholverbindungen, wie z.B. Polytetramethylenhexaglycerinether (durch Tetrahydrofuran modifiziertes Hexaglycerin) und dergleichen ein. Diesen (Poly)ether(poly)olen sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt.

**[0027]** Durch eine (Poly)ester(poly)ol-Restgruppe dargestellte Verknüpfungsketten weisen ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 auf und umfassen einen Teil, in dem mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen  $C_2$ - $C_{24}$  Alkylengruppe; einer  $C_3$ - $C_{24}$  alicyclischen Gruppe; und einer  $C_6$ - $C_{24}$  Arylgruppe, mit einer Ester-Verknüpfungskette oder einer Wiederholungseinheit davon verbunden ist. Beispiele von (Poly)ester(poly)olen, die die Verknüpfungskette bilden, schließen ein: (Poly)alkylenglykole, wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, Polytetramethylenglykol, Ethylenglykol, Propandiol, Propylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycerin, Ditrimehylolpropan, Dipentaerythrit und dergleichen ein, die durch  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton und Methylvalerolacton modifiziert sind; aliphatische Polyesterpolyole, die durch Veresterung von aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Dimersäure und dergleichen, mit Polyolen, wie Neopentylglykol, Methylpentandiol und derglei-

chen, synthetisiert wurden; aromatische Polyesterpolyole, die durch Veresterung von aromatischen Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure und dergleichen, mit Polyolen, wie Neopentylglykol und dergleichen, synthetisiert wurden; Esterverbindungen, erhalten durch Veresterung von mehrwertigen Alkoholen, wie Polycarbonatpolyol, Acrylpolyol, Polytetramethylenhexaglycerylether (durch Tetrahydrofuran modifiziertes Hexaglycerin) und dergleichen mit Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Itaconsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure und dergleichen ein; Verbindungen, die eine Polyolgruppe haben, wie ein Monoglycerid, erhalten durch Umesterung von mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, mit tierischen und pflanzlichen Fettsäureestern und dergleichen. Diesen (Poly)ester(poly)olen sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt.

**[0028]** Durch einen (Poly)carboxylat{(poly)ether(poly)ol}ester dargestellte Verknüpfungsketten, die eine Polycarbonsäure-Restgruppe an einem Ende aufweisen, erhalten durch Veresterung von (Poly)ether(poly)ol mit einer C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Carbonsäure (der Ausdruck von "C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Carbon" wird hiernach als eine Polycarbonsäure abgekürzt), die ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 100.000 aufweisen und einen Teil umfassen, in dem mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> Alkylengruppe; einer C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> alicyclischen Gruppe; und einer C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Arylgruppe, verbunden mit einer Ether-Verknüpfungskette oder einer die Teile umfassenden Wiederholungseinheit. Beispiele für (Poly)carboxylat{(poly)ether(poly)ol}ester, die eine Polycarbonsäure an einem Ende haben, die die Verknüpfungskette bilden, schließen (Poly)carboxylat{(poly)ether(poly)ol}ester ein, die eine Polycarbonsäure an einem Ende haben, erhalten durch Veresterung von Polycarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Itakonsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Benzolpentacarbonsäure, Benzolhexacarbonsäure, Zitronensäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Cyclohexantricarbonsäure und dergleichen, mit (Poly)ether(poly)olen, wie oben beschrieben und dergleichen. Diesen Estern sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt.

**[0029]** Durch einen (Poly)carboxylat{(poly)ester(poly)ol}ester dargestellte Verknüpfungsketten, die eine Polycarbonsäure-Restgruppe an einem Ende aufweisen, erhalten durch Veresterung von (Poly)ester(poly)ol und einer Polycarbonsäure, die ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 aufweisen und einen Teil umfassen, in dem mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> Alkylengruppe; einer C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> alicyclischen Gruppe; und einer C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> Arylgruppe, verbunden mit einer Ether- und einer Esterverknüpfungskette oder einer die Teile umfassenden Wiederholungseinheit. Beispiele für (Poly)carboxylat{(poly)ester(poly)ol}ester, die eine Polycarbonsäure an einem Ende haben, die die Verknüpfungskette bilden, schließen (Poly)carboxylat{(poly)ester(poly)ol}ester ein, die eine Polycarbonsäure an einem Ende haben, erhalten durch Veresterung von Polycarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Itakonsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Benzolpentacarbonsäure, Benzolhexacarbonsäure, Zitronensäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Cyclohexantricarbonsäure und dergleichen, mit (Poly)ester(poly)olen, wie oben beschrieben und dergleichen. Diesen Estern sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt.

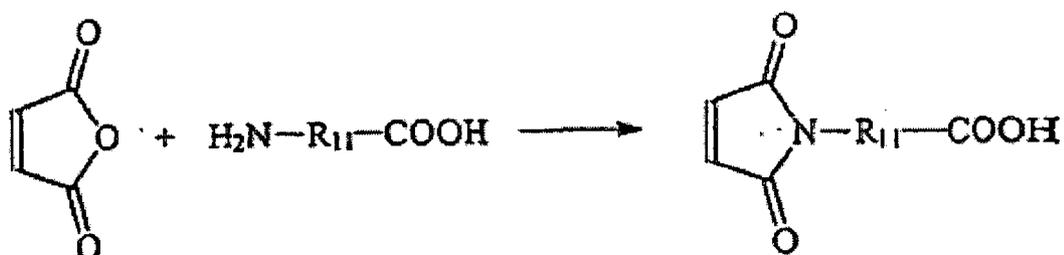
**[0030]** Verknüpfungsketten erhalten durch Ringöffnungsreaktion von Polyepoxiden, die ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 aufweisen und einen Teil umfassen, in dem mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> Alkylengruppe; einer C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> alicyclischen Gruppe; und einer C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> Arylgruppe, verbunden mit einer Etherverknüpfungskette oder einer die Teile umfassenden Wiederholungseinheit und dergleichen. Diesen Verknüpfungsketten sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt. Beispiele für (Poly)epoxide, die die Verknüpfungskette bilden, schließen mit Epichlorhydrin modifiziertes Bisphenol-artiges Epoxyharz ein, synthetisiert durch Umsetzung von (Methyl)epichlorhydrin mit Bisphenol A, Bisphenol F, das modifizierte Ethylenoxid davon, das modifizierte Propylenoxid davon; das mit Epichlorhydrin modifizierte hydrierte Bisphenol-artige Epoxidharz, synthetisiert durch Umsetzung von (Methyl)epichlorhydrin mit hydriertem Bisphenol A und hydriertem Bisphenol F, und durch die Umsetzung von mit Ethylenoxid modifiziertem oder Propylenoxid modifiziertem, hydriertem Bisphenol A und Bisphenol F; Epoxynovolakharz; Verbindungen, erhalten durch Umsetzung von Phenol, Bisphenol und dergleichen mit (Methyl)epichlorhydrin; aromatisches Epoxidharz, wie Glycidylester von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Pyromellitsäure und dergleichen; Polyglycidylether, synthetisiert aus Glykolen, wie (Poly)ethylenglykol, (Poly)propylenglykol, (Poly)butylenglykol, (Poly)tetramethylenglykol, Neopentylglykol, und aus Alkylenoxid-modifizierten Glykolen davon, Polyglycidylether, synthetisiert aus aliphatischen mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, Diglycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und dergleichen, und aus Alkylenoxid-modifizierten aliphatischen mehrwertigen Alkoholen davon; Glycidylester, synthetisiert aus Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Itakonsäure und dergleichen; Glycidylether von Polyesterpolyolen, synthetisiert aus mehrwertigen Alkoholen mit einer Polycarbonsäu-

re; Copolymere, wie Glycidyl(meth)acrylat und Methylglycidyl(meth)acrylat; aliphatisches Epoxidharz, wie die Glycidylester von höheren Fettsäuren, epoxidiertes Leinsamenöl, epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Polybutadien und dergleichen. Diesen (Poly)epoxiden sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt.

**[0031]** Unter den Verknüpfungsketten, die  $R_2$  darstellt, sind (Poly)ether- und (Poly)esterverknüpfungsketten mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 und umfasst eine Wiederholungseinheit, enthaltend ein  $C_2$ - $C_{24}$  geradkettiges oder verzweigt-kettiges Alkyl; eine  $C_2$ - $C_{24}$  Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe, und/oder eine  $C_6$ - $C_{24}$  Arylgruppe, bevorzugt.

**[0032]** Die Maleimidderivate der Formel (1), die für die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, können durch gut bekannte Techniken synthetisiert werden, beispielsweise durch Umsetzung von einer Maleimidverbindung mit einer Carboxylgruppe mit einer Verbindung, die mit den Carboxylgruppen reagieren kann, oder durch Umsetzung von einer Maleimidverbindung, die eine Hydroxylgruppe hat, mit einer Verbindung, die eine Carboxylgruppe hat.

**[0033]** Eine Maleimidverbindung, die eine Carboxylgruppe hat, kann durch gut bekannte Techniken durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einer primären Aminocarbonsäure gemäß der folgenden Reaktionsgleichung synthetisiert werden (siehe zum Beispiel D.H. Rich et al., Journal of Medical Chemistry, Bd. 18, S. 1004-10, 1975).



**[0034]** Beispiele für primäre Aminocarbonsäuren, die für die Verwendung in einer solchen Synthese geeignet sind, schließen Asparagin, Alanin,  $\beta$ -Alanin, Arginin, Isoleucin, Glycin, Glutamin, Tryptophan, Threonin, Valin, Phenylalanin, Homophenylalanin,  $\alpha$ -Methylphenylalanin, Lysin, Leucin, Cycloleucin, 3-Aminopropionsäure,  $\alpha$ -Aminobuttersäure, 4-Aminobuttersäure, Aminovaleriansäure, 6-Aminocapronsäure, 7-Aminoheptansäure, 2-Aminocaprylsäure, 3-Aminocaprylsäure, 6-Aminocaprylsäure, 8-Aminocaprylsäure, 2-Aminononansäure, 4-Aminononansäure, 9-Aminononansäure, 2-Aminocaprylsäure, 9-Aminocaprylsäure, 10-Aminocaprylsäure, 2-Aminoundecansäure, 10-Aminoundecansäure, 11-Aminoundecansäure, 2-Aminolaurinsäure, 11-Aminolaurinsäure, 12-Aminolaurinsäure, 2-Aminotridecansäure, 13-Aminotridecansäure, 2-Aminomyristinsäure, 14-Aminomyristinsäure, 2-Aminopentadecansäure, 15-Aminopentadecansäure, 2-Aminopalmitinsäure, 16-Aminopalmitinsäure, 2-Aminoheptadecansäure, 17-Aminoheptadecansäure, 2-Aminostearinsäure, 18-Aminostearinsäure, 2-Amineicosansäure, 20-Amineicosansäure, Aminocyclohexancarbonsäure, Aminomethylcyclohexancarbonsäure, 2-Amino-3-propionsäure, 3-Amino-3-phenylpropionsäure und dergleichen. Diesen primären Aminocarbonsäuren sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt, weil tatsächlich eine beliebige primäre Aminocarbonsäure verwendet werden kann. Weiterhin können Pyrrolidon, Lactame, wie  $\delta$ -Valerolactam,  $\epsilon$ -Caprolactam und dergleichen, eingesetzt werden.

**[0035]** Beispiele für Verbindungen, die mit den Carboxylgruppen reaktiv sind, schließen ein Polyole oder Polyepoxide mit 2 bis 6 funktionellen Gruppen und einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 100.000, die einen Teil oder eine Wiederholungseinheit umfassen, worin mindestens eine Verknüpfungsgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylengruppe, einer verzweigten Alkylengruppe, einer alicyclischen Gruppe, und einer Arylgruppe mit einer Etherbindung und/oder einer Esterbindung verknüpft ist.

**[0036]** Hinsichtlich der Reaktion zwischen den Maleimidverbindungen mit einer Carboxylgruppe und den Polyolen, einer der mit den Carboxylgruppen reaktiven Verbindungen, bestehen keine besonderen Beschränkungen. Weiterhin können Maleimidderivate, die durch die Formel (1) angegeben sind, in gut bekannter Art und Weise, wie in Organic Synthesis Collective Volume (C.E. Rehberg et al., Bd. 3, S. 46, 1955) beschrieben, synthetisiert werden. Es wird bevorzugt, dass die Reaktion unter Umgebungsdruck oder vermindertem Druck und bei einer Temperatur in einem Bereich von Raumtemperatur bis 150 °C unter Dehydratisierung und unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt wird. Beispiele für den Katalysator schließen ein saure Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, stark

saures Kationenaustauscherharz, und dergleichen. Die Menge des Katalysators sollte in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rohmaterialien liegen. Weiterhin wird auch ein mit Wasser azeotropes organisches Lösungsmittel als ein Lösungsmittel bei der Reaktion verwendet. Beispiele für das mit Wasser azeotrope organische Lösungsmittel schließen ein Toluol, Benzol, Butylacetat, Ethylacetat, Diisopropylether, Dibutylether und dergleichen.

**[0037]** Hinsichtlich der Reaktion der Maleimidverbindungen mit einer Carboxylgruppe mit den Polyepoxiden, die eine der reaktiven Verbindungen mit den Carboxylgruppen sind, bestehen keine besonderen Beschränkungen. Weiterhin können Maleimide, die durch die Formel (1) angegeben sind, in an sich bekannter Art und Weise synthetisiert werden, wie in der japanischen Patentanmeldung JP-A-4-228529 beschrieben wird. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Reaktion bei einer Temperatur in einem Bereich von Raumtemperatur bis 150 °C unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt wird. Beispiele für den Katalysator schließen ein Imidazole, wie 2-Methylimidazol und dergleichen; quaternäre Ammoniumsalze, wie Tetramethylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid und dergleichen; Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Benzylmethylamin, Tributylamin und dergleichen; Phosphine, wie Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin und dergleichen; Laurate, wie Dibutylzinnlaurat und dergleichen; basische Alkalimetallsalze, wie Kaliumacetat, Kalium-tert.-phosphat, Natriumacrylat, Natriummethacrylat und dergleichen; Alkalialkoholate, wie Natriummethylat, Kaliummethylat und dergleichen; Anionenaustauscherharze und dergleichen. Die Menge des Katalysators sollte in einem Bereich von 10 bis 10.000 ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der Rohmaterialien liegen.

**[0038]** Weiterhin kann ein organisches Lösungsmittel, das keinen reaktiven Wasserstoff umfasst, gleichfalls als ein Lösungsmittel in der Reaktion eingesetzt werden. Beispiele für organische Lösungsmittel, die keinen reaktiven Wasserstoff enthalten, schließen ein aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Ethylbenzol, Tetralin, Cumol, Xylol und dergleichen; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und dergleichen; Ester, wie Formiat, Methylacetat, Ethylacetat, n-Butylacetat und dergleichen; und dergleichen.

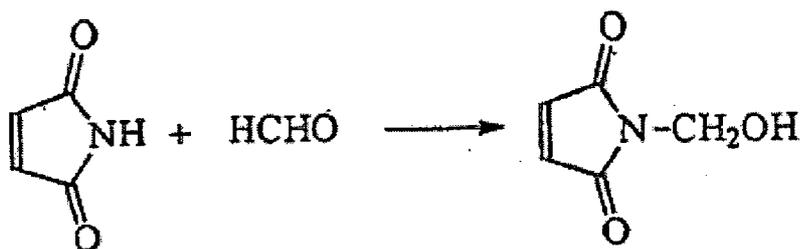
**[0039]** Beispiele für Polyole, die als eine Verbindung eingesetzt werden können, die mit den Carboxylgruppen reaktiv ist, schließen zum Beispiel ein Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylen glykol, Polytetramethylenglykol und dergleichen; modifizierte Alkylenglykole, modifiziert aus Alkylenglykolen wie Ethylenglykol, Propandiol, Propylenglykol, Butandiol, Butylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycerin, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit und dergleichen, die durch Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran,  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton und Methylvalerolacton modifiziert wurden; aliphatische Polyole, wie ein Copolymer von Ethylenoxid mit Propylenoxid, ein Copolymer von Propylenglykol mit Tetrahydrofuran, ein Copolymer von Ethylenglykol mit Tetrahydrofuran, Polyisopren glykol, hydriertes Polyisopren glykol, Polybutadien glykol, hydriertes Polybutadien glykol und dergleichen; aliphatische Polyesterpolyole, die Veresterungsreaktionsprodukte von aliphatischen Dicarbonsäuren sind, wie Adipinsäure und Dimersäure mit Polyolen, wie Neopentylglykol und Methylpentandiol und dergleichen; aromatische Polyesterpolyole, die Veresterungsreaktionsprodukte von aromatischen Dicarbonsäuren sind, wie Terephthalat mit Polyolen, wie Neopentylglykolen; Polycarbonatpolyole; Acrylpolyole; mehrwertige Alkohole, wie Polytetramethylenhexaglycerinether (mit Tetrahydrofuran modifiziertes Hexaglycerin); Verbindungen, enthaltend Monohydroxylgruppen oder Polyhydroxylgruppen und mit einer Ethergruppe an den Enden der oben beschriebenen mehrwertigen Alkohole; Verbindungen, enthaltend Polyhydroxylgruppen, erhalten durch eine Veresterungsreaktion der vorgeannten mehrwertigen Alkohole mit Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Itakonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure und dergleichen; Verbindungen, enthaltend Polyhydroxylgruppen, erhalten durch die Umesterungsreaktion von Verbindungen, enthaltend Polyhydroxylgruppen, wie Glycerin, mit Estern von Fettsäuren tierischer und pflanzlicher Herkunft. Alle beliebigen Polyole können verwendet werden, wenn sie 2 bis 6 Hydroxylgruppen im Molekül enthalten.

**[0040]** Beispiele für Polyepoxide, die als die Verbindung, die mit den Carboxylgruppen reaktiv sind, verwendet werden können, schließen zum Beispiel ein Bisphenol-Epoxidharze, modifiziert durch Epichlorhydrin, synthetisiert aus (Methyl)epichlorhydrin mit Bisphenol A und Bisphenol F, und ihren modifizierten Verbindungen und Ethylenoxid, Propylenoxid und dergleichen, hydrierte Bisphenol-Epoxidharze und Epoxid-Novolak<sup>®</sup>-harze (Novolak ist eine registrierte Marke der Shell Company, Houston, TX), modifiziert durch Epichlorhydrin, synthetisiert aus (Methyl)epichlorhydrin mit hydriertem Bisphenol A, hydriertem Bisphenol F, und ihre modifizierten Verbindungen und Ethylenoxid, Propylenoxid und dergleichen; Reaktionsprodukte von (Methyl)epichlorhydrin mit Phenol und Biphenol; aromatische Epoxidharze, wie Glycidylester von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Pyrrolidsäure; Polyglycidylether von Glykolen, wie (Poly)ethylenglykol, (Poly)propylenglykol, (Poly)butylengly-

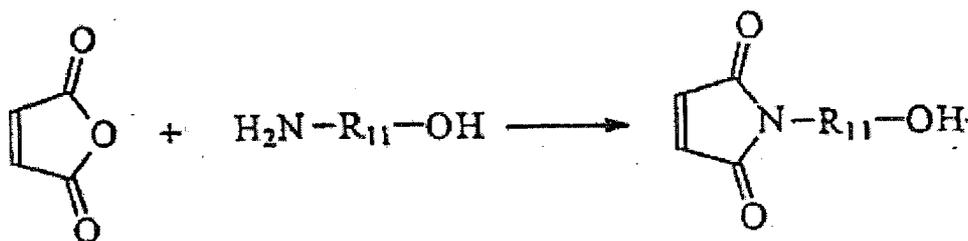
kol, (Poly)tetramethylenglykol, und ihre Alkylenoxid-modifizierten Produkte; Glycidylether, modifiziert durch aliphatische mehrwertige Alkohole, wie Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, Diglycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, und ihre Alkylenoxidmodifizierten Verbindungen, Glycidylester von Carbonsäuren, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure und Itakonsäure; Glycidylether von Polyesterpolyolen, hergestellt aus mehrwertigen Alkoholen und Polycarbonsäuren, Copolymere von Glycidyl(meth)acrylat und Methylglycidyl(meth)acrylat; aliphatische Epoxidharze, wie Glycidylester von höheren Fettsäuren, epoxidiertes Leinsamenöl, epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Rizinusöl und epoxidiertes Polybutadien.

**[0041]** Die Maleimidderivate der Formel (1), die für eine durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, können ferner durch Umsetzung von einer Maleimidverbindung mit einer Hydroxylgruppe mit einer Verbindung synthetisiert werden, die eine Carboxylgruppe hat.

**[0042]** Ferner kann eine Maleimidverbindung, die eine Hydroxylgruppe hat, durch Umsetzung von Maleimid und Formaldehyd gemäß der folgenden Reaktionsgleichung synthetisiert werden:



oder durch eine wohl bekannte Technik unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid und einem primären Aminoalkohol gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



(für ein detailliertes Synthesebeispiel siehe das US-Patent 2526517 und die japanische Patentanmeldung JP-A-2-268155).

**[0043]** Beispiele für primäre Aminoalkohole schließen 2-Aminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 4-Amino-1-butanol, 2-Amino-1-butanol, 2-Amino-3-methyl-butanol, 2-Amino-4-methylthio-1-butanol, 2-Amino-1-pentanol, 5-Amino-1-pentanol, (1-Aminocyclopentan)methanol, 6-Amino-1-hexanol, 2-Amino-1-hexanol, 7-Amino-1-heptanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, 4-Amino-1-piperazinethanol, 2-Amino-1-phenylethanol, 2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 1-Aminomethyl-1-cyclohexanol, Aminotrimethylcyclohexanol und dergleichen. Diesen primären Aminoalkoholen sind jedoch keine besonderen Beschränkungen auferlegt. Ein beliebiger primärer Aminoalkohol kann verwendet werden.

**[0044]** Beispiele für Verbindungen, die mit den Hydroxylgruppen reaktiv sind, schließen ein Polycarbonsäuren mit Etherbindungen und/oder Esterbindungen in einem Molekül und einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 100.000, die einen Teil oder eine Wiederholungseinheit umfassen, worin mindestens eine Verknüpfungsgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer geradkettigen Alkylengruppe, einer verzweigten Alkylengruppe, einer alicyclischen Gruppe, und einer Arylgruppe mit einer Etherbindung und/oder einer Esterbindung verknüpft ist.

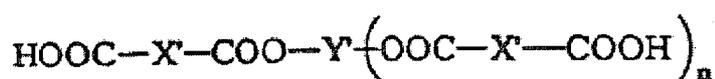
**[0045]** Hinsichtlich der Reaktion zwischen den Maleimidverbindungen mit einer Hydroxylgruppe und den Verbindungen mit einer Carboxylgruppe bestehen keine besonderen Beschränkungen. Weiterhin können Maleimidderivate, die durch die Formel (1) angegeben sind, in gut bekannter Art und Weise, wie in Organic Synthesis Collective Volume (C.E. Rehberg et al., Bd. 3, S. 46, 1955) beschrieben, synthetisiert werden. Es wird jedoch bevorzugt, dass die Reaktion unter Umgebungsdruck oder vermindertem Druck und bei einer Temperatur

in einem Bereich von Raumtemperatur bis 150 °C unter Dehydratisierung und unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt wird. Beispiele für den Katalysator schließen ein saure Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, stark saures Kationenaustauscherharz, und dergleichen. Die Menge des Katalysators sollte in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rohmaterialien liegen.

**[0046]** Als das Lösungsmittel für die Reaktion ist es in diesem Fall möglich, organische Lösungsmittel zu verwenden, die mit Wasser azeotrop sind. Beispiele für solche organische Lösungsmittel sind Toluol, Benzol, Butylacetat, Ethylacetat, Diisopropylether, Dibutylether und dergleichen.

**[0047]** In sämtlichen Fällen der obigen Reaktionen ist es bevorzugt, einen radikalischen Polymerisationsinhibitor zu verwenden, um die radikalische Polymerisation von Maleimidgruppen zu unterdrücken. Die radikalischen Polymerisationsinhibitoren schließen zum Beispiel ein Phenolderivate wie Hydrochinon, tert.-Butylhydrochinon, Methochinon, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, Catechol, tert.-Butylcatechol und dergleichen; Amine wie Phenothiazin, p-Phenylendiamin, Diphenylamin und dergleichen; Kupfer-Komplexe wie Kupfer-dimethyldithiocarbamat, Kupferdiethyldithiocarbamat, Kupfer-dibutyldithiocarbamat und dergleichen. Diese Inhibitoren können alleine oder in Verbindungen von zwei oder mehr verwendet werden. Es ist bevorzugt, eine Menge des Inhibitors aus einem Bereich von 10 bis 10.000 ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der Rohmaterialien auszuwählen.

**[0048]** Beispiele für Polycarbonsäuren als die Verbindungen, die Etherbindungen und Esterbindungen haben, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Polycarbonsäuren, erhalten durch Veresterung von Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Itakonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Pyromellitsäure, und der oben beschriebenen Dicarbonsäure mit den oben beschriebenen Polyolen, die durch die folgende Formel dargestellt sind:



. worin X' für die verbliebenen Dicarboxylgruppen steht, Y' für die verbliebenen Polyolgruppen steht und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

**[0049]** Die Maleimidderivate, die durch die Formel (1) angegeben sind und für die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden durch die vorgenannten Herstellungsverfahren erhalten, sind aber nicht auf die hierin beschriebenen Verfahren beschränkt.

**[0050]** Es ist möglich, eine Verbindung, die mit den Maleimidgruppen copolymerisierbar ist, zuzusetzen, um sie zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung, enthaltend Maleimidderivate gemäß der vorliegenden Erfindung, einzusetzen. Praktische Beispiele für Verbindungen, die mit den Maleimidgruppen copolymerisierbar sind, sind z.B. Verbindungen, die verschiedene ungesättigte Doppelbindungen haben. Solche Verbindungen können zum Beispiel Maleimidderivate, die nicht durch die obige Formel (1) angegeben werden, (Meth)acryloylderivate, (Meth)acrylamidderivate, Vinylesterderivate, Vinylcarboxylatderivate, Styrollderivate und ungesättigte Polyester einschließen.

**[0051]** Beispiele für Maleimidderivate, die nicht durch die obige Formel (1) angegeben schließen beispielsweise ein, jedoch nicht darauf beschränkt:

monofunktionelle aliphatische Maleimide, wie N-Methylmaleimid, N-Ethylmaleimid, N-Propylmaleimid, N-n-Butylmaleimid, N-tert.-Butylmaleimid, N-Pentylmaleimid, N-Hexylmaleimid, N-Laurylmaleimid, 2-Maleimidethylcarbonat, 2-Maleimidethylisopropylcarbonat und N-Ethyl-(2-maleimidethyl)carbamat; monofunktionelle alicyclische Maleimide, wie N-Cyclohexylmaleimid; aromatische monofunktionelle Maleimide, wie N-Phenylmaleimid, N-2-Methylphenylmaleimid, N-2-Ethylphenylmaleimid, N-(2,6-Diethylphenyl)maleimid, N-2-Chlorphenylmaleimid und N-(4-Hydroxyphenyl)maleimid;

aliphatische Bismaleimide, wie N,N'-Methylenbismaleimid, N,N'-Ethylenbismaleimid, N,N'-Trimethylenbismaleimid, N,N'-Hexamethylenbismaleimid, N,N'-Dodecamethylenbismaleimid, Polypropylenglykol-bis(3-maleimidpropyl)ether, Tetraethylenglykol-bis(3-maleimidpropyl)ether und Bis(2-maleimidethyl)carbonat; alicyclische Bismaleimide, wie 1,4-Dimaleimidcyclohexan und Isophoronbisurethanbis(N-ethylmaleimid); aromatische Bismaleimide, wie N,N'-(4,4'-Diphenylmethan)bismaleimid, N,N'-(4,4'-Diphenyloxy)bismaleimid, N,N'-p-Phenylbismaleimid, N,N'-m-Phenylbismaleimid, N,N'-2,4-Tolylenbismaleimid, N,N'-2,6-Tolylenbismaleimid, N,N'-[4,4'-Bis(3,5-dimethylphenyl)methan]bismaleimid, N,N'-[4,4'-Bis-(3,5-diethylphenyl)methan]bismaleimid;

(Poly)urethan(poly)maleimidderivate, erhalten durch Urethanisierungsreaktionen von Hydroxymaleimiden mit verschiedenen (Poly)isocyanaten, wie Maleimidderivate, erhalten durch eine Urethanisierungsreaktion von Hydroxyethylmaleimid mit Triisocyanat, hergestellt durch eine Umsetzung zwischen 3 mol Isophorondiisocyanat und 1 mol Propylenoxid-modifiziertem Glycerin;

ein Maleimidderivat, erhalten durch eine Urethanisierungsreaktion von Hydroxymethylmaleimid mit Diisocyanat, hergestellt durch eine Umsetzung zwischen 2 mol 2,4-Tolylendiisocyanat und 1 mol Polytetramethylenglykol; und

Verbindungen, die Acryloyloxygruppen oder Methacryloyloxygruppen haben, können in die Gruppen eingeordnet werden, sind aber nicht darauf beschränkt, (Poly)ester(meth)acrylat; Urethan(meth)acrylat; Epoxid(meth)acrylat, (Poly)ether(meth)acrylat; Alkyl(meth)acrylat oder Alkylen(meth)acrylat; (Meth)acrylat mit einem aromatischen Ring und (Meth)acrylat mit einer alicyclischen Gruppe.

**[0052]** Die Namen bei den obigen Klassifizierungen werden als allgemeine Bezeichnungen für die jeweiligen Verbindungen benutzt, die miteinander in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können. (Poly)ester(meth)acrylat bezeichnet im Allgemeinen (Meth)acrylate, die mindestens eine Esterbindung in der Hauptkette haben; Urethan(meth)acrylat bezeichnet allgemein (Meth)acrylate, die mindestens eine Urethanbindung in der Hauptkette haben; Epoxidacrylat bezeichnet allgemein (Meth)acrylate, erhalten durch eine Reaktion zwischen (Meth)acrylsäure und einem Epoxid mit einer oder mehr als einer funktionellen Gruppe; (Poly)ether(meth)acrylat bezeichnet allgemein (Meth)acrylate, die mindestens eine Etherbindung in der Hauptkette haben; Alkyl(meth)acrylat oder Alkylen(meth)acrylat bezeichnet allgemein (Meth)acrylate, umfassend die Hauptkette, gebildet durch ein lineares Alkyl, ein verzweigtes Alkyl, ein lineares Alkylen oder ein verzweigtes Alkylen und Seitenketten oder terminate Enden, die Halogenatome und/oder Hydroxylgruppen haben; (Meth)acrylat mit einem aromatischen Ring bezeichnet allgemein (Meth)acrylate, die einen aromatischen Ring in der Hauptkette oder der Seitenkette haben; (Meth)acrylat mit einer alicyclischen Gruppe bezeichnet im Allgemeinen (Meth)acrylate, die in der Hauptkette oder in der Seitenkette alicyclische Gruppen, die Sauerstoffatome oder Stickstoffatome einschließen können, als die Struktureinheit aufweisen.

**[0053]** Beispiele für (Poly)ester(meth)acrylate, die miteinander in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, monofunktionelle (Poly)ester(meth)acrylate, wie alicyclisch modifiziertes Neopentylglykol(meth)acrylat, Caprolacton-modifiziertes 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-modifiziertes Phthalat(meth)acrylat, Ethylenoxid-modifiziertes Succinat(meth)acrylat, Caprolacton-modifiziertes Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat; Pivalatesterneopentylglykoldi(meth)acrylat, Caprolacton-modifiziertes Hydroxypivalatesterneopentylglykoldi(meth)acrylat, Epichlorhydrin-modifiziertes Phthalatdi(meth)acrylat; Mono-, Di- oder Tri(meth)acrylate von Triolen, erhalten durch Addition von mehr als 1 mol cyclische Lactone, wie  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton oder Methylvalerolacton an 1 mol Trimethylolpropan oder Glycerin; Mono-, Di-, Tri- oder Tetra(meth)acrylate von Triolen, erhalten durch Addition von mehr als 1 mol cyclische Lactone, wie  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton oder Methylvalerolacton an 1 mol Pentaerythrit oder Ditrimehylolpropan; Mono- oder Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie Triol, Tetraol, Pentaol oder Hexaol, erhalten durch Addition von mehr als 1 mol cyclische Lactone, wie  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton oder Methylvalerolacton an 1 mol Dipentaerythrit; (Meth)acrylate von Polyesterpolyolen, bestehend aus Diolkomponenten, wie (Poly)ethylenglykol, (Poly)propylenglykol, (Poly)tetramethylenglykol, (Poly)butylenglykol, (Poly)pentandiol, (Poly)methylpentandiol und (Poly)hexandiol, und mehrbasigen Säuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Hettinsäure, Chlorendinsäure, Dimersäure, Alkenylbernsteinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 2-Natriumsulfoterephthalsäure, 2-Kaliumsulfoterephthalsäure, Isophthalsäure, 5-Natriumsulfoisophthalsäure, 5-Kaliumsulfoisophthalsäure, Orthophthalsäure, 4-Sulfophthalsäure, 1,10-Decamethylendicarbonsäure, Muconsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure; und polyfunktionelle (Poly)ester(meth)acrylate, bestehend aus den vorgenannten Diolkomponenten, mehrbasigen Säuren; und cyclische Lacton-modifizierte Polyesterdirole, wie  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton oder Methylvalerolacton.

**[0054]** Das Urethan(meth)acrylat, das zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist eine allgemeine Bezeichnung, die (Meth)acrylate bezeichnet, die durch eine Umsetzung zwischen Hydroxyverbindungen, die mindestens eine Acryloyloxygruppe haben, und Isocyanatverbindungen erhalten wurden. Das Urethan(meth)acrylat kann auch aus mit Wasser verdünnbaren aliphatischen Acrylaten oder aromatischen Urethanen ausgewählt werden.

**[0055]** Beispiele für Hydroxyverbindungen, die mindestens eine Acryloyloxygruppe haben, schließen zum

Beispiel 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Cyclohexandimethanolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykol(meth)acrylat, Polypropylenglykol(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Trimethylolethandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, oder ein Addukt von (Meth)acrylat mit Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylatverbindungen mit Hydroxylgruppen, wie 2-Hydroxy-3-phenolpropyl(meth)acrylat, und Ringöffnungsreaktionsprodukte der vorgenannten Acrylatverbindungen, die Hydroxylgruppen haben, mit  $\epsilon$ -Caprolacton ein.

**[0056]** Beispiele für die Isocyanatverbindungen schließen zum Beispiel ein aromatische Diisocyanate, wie p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Xylendiisocyanat, m-Xylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dihyldiphenyl-4,4'-diisocyanat und Naphthalindiisocyanat; aliphatische oder alicyclische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, hydriertes Xylendiisocyanat, Norbornendiisocyanat und Lysindiisocyanat; Polyisocyanate, wie Biuretprodukte von mehr als einem Typ von Isocyanaten und Isocyanat-Trimere der vorgenannten Isocyanate; und Polyisocyanate, erhalten durch die Veresterungsreaktion der vorgenannten Isocyanate mit verschiedenen Polyolen.

**[0057]** Beispiele für Polyole, die zur Herstellung der Polyisocyanate verwendet werden, schließen zum Beispiel (Poly)alkylenglykole, wie (Poly)ethylenglykol, (Poly)propylenglykol, (Poly)butylenglykol und (Poly)tetramethylenglykol; Alkylenglykole, modifiziert durch Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran,  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton oder Methylvalerolacton, wie Ethylenglykol, Propandiol, Propylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycerin, Ditrithylolpropan und Dipentaerythrit; aliphatische Polyole, wie Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymere von Propylenglykol und Tetrahydrofuran, Copolymere von Ethylenglykol und Tetrahydrofuran, Polyisopren glykol, hydriertes Polyisopren glykol, Polybutadienglykol, und hydriertes Polybutadienglykol; aliphatische Polyesterpolyole, erhalten durch Veresterungsreaktionen zwischen aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure und Dimersäure mit Polyolen, wie Neopentylglykol und Methylpentandiol; aromatische Polyesterpolyole, erhalten durch Veresterungsreaktionen zwischen aromatischen Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure mit Polyolen, wie Neopentylglykol, Polycarbonatpolyole; Acrylpolyole; mehrwertige Alkohole, wie Polytetramethylenhexaglycerylether (mit Tetrahydrofuran modifiziertes Hexaglycerin); Verbindungen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, die eine der obigen Verbindungen mit einer Ethergruppe an einem Ende aufweisen; Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen, erhalten durch Veresterung der Verbindungen mit Polyhydroxygruppen mit Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Itakonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Maleinsäure; Verbindungen, enthaltend Polyhydroxygruppen, wie Monoglyceride, erhalten durch Umesterungsreaktionen von Verbindungen mit Polyhydroxygruppen, wie Glycerin, mit Estern von Fettsäuren tierischer oder pflanzlicher Herkunft.

**[0058]** Epoxy(meth)acrylate, die dazu imstande sind, miteinander in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden zu können, ist eine allgemeine Bezeichnung für (Meth)acrylate, erhalten durch eine Umsetzung von Epoxiden, die mehr als eine funktionelle Gruppe haben, und (Meth)acrylsäuren. Beispiele für Epoxide als Rohmaterial für die Epoxy(meth)acrylate, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Epichlorhydrin-modifizierte hydrierte Epoxyharze vom Bisphenol-Typ, synthetisiert aus (Methyl)epichlorhydrin und Verbindungen, wie hydriertem Bisphenol A, hydriertem Bisphenol S, hydriertem Bisphenol F und ihren modifizierten Verbindungen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid; alicyclische Epoxidharze, wie 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-Epoxycyclohexyl)adipat, alicyclische Epoxide, wie Epoxidharz, enthaltend Heterocyclus, wie Triglycidylisocyanurat; Epichlorhydrin-modifizierte Epoxidharze vom Bisphenol-Typ, synthetisiert durch Umsetzung von (Methyl)epichlorhydrin und einer Verbindung, wie Bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol F und ihren modifizierten Verbindungen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid; Epoxidharze vom Phenolnovolak-Typ, Epoxidharze vom Cresolnovolak-Typ; Epoxidharze von mit Dicyclopentadienmodifizierten Phenolharzen, erhalten durch Umsetzung von Dicyclopentadien mit verschiedenen Typen von Phenolharzen; aromatische epoxidierte Verbindungen von 2,2',6,6'-Tetramethylbisphenol; aromatische Epoxide, wie Phenylglycidylether; (Poly)glycidylether von Glykolverbindungen, wie (Poly)ethylenglykol, (Poly)propylenglykol, (Poly)butylenglykol, (Poly)tetramethylenglykol, Neopentylglykol; (Poly)glycidylether von Glykolen, modifiziert mit Alkylendioxid; (Poly)glycidylether von aliphatischen mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, Diglycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol; Epoxide vom Alkyl-Typ von (Poly)glycidylether, modifiziert von aliphatischen-mehrwertigen Alkoholen durch Alkylen; Glycidylester von Carbonsäuren, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure und Itakonsäure, Glycidylether von Polyesterpolyolen von mehrwertigen Alkoholen mit Polycarbonsäuren; Copolymer von Glycidyl(meth)acrylat oder Methylglycidyl(meth)acrylat; Glycidylester von höheren Fettsäuren; aliphatische Epoxidharze, wie epoxidiertes Leinsamenöl oder epoxidiertes Rizinusöl

und epoxidiertes Polybutadien.

**[0059]** (Poly)ether(meth)acrylate, die dazu imstande sind, zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet zu werden, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, aliphatische Epoxidacrylate, monofunktionelle (Poly)ether(meth)acrylate, wie Butoxyethyl(meth)acrylat, Butoxytriethylenglykol(meth)acrylat, Epichlorhydrinmodifiziertes Butyl(meth)acrylat, Dicyclopentenylloxylethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Ethylcarbitol(meth)acrylat, 2-Methoxy(poly)ethylenglykol(meth)acrylat, Methoxy(poly)propylenglykol(meth)acrylat, Nonylphenoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Nonylphenoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Phenoxyhydroxypropyl(meth)acrylat, Phenoxy(poly)ethylenglykol(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat und Polyethylenglykol, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat; Alkylenglykoldi(meth)acrylate, wie Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Polypropylenglykoldi(meth)acrylat, Polybutylenglykoldi(meth)acrylat, Polytetramethylenglykoldi(meth)acrylat; polyfunktionelle (Meth)acrylate, erzeugt aus (Meth)acrylsäure mit aliphatischen Polyolen, wie ein Copolymer von Ethylenoxid und Propylenoxid, ein Copolymer von Propylenglykol und Tetrahydrofuran, ein Copolymer von Ethylenglykol und Tetrahydrofuran, Polyisopren glykol, hydriertes Polyisopren glykol, Polybutadienglykol, hydriertes Polybutadienglykol; polyfunktionelle (Meth)acrylate, erzeugt aus Acrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, wie Polytetramethylenhexaglycerylether (mit Tetrahydrofuran modifiziertes Hexaglycerin); Di(meth)acrylate von Diolen, erhalten durch Addition einer äquimolaren Menge oder von mehr als 1 mol cyclischen Ethern, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Tetrahydrofuran, zu 1 mol Neopentyloxid; Di(meth)acrylate von mit Alkylenoxiden-modifizierten Bisphenolen, wie Bisphenol A, Bisphenol F und Bisphenol S; Di(meth)acrylate von mit Alkylenoxid modifizierten hydrierten Bisphenolen, wie hydriertem Bisphenol A, hydriertem Bisphenol F, hydriertem Bisphenol S; Di(meth)acrylate von Alkylenoxid-modifizierten Trisphenolen; Di(meth)acrylate von Alkylenoxid-modifizierten hydrierten Trisphenolen; Di(meth)acrylate von Alkylenoxid-modifizierten p,p'-Bisphenolen; Di(meth)acrylate von Alkylenoxid-modifizierten hydrierten Bisphenolen; Di(meth)acrylate von Alkylenoxid-modifizierten p,p'-Dihydroxybenzophenonen; Mono-, Di- und Tri(meth)acrylate von Triolen, erhalten durch Addition einer äquimolaren Menge oder von mehr als 1 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, zu 1 mol Trimethylolpropan oder Glycerin; Mono-, Di-, Tri- oder Tetra(meth)acrylate, erhalten durch Addition einer äquimolaren Menge oder von mehr als 1 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, zu 1 mol Pentaerythrit, Ditrime thylolpropan oder hoch-alkoxyliertem Trimethylolpropantri acrylat; monofunktionelle (Poly)ether(meth)acrylate oder polyfunktionelle (Poly)ether(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie Triol, Tetraol, Pentaol oder Hexaol von Mono- oder Poly(meth)acrylaten, erhalten durch Addition einer äquimolaren Menge oder von mehr als 1 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, zu 1 mol Dipentaerythrit.

**[0060]** Alkyl(meth)acrylate oder Alkyl(meth)acrylate, die miteinander in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, monofunktionelle (Meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isopentyl(meth)acrylat, Neopentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Neryl(meth)acrylat, Geranyl(meth)acrylat, Farnecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und trans-2-Hexen(meth)acrylat; Di(meth)acrylate von aliphatischen Diolen, wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,2-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 2-Methyl-1,8-octandioldi(meth)acrylat, 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat und 1,10-Decandioldi(meth)acrylat; Mono(meth)acrylate oder Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan (nachstehend wird die Bezeichnung "poly" als allgemeine Bezeichnung für polyfunktionelle Verbindungen, einschließlich von Di-, Tri-, Tetra- und Polyverbindungen, wie Mono(meth)acrylat, Di(meth)acrylat und Tri(meth)acrylat von Trimethylolpropan verwendet), und Mono(meth)acrylate oder Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie Triol, Tetraol und Hexaol, z.B. Glycerin, Pentaerythrit, Ditrime thylolpropan und Dipentaerythrit; (Meth)acrylate, die Hydroxylgruppen haben, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Chlor-2-hydroxyethyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die Bromatome haben, wie 2,3-Dibrompropyl(meth)acrylat, Tribromphenyl(meth)acrylat, Ethylenoxid-modifiziertes Tribromphenyl(meth)acrylat, Ethylenoxid-modifiziertes Tetrabrombisphenol-A-di(meth)acrylat, (Meth)acrylate, die Fluoratome haben, wie Trifluorethyl(meth)acrylat, Pentafluorpropyl(meth)acrylat, Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Octafluorpentyl(meth)acrylat, Dodecafluorheptyl(meth)acrylat, Hexadecafluomonyl(meth)acrylat, Hexafluorbutyl(meth)acrylat, 3-Perfluorbutyl-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Perfluorhexyl-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Perfluoroctyl-2-hydroxypropyl(meth)acrylat,

3-(Perfluor-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-(Perfluor-7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl(meth)acrylat und 3-(Perfluor-8-methyldecyl)-2-hydroxypropyl(meth)acrylat.

**[0061]** (Meth)acrylate, die aromatische Gruppen haben, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, monofunktionelle (Meth)acrylate, wie Phenyl(meth)acrylat, Benzylacrylat; und Di(meth)acrylate, wie Bisphenol-A-diacrylat, Bisphenol-F-diacrylat, Bisphenol-S-diacrylat.

**[0062]** (Meth)acrylate, die alicyclische Gruppen haben und die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen zum Beispiel ein, sind aber nicht darauf beschränkt, monofunktionelle (Meth)acrylate mit alicyclischen Strukturen, wie Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclopentyl(meth)acrylat, Cycloheptyl(meth)acrylat, Bicycloheptyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Bicyclopentylidi(meth)acrylat, Tricyclodecyl(meth)acrylat, Bicyclopentenyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat, Bicyclooctyl(meth)acrylat, Tricycloheptyl(meth)acrylat und mit einem Cholesteroidgerüst substituiertes (Meth)-acrylat; Di(meth)acrylate von hydrierten Bisphenolen, wie hydriertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol F, hydriertes Bisphenol S, Di(meth)acrylate von hydrierten Trisphenolen, wie hydrierte Trisphenole, und Di(meth)acrylate von hydrierten p,p'-Bisphenolen; polyfunktionelle (Meth)acrylate mit cyclischen Strukturen, wie Di(meth)acrylat vom Dicyclopentan-Typ, z.B. "Kayarad R684" (erhältlich von Nihon Kayaku Co., Japan), Tricyclodecandimethyloldi(meth)acrylat, Bisphenolfluorendihydroxy(meth)acrylat; und alicyclische Acrylate mit Sauerstoffatomen und/oder Stickstoffatomen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat und Morpholinoethyl(meth)acrylat.

**[0063]** Als Verbindungen, die Acryloylgruppen oder Methacryloylgruppen haben und die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können neben den oben angegebenen Verbindungen z.B. Poly(meth)acryl(meth)acrylate, wie ein Reaktionsprodukt eines (Meth)acrylsäurepolymeren und Glycidyl(meth)acrylat, und ein Reaktionsprodukt eines Glycidyl(meth)acrylatpolymeren und (Meth)acrylsäure; (Meth)acrylat mit Aminogruppen, wie Dimethylaminoethyl(meth)acrylat; Isocyanur(meth)acrylate, wie Tris-((meth)acryloxyethyl)isocyanurat, Phosphagen(meth)acrylate, wie Hexakis[(meth)acryloxyethyl)cyclotriphosphagen]; (Meth)acrylate mit einem Polysiloxan-Gerüst; Polybutadien(meth)acrylat, und Melamin(meth)acrylat verwendet werden. Unter diesen Verbindungen, die Acryloyl- oder Methacryloylgruppen haben, wird es bevorzugt, die Verbindungen mit 1 bis 6 Acryloyl- oder Methacryloylgruppen zu verwenden.

**[0064]** (Meth)acrylamidderviate, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen z.B. monofunktionelle (Meth)acrylamide, wie N-Isopropyl(meth)acrylamid, und polyfunktionelle (Meth)acrylamide, wie Methylenbis(meth)acrylamid, ein.

**[0065]** Verbindungen, die Vinylethergruppen haben und die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können in die folgenden Gruppen eingeteilt werden, sind aber nicht darauf beschränkt: Alkylvinylether mit einer endständigen Gruppe, substituiert mit mindestens einer Gruppierung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem, Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe und einer Aminogruppe; Cycloalkylvinylether mit einer endständigen Gruppe, substituiert mit mindestens einer Gruppierung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe und einer Aminogruppe; mindestens ein Vinylether, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Monovinylether, einem Divinylether und einem Polyvinylether, bei dem eine Vinylethergruppe mit einer Alkylengruppe verbunden ist; und mindestens ein Vinylether, bei dem eine Vinylethergruppe mit mindestens einer Gruppe mit oder ohne einen Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe und aromatischen Gruppe, über eine Verknüpfung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Etherverknüpfung, einer Urethanverknüpfung und einer Esterverknüpfung, verbunden ist.

**[0066]** Alkylvinylether, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung verwendet werden können, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Methylvinylether, Hydroxymethylvinylether, Chlormethylvinylether, Ethylvinylether, 2-Hydroxyethylvinylether, 2-Chlorethylvinylether, Diethylaminoethylvinylether, Propylvinylether, 3-Hydroxypropylvinylether, 2-Hydroxypropylvinylether, 3-Chlorpropylvinylether, 3-Aminopropylvinylether, Isopropylvinylether, Butylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Isobutylvinylether, 4-Aminobutylvinylether, Pentylvinylether, Isopentylvinylether, Hexylvinylether, 1,6-Hexandiolmonovinylether, Heptylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Octylvinylether, Isooctylvinylether, Nonylvinylether, Isononylvinylether, Decylvinylether, Isodecylvinylether, Dodecylvinylether, Isododecylvinylether, Tridecylvinylether, Isotridecylvinylether, Pentadecylvinylether, Isopentadecylvinylether, Hexadecylvinylether, Octadecylvinylether, Me-

thylenglykoldivinylether, Ethylenglykoldivinylether, Propylenglykoldivinylether, 1,4-Butandioldivinylether, 1,6-Hexandioldivinylether, Cyclohexandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Pentaerythritetetravinylether und Hexandionsäure-bis{(4-ethylenoxy)butyl}ester.

**[0067]** Cycloalkylvinylether, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Cyclopropylvinylether, 2-Hydroxycyclopropylvinylether, 2-Chlorcyclopropylvinylether, Cyclopropylmethylvinylether, Cyclobutylvinylether, 3-Hydroxycyclobutylvinylether, 3-Chlorcyclobutylvinylether, Cyclobutylmethylvinylether, Cyclopentylvinylether, 3-Hydroxycyclopentylvinylether, 3-Chlorcyclopentylvinylether, Cyclopentylmethylvinylether, Cyclohexylvinylether, 4-Hydroxycyclohexylvinylether, Cyclohexylmethylvinylether, 4-Aminocyclohexylvinylether, Cyclohexandiolmonovinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether und Cyclohexandimethanoldivinylether.

**[0068]** Unter den Verbindungen, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Monovinylether, Divinylether und Polyvinylether eingeschlossen, bei denen die Vinyletherverknüpfung mit einer Alkylengruppe verbunden ist und mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus einer C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> Alkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> alicyclischen Gruppe und einer C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> aromatischen Gruppe, die Substituenten haben kann, mit einer Verknüpfung, ausgewählt aus einer Verknüpfung bestehend aus einer Etherverknüpfung, einer Urethanverknüpfung und einer Esterverknüpfung, verbunden ist, Beispiele für die Verbindungen enthaltend eine Etherverknüpfung, sind z.B., aber nicht darauf beschränkt, Ethylenglykolmethylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether, Diethylenglykolmethylvinylether, Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglykolmonovinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Triethylenglykoldivinylether, Polyethylenglykolmonovinylether, Polyethylenglykolmethylvinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Propylenglykolmethylvinylether, Dipropylenglykolmonovinylether, Dipropylenglykolmethylvinylether, Dipropylenglykoldivinylether, Tripropylenglykolmonovinylether, Tripropylenglykolmethylvinylether, Tripropylenglykoldivinylether, Polypropylenglykolmonovinylether, Polypropylenglykolmethylvinylether, Polypropylenglykoldivinylether, Tetramethylenglykolmethylvinylether, Di(tetramethylenglykol)monovinylether, Di(tetramethylenglykol)methylvinylether, Di(tetramethylenglykol)divinylether, Tri(tetramethylenglykol)monovinylether, Tri(tetramethylenglykol)methylvinylether, Tri(tetramethylenglykol)divinylether, Poly(tetramethylenglykol)monovinylether, Poly(tetramethylenglykol)methylvinylether, Poly(tetramethylenglykol)divinylether, 1,6-Hexandiolmethylvinylether, Di(hexamethylenglykol)monovinylether, Di(hexamethylenglykol)methylvinylether, Di(hexamethylenglykol)divinylether, Tri(hexamethylenglykol)monovinylether, Tri(hexamethylenglykol)methylvinylether, Tri(hexamethylenglykol)divinylether, Poly(hexamethylenglykol)monovinylether, Poly(hexamethylenglykol)methylvinylether und Poly(hexamethylenglykol)divinylether.

**[0069]** Unter den oben klassifizierten Verbindungen, die Vinyletherverknüpfungen haben, können die Verbindungen, die Urethanverknüpfungen haben, durch eine Urethanisierungsreaktion zwischen einem Monovinylether von (Poly)alkylenglykol mit mindestens einer Hydroxylgruppe in einem Molekül und einer Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe in einem Molekül erhalten werden. Unter diesen Verbindungen schließen die Monovinylether eines (Poly)alkylenglykols mindestens eine Hydroxylgruppe in einem Molekül ein z.B. 2-Hydroxyethylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether, Polyethylenglykolmonovinylether, 3-Hydroxypropylvinylether, 2-Hydroxy-2-methylethylvinylether, Dipropylenglykolmonovinylether, Polypropylenglykolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether und 1,6-Hexandiolmonovinylether.

**[0070]** Andererseits schließen Verbindungen, die mindestens eine Isocyanatgruppe in einem Molekül haben, z.B. aromatische Diisocyanate, wie m-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Xylendiisocyanat, m-Xylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Diethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, Naphthalindiisocyanat; und aliphatische und alicyclische Isocyanate, wie Propylisocyanat, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, hydriertes Xylendiisocyanat, Norbornendiisocyanat und Lysindiisocyanat, ein.

**[0071]** Es ist auch möglich, Isocyanatverbindungen, wie Dimere oder Trimere, umfassend mehr als eines dieser Isocyanatmonomeren, zu verwenden, und Adduktverbindungen zu verwenden, die durch Urethanisierungsreaktionen zwischen Isocyanatverbindungen, enthaltend mehr als 2 Isocyanatgruppen in einem Molekül, und verschiedenen Alkoholen erhalten wurden.

**[0072]** Verschiedene Alkohole können zum Erhalt der Adduktprodukte verwendet werden, wenn der Alkohol mindestens eine Hydroxylgruppe enthält. Es wird bevorzugt, einen Alkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 100.000 zu verwenden, obwohl es keine Beschränkung gibt. Beispiele für solche Alko-

hole schließen z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Neopentylglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 2,2',4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, Dichlorneopentylglykol, Dibromneopentylglykol, Neopentylglykolhydroxypivalat, Cyclohexandimethylol, 1,4-Cyclohexandiol, Spiroglykol, Tricyclodecandimethylol, hydriertes Bisphenol A, mit Ethylenoxid-modifiziertes Bisphenol A, mit Propylenoxidmodifiziertes Bisphenol A, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbutansäure, Trimethylolathan, Trimethylolpropan, Glycerin, 3-Methylpentan-1,3,5-triol und Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurat, ein Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole können zum Erhalt der Adduktprodukte eingesetzt werden. Diese Alkohole können entweder allein oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden.

**[0073]** Polyesterpolyole, erhalten durch Umsetzung der obigen Polyolkomponenten und Carbonsäuren, können zur Herstellung der Adduktprodukte eingesetzt werden. Was die Carbonsäuren betrifft, so können alle herkömmlichen Carbonsäuren oder ihre Anhydride eingesetzt werden. Beispiele für diese Carbonsäuren schließen z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Citraconsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hettinsäure, 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure (Het-Säure), Dimersäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Alkenylbernsteinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 2-Natriumsulfoterephthalsäure, 2-Kaliumsulfoterephthalsäure, Isophthalsäure; 5-Natriumsulfoisophthalsäure, 5-Kaliumsulfoisophthalsäure; Di-Niederalkylester von 5-Natriumsulfoisophthalsäure, wie die Dimethyl- oder Diethylester von 5-Natriumsulfoisophthalsäure, Orthophthalsäure, 4-Sulfophthalsäure, 1,10-Decamethylencarbonsäure, Muconsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Trimellitsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Methylcyclohexentricarbonsäure oder Pyromellitsäure, Anhydride davon und Esterverbindungen dieser Säuren mit Alkoholen, wie Methanol und Ethanol. Es ist auch möglich, Lactonpolyole einzusetzen, die durch eine Ringöffnungsreaktion zwischen  $\epsilon$ -Caprolactam und den oben beschriebenen Polyolen erhalten wurden.

**[0074]** Was die Polyetherpolyole betrifft, so können herkömmliche Polyetherpolyole zum Erhalt der Adduktprodukte eingesetzt werden. Beispiele für solche Polyetherpolyole sind z.B., aber nicht darauf beschränkt, Etherglykole, wie Polytetramethylenglykol, Propylenoxid-modifiziertes Polytetramethylenglykol, mit Ethylenoxid modifiziertes Polytetramethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyethylenglykol, und Polyetherpolyole, erhalten durch Ringöffnungsreaktionen von cyclischen Ethern unter Verwendung von mehr als drei-funktionellen Polyolen als Initiator.

**[0075]** Polycarbonatpolyole, die in den Adduktprodukten verwendet werden, werden durch die Umesterungsreaktion von Carbonaten und verschiedenen Polyolen erhalten. Beispiele für die Carbonate sind z.B., aber nicht darauf beschränkt, Diphenylcarbonat, Bischlorphenylcarbonat, Dinaphtylcarbonat, Phenyltolylcarbonat, Phenylchlorphenylcarbonat und 2-Tolyl-4-tolyl-carbonat; Diaryl- oder Dialkylcarbonate, wie Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat. Beispiele für Polyole, die bei der obigen Reaktion verwendet werden können, schließen die oben beschriebenen Alkohole, Polyole, Polyesterpolyole und Polyetherpolyole ein.

**[0076]** Verbindungen, die Esterverknüpfungen haben, und die in die Vinylethergruppen eingeordnet werden, können durch die Veresterungsreaktion von einem Monovinylether eines Alkylenglykols mit mindestens einer Hydroxylgruppe in einem Molekül mit einer Verbindung mit mindestens einer Carboxylgruppe in einem Molekül erhalten werden.

**[0077]** Beispiele für Monovinylether eines Alkylenglykols mit mindestens einer Hydroxylgruppe in einem Molekül sind die gleichen Verbindungen, wie sie als Komponenten der vorgenannten Verbindungen, die Urethanbindungen haben, genannt wurden.

**[0078]** Es ist möglich, gut bekannte Carbonsäuren und ihre Anhydride als Verbindungen einzusetzen, die mindestens eine Carboxylgruppe in einem Molekül haben. Beispiele für Verbindungen, die mindestens eine Carboxylgruppe in einem Molekül haben, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Benzoesäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Citraconsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hettin-Säure, Het-Säure, Dimersäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Alkenylbernsteinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, 2,2',4-Trimethyladipinsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 2-Natriumsulfoterephthalsäure, 2-Kaliumsulfoterephthalsäure, Isophthalsäure, 5-Natriumsulfoisophthalsäure, 5-Kaliumsulfoisophthalsäure; Di-Niederalkylester von 5-Natriumsulfoisophthalsäure, wie die Dimethyl- oder Diethylester von 5-Natriumsulfoisophthalsäure, Orthophthalsäure, 4-Sulfophthalsäure, 1,10-Decamethylendicarbonsäure, Muconsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Trimellitsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Methylcyclohexentricarbonsäure oder Pyromellitsäure und Anhydride

dieser Verbindungen. Weiterhin Carbonsäuren, erhalten durch Umsetzung zwischen Verbindungen mit mehr als zwei Carbonsäuregruppen und verschiedenen Alkoholen, die als eine Komponente unter den Verbindungen mit Urethanverknüpfungen verwendet werden, können zum Erhalt von Adduktprodukten von Isocyanaten eingesetzt werden.

**[0079]** Vinylcarboxylatderivate, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung verwendet werden können, schließen z.B. Vinylacetat und Vinylcinnamat ein. Styrolerivate schließen zum Beispiel Styrol und Divinylstyrol ein.

**[0080]** Ungesättigte Polyester, die miteinander in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung verwendet werden können, schließen z.B. Maleate, wie Dimethylmaleat und Diethylmaleat; Fumarate, wie Dimethylfumarat und Diethylfumarat; und Veresterungsprodukte von ungesättigten Polycarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure mit mehrwertigen Alkoholen, ein.

**[0081]** Unbegrenzte Kombinationen einer oder mehrerer dieser beliebigen Verbindungen können, ohne Beschränkung auf die zuvor beschriebenen Verbindungen und auf die durch die allgemeine Formel (1) dargestellten Verbindungen, als härtbare Verbindungen eingesetzt werden, die miteinander in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Jedoch müssen die Verbindungen mit den hierin beschriebenen Maleimidderivaten copolymerisierbar sein.

**[0082]** Der Ausdruck "Wasser kompatibel" wird hierin verwendet, um Verbindungen zu beschreiben, die teilweise oder im Wesentlichen mit Wasser verdünnbar, Wasser löslich und/oder in der Lage sind, eine Wasser-Emulsion oder -Dispersion mit den durch Energie härtbaren Zusammensetzungen hierin zu bilden. In dem Fall jedoch, wo die durch Energie härtbaren Zusammensetzungen verwendet werden, um Beschichtungen zu bilden, ist es bevorzugt, dass die bestimmte Wasser kompatible Verbindung mit sowohl dem Wasser als auch den Maleimidderivaten kompatibel ist, um irgendeine Phasentrennung oder ein Ausfällen einer oder mehrerer der Komponenten zu vermeiden. Ohne sich durch eine Theorie zu binden, funktionieren die Wasser kompatiblen Harzverbindungen, die für Beschichtungsanwendungen verwendet werden, am besten, wenn sie einerseits funktionelle Gruppen besitzen, die mit Wasser kompatibel sind, und andererseits funktionelle Gruppen besitzen, die mit den Maleimidderivaten kompatibel sind.

**[0083]** Obwohl es keine besondere Beschränkung hinsichtlich des Verhältnisses der Maleimidderivate, die durch die Formel (1) angegeben werden, zu jenen Maleimidderivaten gibt, wenn beide Maleimidderivate zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung, enthaltend Maleimidderivate, verwendet werden, wird es bevorzugt, den Anteil des von der Formel (1) verschiedenen Maleimidderivats, gleich oder kleiner als 95 Gew.-%, und mehr bevorzugt gleich oder weniger als 90 Gew.-% zu wählen.

**[0084]** Obwohl es keine Beschränkung hinsichtlich des Verhältnisses einer Verbindung, die Acryloyloxy- oder Methacryloyloxygruppen hat, zu den Maleimidderivaten gibt, die durch die Formel (1) angegeben werden, wenn diese Substanzen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, enthaltend Maleimidderivate, verwendet werden, wird es bevorzugt, im Hinblick auf die Härtungsgeschwindigkeit die Verbindung, die Acryloyloxy- oder Methacryloyloxygruppen hat, so zu verwenden, dass 100 Gew.-Teile der Verbindung mit Acryloyloxy- oder Methacryloyloxygruppen einen Anteil von 5 Gew.-Teilen oder mehr, mehr bevorzugt 20 Gew.-Teilen oder mehr der Maleimidderivate der Formel (1) ausmachen.

**[0085]** Wenn eine Verbindung, die Vinylethergruppen hat, zusammen in der Maleimidderivate enthaltenden, durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, dann gibt es keine Beschränkung hinsichtlich des Mengenverhältnisses in der Zusammensetzung. Es wird jedoch bevorzugt, die Verbindung mit Vinylethergruppen so zu verwenden, dass 100 Gew.-Teile der Verbindung, die Vinylethergruppen hat, einen Anteil von 5 Gew.-Teilen oder mehr der Maleimidderivate der Formel (1) ausmachen, und die Verwendung einer äquimolaren Menge einer Vinylethergruppe zu einer Maleimidgruppe wird im Hinblick auf die Härtungsgeschwindigkeit und die Eigenschaften des gehärteten Films mehr bevorzugt.

**[0086]** Die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung hat eine spektrale intrinsische Empfindlichkeit im Bereich von 200 bis 400 nm, und es ist möglich, sie unter Bestrahlung mit Ultraviolett- oder sichtbarem Licht im Bereich von 180 bis 500 nm, selbst ohne Verwendung eines Photoinitiators, zu polymerisieren. Es wurde beobachtet, dass Licht mit Wellenlängen von 254 nm, 308 nm, 313 nm und 365 nm wirksam ist, die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu härten. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße, durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung durch von Ultraviolettlicht verschiedenem Licht, und durch Hitze zu härten oder zu polymerisieren. Weiterhin ist es möglich,

die erfindungsgemäße, durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung in Luft und/oder einem inerten Gas zu härten. Verschiedene Energiehärtungsquellen wie thermisches, Ultraviolettlicht, infrarotes und sichtbares Licht können verwendet werden, wie z.B. eine Niederdruck-Quecksilberlampe, eine Hochdruck-Quecksilberlampe, eine Ultrahochdruck-Quecksilberlampe, eine Metallhalogenidlampe, eine chemische Lampe, eine Schwarzlichtlampe, eine Quecksilber-Xenon-Lampe, eine Excimerlampe, eine Kurzbogenlampe, ein Helium-Cadmiumlaser, ein Argonlaser, ein Excimerlaser und Sonnenlicht.

**[0087]** Obwohl die durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder sichtbarem Licht in Abwesenheit eines Photoinitiators gehärtet werden können, können nichtsdestoweniger herkömmliche Photoinitiatoren für die Polymerisation eingesetzt werden. Die Photoinitiatoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden; die eine Gruppe umfasst solche vom intramolekularen Bindungs-Spaltungs-Typ, und die andere solche vom intramolekularen Wasserstoff-Entfernungs-Typ.

**[0088]** Beispiele für Photoinitiatoren vom intramolekularen Bindungs-Spaltungs-Typ schließen z.B. Acetophenone, wie Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Benzoyldimethylketal, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-methylpropyl)keton, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Methyl-2-morpholino-(4-thiomethylphenyl)propan-1-on, und 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanon; Benzoin, wie Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether; Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoidindiphenylphosphinoxide; Benzyl- und Methylphenylglyoxyester, ein.

**[0089]** Beispiele für Photoinitiatoren vom intramolekularen Wasserstoff-Entfernungs-Typ schließen z.B. Benzophenone, wie Benzophenon, Methyl-4-phenylbenzophenon; o-Benzoylbenzoat, 4,4'-Dichlorbenzophenon, Hydroxybenzophenon, 4-Benzoyl-4'-methyl-diphenylsulfid, acrylisches Benzophenon 3,3',4,4'-Tetra(t-butylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon; Thioxanthon, wie 2-Isopropylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon; Aminobenzophenone, wie Michler-Keton, 4,4'-Diethylaminobenzophenon; 10-Butyl-2-chloracridon, 2-Ethylanthrachinon, 9,10-Phenanthrenchinon und Campherchinon ein.

**[0090]** Es wird bevorzugt, den Photoinitiator zu der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung in einem Bereich von 0,01 bis 10,00 Gew.-% zuzusetzen.

**[0091]** Obgleich die durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht gehärtet werden können, ist es auch möglich, einen Sensibilisator für ein wirksames Härten einzusetzen.

**[0092]** Beispiele für solche Sensibilisatoren sind beispielsweise Amine, wie Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Triisopropanolamin, Methyl-4-dimethylaminobenzoat, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, Isoamyl-4-dimethylaminobenzoat, (2-Dimethylamino)ethylbenzoat, (n-Butoxy)ethyl-4-dimethylaminobenzoat und 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat. Es wird bevorzugt, den Sensibilisator zu der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung in einem Bereich von 0,01 bis 10,00 Gew.-% zuzusetzen.

**[0093]** Es ist auch möglich, zusätzlich erforderlichenfalls Additive, wie nichtreaktive Verbindungen, anorganische Füllstoffe, organische Füllstoffe, Kupplungsreagenzien, Klebstoffreagenzien, Anti-Schaumreagenzien, Egalisierreagenzien, Weichmacher, Antioxidantien, Ultraviolettabsorber, Flammen-verzögernde Mittel, Pigmente, Farbstoffe und Anstrichmittel, einzusetzen.

**[0094]** Beispiele für nichtreaktive Verbindungen, die der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung zugesetzt werden können, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, flüssige oder feste Oligomere oder Harze mit niedriger Reaktivität oder keiner Reaktivität, wie Alkyl(meth)acrylatcopolymer, Epoxidharze, flüssiges Polybutadien, flüssige Polybutadienderivate, flüssiges Chloropren, flüssiges Polypentadien, Dichlorpentadienderivate, gesättigtes Polyesteroligomer, Polyetheroligomer, acrylisches Oligomer, flüssiges Polyamid, Polyisocyanatoligomer, Xyloharz, Acrylharz, Ketonharz, Petroleumharz, Kollophoniumharz, Oligomer vom Fluorinat-Typ, Oligomer vom Silicon-Typ und Polysulfidoligomere.

**[0095]** Anorganische und organische Füllstoffe werden im Allgemeinen dazu eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeits-, Dämpfungs- und Gleiteigenschaften, zu verbessern.

**[0096]** Es können alle beliebigen herkömmlichen Füllstoffe verwendet werden, wenn die Füllstoffe mit der

Wasser enthaltenden Zusammensetzung kompatibel sind und nicht die Eigenschaften des Harzes einschließlich der Härtung beeinträchtigen. Anorganische Füllstoffe, die verwendet werden können, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Siliziumdioxid, Siliziumoxid, Calciumcarbonat, Calciumsilikat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxid, Talk, Kaolinton, kalzinierten Ton, Zinkoxid, Zinksulfat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Glas, Glimmer, Bariumsulfat, Aluminiumoxidweiß, Zeolit, Siliziumdioxidkügelchen und Glaskügelchen. Es ist möglich, Halogengruppen, Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen und Thiolgruppen an diese Füllstoffe durch Addition oder durch Reaktion mit verschiedenen Kupplungsmitteln, wie Silankupplungsmitteln, Kupplungsmitteln vom Titan-Typ, Kupplungsmitteln vom Aluminium-Typ, Kupplungsmitteln vom Zirconat-Typ und dergleichen, zu addieren.

**[0097]** Herkömmliche organische Füllstoffe, die verwendet werden können, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Benzoguanaminharz, ein Siliconharz, Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polyolefinharz, Ethylenacrylatcopolymer, Polystyrol, vernetzendes Polystyrol, Polydivinylbenzol, Styroldivinylbenzolcopolymer, Acrylcopolymer, vernetzendes Acrylharz, Polymethylmethacrylatharz, Vinylidenchloridharz, Fluorharz, Nylon 12, Nylon 11, Nylon 6/66, Phenolharz, Epoxidharz, Urethanharz und Polyimidharz. Es ist möglich, Halogengruppen, Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen und Thiolgruppen an diese organischen Füllstoffe zu addieren.

**[0098]** Beispiele für Kupplungsreagenzien, die zusammen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen z.B. ein, sind aber nicht darauf beschränkt, Silankupplungsreagenzien, wie  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, und  $\gamma$ -Chlorpropyltrimethoxyailan; Titanatkupplungsreagenzien, wie Tetra-(2,2-diaryloxymethyl-1-butyl)bis(ditridecyl)phosphittitanat und Bis(dioctylpyrophosphat)ethylentitanat; Aluminiumkupplungsreagenzien, wie Acetoalkoxyaluminiumdiisopropylat; Zirkoniumkupplungsmittel, wie Acetylaceton-Zirkonium-Komplex und dergleichen.

**[0099]** Was die Additive, wie die Klebstoffreagenzien, Antischaumreagenzien, Egalisierreagenzien, Fließmittel, Weichmacher, Antioxidantien, Ultraviolettabsorber, Flammen-verzögernde Mittel, Pigmente, Farbstoffe und Anstrichmittel betrifft, können alle beliebigen entsprechenden herkömmlichen Additive ohne irgendwelche Beschränkungen in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung mitverwendet werden, wenn die Additive mit der Wasser enthaltenden Zusammensetzung kompatibel sind und die Eigenschaften des Harzes, einschließlich der Härtungseigenschaften, nicht beeinträchtigen.

**[0100]** Um die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu erhalten, können die vorgenannten Komponenten vermischt werden, wobei die Mischreihenfolge oder das Mischverfahren keinen Beschränkungen unterworfen sind.

**[0101]** Es ist praktisch nicht erforderlich, ein Lösungsmittel in der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu verwenden. Jedoch kann es zur Verdünnung der durch aktive Energie härtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung möglich sein, herkömmliche und allgemein bekannte Lösungsmittel, einschließlich Ketone, wie Methylethylketon und Methylisobutylketon; Acetate, wie Ethylacetat und Butylacetat; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol; und Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, Butanol; und Wasser zu verwenden.

**[0102]** Die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist mit Vorteil für Oberflächenfinishmaterialien, Bindemittel, Kunststoffmaterialien, Formmaterialien, Laminatplatten, Klebstoffe, Bindungsmaterialien, und Druckfarben, Beschichtungsmaterialien für Metalle, wie Aluminium, Eisen und Kupfer, Beschichtungsmaterialien für Kunststoffe, wie Vinylchlorid-, Acryl-, Polycarbonat-, Polyethylenterephthalat- und Acrylonitrilbutadienstyrol-Copolymer-Kunststoffe, Polyethylen und Polypropylen; Beschichtungsmaterialien für Keramiken, wie Glas; Beschichtungsmaterialien für andere Materialien, wie Holz, Papier, Druckpapiere und Fasern, einsetzbar.

**[0103]** Die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet ohne einen Photoinitiator durch Bestrahlung mit Licht einen gehärteten Film. Da die durch aktive Energie härtbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung während des Härtens keine Gerüche erzeugt und der gehärtete Film aus dieser Zusammensetzung keine Vergilbung und Geruchsbildung zeigt, und da die aus dem gehärteten Film eluierte Menge sehr gering ist, kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorteilhaft auf einem Gebiet von Druckfarben, wie lithographischen Druckfarben, Flexo-Druckfarben, Tiefdruck-Druckfarben und Siebdruckfarben, und auf dem Gebiet von Glanzlacken, der Papierbeschichtung, der Holzfärbung, der Beschichtung von Getränkedosen, dem Bedrucken von weichen Packungsüberzügen, Klebstoffen für bedruckte Papiere und Lamine, dem Egalisierbeschichten, Druckfarben oder Klebstoffen, wärmeempfindlichen Papieren,

Druckfarben oder Beschichtungen für wärmeempfindliche Papiere, Überzüge von Nahrungsmittelpackungen, Druckfarben, Klebstoffen und Bindemitteln, die direkt mit einem Verbraucher in Kontakt kommen, eingesetzt werden.

**[0104]** Die folgenden Beispiele stellen spezifische Aspekte der vorliegenden Erfindung dar und sollen den Schutzzumfang davon unter keinen Umständen beschränken und sollen nicht so ausgelegt werden. In den Beispielen sind sämtliche Teile gewichtsbezogen, solange nicht anders angegeben ist. Das Verhältnis von Gewichtsteilen zu Volumenteilen ist wie das von Kilogramm zu Liter.

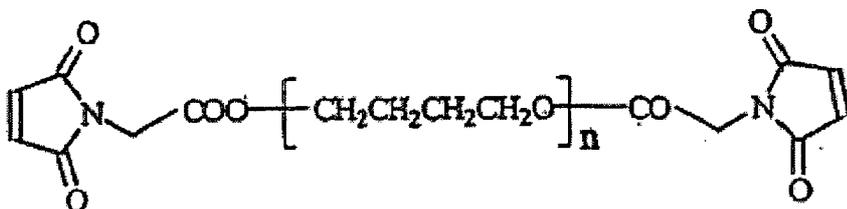
**[0105]** In den Beispielen wurden die durch Energie härtbaren Zusammensetzungen auf Opazitätstafeln aufgezogen (unbeschichtetes Leneta N2A, erhältlich von Leneta Corp., Mawah, NJ) unter Verwendung einer Nr. Mayer-Stange mit einer Dicke von 7,5 µm. Die Energiehärtungsquelle mit ultravioletter Bestrahlung wurde bereitgestellt unter Verwendung einer förderartigen Einheit mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe variabler Lichtintensitäten (z.B. 120, 200, 300 Watt pro Inch (wpi) erhältlich von Fusion Aetek, Rockville, MD) bei Fördergeschwindigkeiten zwischen 100 bis 200 Fuß pro Minute (fpm). Bei 200 wpi und 100 fpm betrug die ultraviolette Bestrahlungsdosis 228 mJ/cm<sup>2</sup>, gemessen unter Verwendung eines Radiometers (UV Power Puck®, Power Puck ist eine eingetragene Marke von EIT Incorp., VA). Diese Dosis ist normalerweise ausreichend, um einen kommerziell tragbaren Film zu erzeugen. Die Oberflächenhärte der Beschichtung wurde empirisch durch Kratzen der Oberfläche mit einem menschlichen Nagel gemessen. Der Reflexionsglanz des gehärteten Films wurde bei 60 °C unter Verwendung eines Glanzmessgeräts (Micro-Gloss 60, erhältlich von BYK-Gardner Incorp., MD) gemessen. Die Lösungsmittelbeständigkeit des gehärteten Films wurde durch die Oberfläche mit einem Gerät mit einer Baumwollspitze gemessen, die in Methylethylketon (MEK), Isopropylalkohol oder Wasser getränkt war, bis das Substrat freigelegt wurde. Die Anzahl der Reibvorgänge, d.h. ein Zug hin und zurück über eine Oberfläche, wurde aufgezeichnet. Eine Beschichtung, die z.B. eine MEK-Beständigkeit von 10 Reibvorgängen aufwies, wurde als kommerziell möglich erachtet.

#### Beispiel 1

#### Synthesebeispiel

**[0106]** Glycin (37,5 g) und Essigsäure (400 ml) wurden vermischt, anschließend wurde eine Lösung von Maleinsäureanhydrid (49,0 g) und Essigsäure (300 ml) tropfenweise über 2 Stunden unter Rühren zugegeben. Die Reaktion wurde für 1 Stunde fortgesetzt und das gebildete Präzipitat abfiltriert und aus einer 70% wässrigen Methanollösung umkristallisiert. Zu diesem Produkt (102 g) wurden Triethylamin (40,4 g) und Toluol (500 ml) gegeben und die Mischung wurde für 1 Stunde umgesetzt, während unter Rückfluss gerührt wurde, um das entstandene Wasser zu entfernen. Der Rückstand, erhalten durch Entfernung von Toluol aus der Reaktionsmischung, wurde auf einen pH-Wert von 2 mit 0,1 N HCl angesäuert, 3 mal mit Ethylacetat (100 ml) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Ethylacetat wurde anschließend unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei fahlgelbe Kristalle von Maleimidoessigsäure (11 g) erhalten wurden. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 7,0 ppm (s, 2H, -C=C-); 4,1 ppm (s, 2H, -CH<sub>2</sub>); IR: 3170 cm<sup>-1</sup> (-COOH); 1750 cm<sup>-1</sup>; 1719 cm<sup>-1</sup> (C=O); 831 cm<sup>-1</sup>; 696 cm<sup>-1</sup> (-C=C-); Elementaranalyse (CHN): Berechnet C: 46,5%; H: 3,87%; N: 9,03%; Gefunden C: 46,2%; H: 4,05%; und N: 8,70%.

**[0107]** Maleimidoessigsäure (6,8 g), Polytetramethylenglykol (10 g, MW 250, Handelsname PolyTHF 250, erhältlich von BASF Corp., Japan), p-Toluolsulfonsäure (1,2 g), 2,6-tert.-Butyl-p-cresol (0,06 g) und Toluol (15 ml) wurde zusammen gegeben und bei 80 °C für 4 Stunden unter vermindertem Druck (240 Torr) umgesetzt. Die Mischung wurde gerührt und das während der Reaktion gebildete Wasser wurde entfernt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Toluol (200 ml) gelöst und 3 mal mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (100 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (100 ml) gewaschen. Das Toluol wurde anschließend unter verringertem Druck entfernt und ein Maleimidderivat (16 g) mit der Struktur unten wurde erhalten.

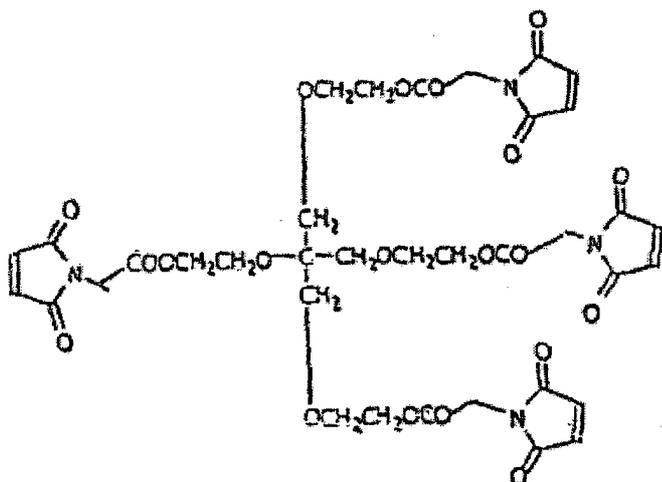


## Beispiel 2

## Synthesebeispiel

**[0108]** Glycin (37,5 g) und Essigsäure (400 ml) wurden vermisch, anschließend wurde eine Lösung von Maleinsäureanhydrid (49,0 g) und Essigsäure (300 ml) tropfenweise über 2 Stunden unter Rühren zugegeben. Die Reaktion wurde für 1 Stunde fortgesetzt und das gebildete Präzipitat abfiltriert und aus einer 70% wässrigen Methanollösung umkristallisiert. Zu diesem Produkt (102 g) wurden Triethylamin (40,4 g) und Toluol (500 ml) gegeben und die Mischung wurde für 1 Stunde umgesetzt, während unter Rückfluss gerührt wurde, um das entstandene Wasser zu entfernen. Der Rückstand, erhalten durch Entfernung von Toluol aus der Reaktionsmischung, wurde auf einen pH-Wert von 2 mit 0,1 N HCl angesäuert, 3 mal mit Ethylacetat (100 ml) extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Ethylacetat wurde anschließend unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei fahlgelbe Kristalle von Maleimidoessigsäure (11 g) erhalten wurden.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ): 7,0 ppm (s, 2H,  $-\text{C}=\text{C}-$ ); 4,1 ppm (s, 2H,  $-\text{CH}_2$ ); IR:  $3170\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOH}$ );  $1750\text{ cm}^{-1}$ ;  $1719\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $831\text{ cm}^{-1}$ ;  $696\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ); Elementaranalyse (CHN): Berechnet C: 46,5%; H: 3,87%; N: 9,03%; Gefunden C: 46,2%; H: 4,05%; und N: 8,70%.

**[0109]** Maleimidoessigsäure (6,8 g), Pentaerythrit modifiziert mit 10 zu 4 mol von Ethylenoxid (4,1 Handelsname PNT-40 Mn: 490, Mw: 530, erhältlich von Nippon Emulsifying Agent Co., Ltd., Japan), p-Toluolsulfonsäure (1,2 g), 2,6-tert.-Butyl-p-cresol (0,06 g) und Toluol (15 ml) wurden zusammen zugegeben und bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für 4 Stunden unter vermindertem Druck (240 Torr) umgesetzt. Die Mischung wurde gerührt und das während der Reaktion gebildete Wasser wurde entfernt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Toluol (200 ml) gelöst und 3 mal mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (100 ml) und einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung (100 ml) gewaschen. Das Toluol wurde anschließend unter verringertem Druck entfernt und ein Maleimidderivat (18 g) mit der Struktur unten wurde erhalten.



## Beispiel 3

**[0110]** Ein aliphatisches Epoxidacrylatharz (55 Gew.-%, Laromer 8765, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ) wurde mit Wasser (8,5 Gew.-%) vermisch. Dann wurde ein Maleimid, wie in Beispiel 1 hergestellt, (36 Gew.-%) hinzugegeben. Ein Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) wurde anschließend zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 4

(Vergleichsbeispiel)

**[0111]** Das in Beispiel 1 hergestellte Maleimid (84,5 Gew.-%) wurde zu Wasser (15 Gew.-%) hinzugegeben. Ein Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) wurde anschließend zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Energie-Härtungseigenschaften der Beschichtung konnten nicht ermittelt werden, weil das Wasser und Maleimid sich als nicht kompatibel herausstellten und kein Film erzeugt wurde.

## Beispiel 5

**[0112]** Ein aliphatisches Epoxidacrylatharz (58 Gew.-%, Laromer 8765, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ) wurde mit Wasser (13,6 Gew.-%) vermischt. Dann wurde ein Photoinitiator, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-methylpropyl)keton zugegeben (3 Gew.-%, Irgacure 2959, erhältlich von Ciba-Geigy, NY). Ein Polysiloxanadditiv (0,4 Gew.-%, DC57, erhältlich von Dow Chemical, Midland, MI) wurde anschließend zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Schließlich wurde das in Beispiel 1 hergestellte Maleimid (25 Gew.-%) hinzugegeben. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 6

**[0113]** Ein aliphatisches Epoxidacrylatharz (50 Gew.-%, Laromer 8765, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ) wurde mit Wasser (17 Gew.-%) vermischt. Dann wurde ein Maleimid, wie in Beispiel 1 hergestellt, (17 Gew.-%) zusammen mit Isopropylalkohol (15,5 Gew.-%) hinzugegeben. Ein Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) wurde anschließend zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Zusammensetzung wurde mit drei unterschiedlichen Dosen bestrahlt. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann für jede Dosis bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 7

**[0114]** Ein Wasser verdünnbares aliphatisches Urethanacrylharz (25 Gew.-%, Ebecryl 2001, erhältlich von UCB Radcure, GA) wurde mit Wasser (49,5 Gew.-%) vermischt. Das Maleimid, wie in Beispiel 1 hergestellt, (25 Gew.-%, MIA250) wurde zusammen mit einem Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Zusammensetzung wurde mit zwei unterschiedlichen Dosen bestrahlt. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 8

**[0115]** Ein hoch alkoxyliertes Trimethylolpropantriacylatharz (61 Gew.-%, SR 9035, erhältlich von Sartomer, PA) wurde mit Wasser (24 Gew.-%) vermischt. Das Maleimid, wie in Beispiel 1 hergestellt, (14,5 Gew.-%) wurde zugegeben. Ein Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) wurde dann zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Zusammensetzung wurde mit zwei unterschiedlichen Dosen bestrahlt. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 9

**[0116]** Ein aliphatisches Epoxidacrylatharz (57 Gew.-%, Laromer 8765, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ) wurde mit Wasser (10,5 Gew.-%) vermischt. Ein Vinylether, Hexandionsäure, Bis[(4-ethylenoxy)butylester] (10,5 Gew.-%, VEX 4060, erhältlich von Allied Signal, NJ) wurde dann zugegeben. Ein Maleimid, wie in Beispiel 1 hergestellt, (21,5 Gew.-%) wurde dann zusammen mit einem Polysiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, DC57, erhältlich von Dow Chemical, Midland, MI) zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Zusammensetzung wurde mit zwei unterschiedlichen Dosen bestrahlt. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 10

(Vergleichsbeispiel)

**[0117]** Ein Vinylether, Hexandionsäure, Bis[(4-ethylenoxy)butylester] (67 Gew.-%, VEX 4060, erhältlich von Allied Signal, NJ) wurde zu Wasser (11 Gew.-%) zugegeben. Das Maleimid, wie in Beispiel 1 hergestellt, (21,5 Gew.-%) wurde zusammen mit einem Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, DC57, erhältlich von Dow Chemical, Midland, MI) zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Härtungseigenschaften

durch Energie der Beschichtung konnten nicht ermittelt werden, weil das Wasser und Maleimid sich als nicht kompatibel herausstellten und kein Film erzeugt wurde.

## Beispiel 11

**[0118]** Ein aliphatisches Epoxidacrylatharz (72 Gew.-%, Laromer 8765, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ) wurde mit Wasser (16 Gew.-%) vermischt. Das Maleimid, wie in Beispiel 2 hergestellt, (11,2 Gew.-%, MIA-PE4EO) wurde dann zugegeben. Ein Polyethersiloxanadditiv (0,8 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) wurde dann zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Eigenschaften von Härtung, Lösungsmittelbeständigkeit, Glanz und Oberflächenhärte der Beschichtung, wie oben beschrieben, wurden dann bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 12

(Vergleichsbeispiel)

**[0119]** Ein in Beispiel 2 hergestelltes Maleimid (84,5 Gew.-%, MIA-PE4EO) wurde zu Wasser (15 Gew.-%) hinzugegeben. Ein Polyethersiloxanadditiv (0,5 Gew.-%, Glide 440, erhältlich von Tego Chemie, VA) wurde anschließend zugegeben, um ausreichende Fließeigenschaften zu erzeugen. Die Energie-Härtungseigenschaften der Beschichtung konnten nicht ermittelt werden, weil das Wasser und Maleimid sich als nicht kompatibel herausstellten und kein Film erzeugt wurde.

Tabelle 1

Beispiel	Härtungs- geschwindigkeit (mJ/cm <sup>2</sup> )	Oberflächenhärte	60 ° Glanz (%)	Lösungsmittel- reibvorgänge (MEK)	Lösungsmittel- reibvorgänge (Wasser)
3	228	ausgezeichnet	85-90	65	>200
5	228	ausgezeichnet	92	40-44	>200
6	125	sehr gut	85-88	8	50
6	209	sehr gut	88-90	12-15	70
6	254	ausgezeichnet	88-90	38	>200
7	228	gut	80-82	45	n.a.
7	607	sehr gut	80-82	75	n.a.
8	204	ausreichend	65-70	3	8
8	305	gut	65-70	5	19
9	228	sehr gut	86-87	9	31
9	456	ausgezeichnet	87-88	31	66
11	228	ausreichend	86	26	80

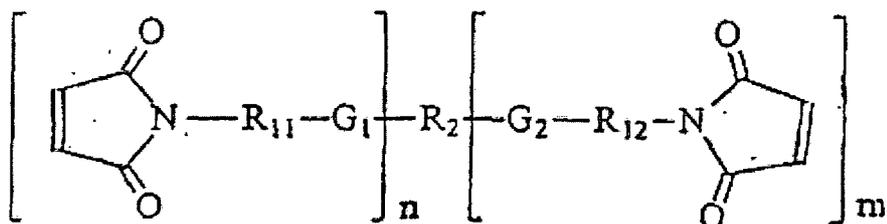
**[0120]** Die Daten in der Tabelle 1 zeigen mehrere Eigenschaften der durch Energie härtbaren Wasser kompatiblen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung. Die zur Härtung der Zusammensetzung erforderliche Dosis war ähnlich zu der Dosis, die zur Härtung von herkömmlichen durch Energie härtbaren Materialien eingesetzt wurde. Die Oberflächenhärte und der Glanz der gehärteten Film waren mit kommerziellen Beschichtungen unter Verwendung von Photoinitiatoren vergleichbar. Die Lösungsmittelreibvorgänge der gehärteten Zusammensetzungen waren typisch für die Ergebnisse, die mit einer ähnlichen Zusammensetzung erreicht würden, die herkömmliche Photoinitiatoren und Harze enthält. Das wird durch das Beispiel 3 veranschaulicht, worin die Härtungsgeschwindigkeitdosis von 228 mJ/cm<sup>2</sup> eine Fördergeschwindigkeit von 100 fpm und 200 wpi Lampenintensität darstellt, die eine kommerziell praktische Energiemenge darstellen, die zur Härtung der Zusammensetzung abgegeben wird. Die Beispiele 3 und 7 stellen Glanzwerte über 80 dar, die auf einen kommerziell hochgradigen Glanz deuten. Das Beispiel 3 stellt Lösungsmittelreibvorgänge von 65 mit MEK und mit über 200 mit Wasser dar. Diese Werte sind typischerweise höher als die für herkömmliche kommerzielle Beschichtungen gezeigten, die unter ähnlichen Bedingungen gehärtet wurden. Das Beispiel 6 zeigt, dass man

durch die Verdoppelung der Härtungsdosis, von 125 auf 254 mJ/cm<sup>2</sup>, für die durch Energie härtbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, die Eigenschaften, wie Oberflächenhärte, Glanz und Vernetzungsdichte, die durch Lösungsmittelbeständigkeit gemessen wurden und durch einen Anstieg in den MEK-Lösungsmittelreibvorgängen von 8 auf 38 dargestellt wurden, die Filmeigenschaften verbessert werden können. Das Beispiel 9 zeigt einen ähnlichen Anstieg bei den Lösungsmittelreibvorgängen von 9 auf 31 MEK-Reibvorgänge und von 31 auf 66 Wasser-Reibvorgänge. Obwohl eine höhere Härtungsgeschwindigkeit erforderlich war, war sie noch innerhalb des Bereichs für kommerzielle Härtung.

**[0121]** Die vorliegende Erfindung wurde einschließlich der bevorzugten Ausführungsformen davon detailliert beschrieben.

### Patentansprüche

1. Durch aktive Energie härtbare Wasser kompatible Zusammensetzung, umfassend eine Wasser kompatible Verbindung; ein Maleimidderivat; und Wasser, wobei das Maleimidderivat die Formel aufweist:



wobei n und m jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten, und die Gesamtsumme von m und n gleich 6 oder kleiner ist;

R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> jeweils unabhängig eine Verknüpfungsgruppe bedeuten, ausgewählt aus einer Alkylengruppe, einer alicyclischen Gruppe, einer Arylalkylengruppe und einer Cycloalkylalkylengruppe;

G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> jeweils eine Esterverknüpfung bedeuten, ausgewählt aus -COO- und -OCO-;

und R<sub>2</sub> eine Verknüpfungskette mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 100 bis 100.000 bedeutet, ausgewählt aus einer (Poly)ether- oder (Poly)esterverknüpfungskette, in der mindestens eine organische Gruppe aus einer Gruppe oder Gruppen besteht, ausgewählt aus einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylengruppe, einer Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe, einer alicyclischen Gruppe, einer Arylgruppe, einer Arylalkylengruppe und einer Cycloalkylalkylengruppe, die über mindestens eine Verknüpfung verbunden ist, ausgewählt aus einer Ether- oder Esterverknüpfung.

2. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Wasser kompatible Verbindung ausgewählt ist aus Acrylatharzen; Methacrylatharzen; acrylischen Dispersionen; Urethanharzen; Vinylalkoholen wie Ethylvinylalkohol; Vinylalkohol-Copolymeren wie Ethylvinylalkohol-Copolymer; Polysacchariden; Polysaccharose; und Glucose.

3. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, ferner umfassend eine Verbindung, die mit dem Maleimidderivat und der Wasser kompatiblen Verbindung copolymerisierbar ist.

4. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei die copolymerisierbare Verbindung mindestens eine Verbindung umfasst, ausgewählt aus einer Verbindung mit mindestens einer Gruppe, ausgewählt aus einer Acryloyloxygruppe und Methacryloyloxygruppe, und einer Verbindung mit einer Vinylethergruppe.

5. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei die copolymerisierbare Verbindung mindestens eine Verbindung umfasst, ausgewählt aus (Poly)ester(meth)acrylat, Urethan(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat, (Poly)ether(meth)acrylat, mindestens eine Verbindung ausgewählt aus einem Alkyl(meth)acrylat, einem Alkyl(meth)acrylat, einem (Meth)acrylat mit einer aromatischen Gruppe, einem (Meth)acrylat mit einer alicyclischen Gruppe, einem Alkylvinylether mit einer endständigen Gruppe, die mit mindestens einer Gruppe substituiert ist, ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe, und einer Aminogruppe, einem Cycloalkylvinylether mit einer endständigen Gruppe, die mit mindestens einer Gruppe substituiert ist, ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Hydroxylgruppe und einer Aminogruppe, und mindestens einem Vinylether, ausgewählt aus einem Monovinylether, einem Divinylether und einem Polyvinylether, in dem eine Vinylethergruppe mit einer Alkylengruppe verbunden ist; und in dem eine Vinylethergruppe mit mindestens einer Gruppe mit und ohne Substituent verbunden ist, ausgewählt aus Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe und aromatischer Gruppe, über mindestens eine Ver-

knüpfung, ausgewählt aus einer Etherverknüpfung, einer Urethanverknüpfung und einer Esterverknüpfung.

6. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei  $R_2$  eine (Poly)etherverknüpfungskette mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 100.000 ist und Wiederholungseinheiten umfasst, enthaltend mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus einer  $C_2$ - $C_{24}$  geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylengruppe, einer  $C_2$ - $C_{24}$  Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe und einer  $C_6$ - $C_{24}$  Arylgruppe; oder eine (Poly)esterverknüpfungskette mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 100.000 ist und Wiederholungseinheiten umfasst, enthaltend mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus einer  $C_2$ - $C_{24}$  geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylengruppe, einer  $C_2$ - $C_{24}$  Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe und einer  $C_6$ - $C_{24}$  Arylgruppe.

7. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei  $R_2$  Wiederholungseinheiten umfasst, enthaltend mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus einer  $C_2$ - $C_{24}$  geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylengruppe oder einer  $C_2$ - $C_{24}$  Alkylengruppe mit einer Hydroxylgruppe.

8. Energiehärtbare Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Wasser kompatible Verbindung ein aliphatisches Epoxyacrylatharz oder ein aliphatisches Urethanacrylatharz ist.

9. Druckfarbe oder Beschichtung, umfassend die aktive Energiehärtbare Wasser kompatible Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verfahren zur Härtung einer mit aktiven Energiehärtbaren Wasser kompatiblen Zusammensetzung umfassend: Bestrahlen einer aktiven Energiehärtbaren Zusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Erfordernis entfällt, die Energiehärtbare Zusammensetzung vor der Bestrahlung zu trocknen.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Erfordernis entfällt, die Energiehärtbare Zusammensetzung nach der Bestrahlung zu trocknen.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei  $R_2$  eine (Poly)ether- oder (Poly)esterverknüpfungskette mit einem Molekulargewicht von größer als 200 ist.

14. Durch aktive Energiehärtbare Wasser kompatible Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei  $R_2$  ein mittleres Molekulargewicht von größer als 250 aufweist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



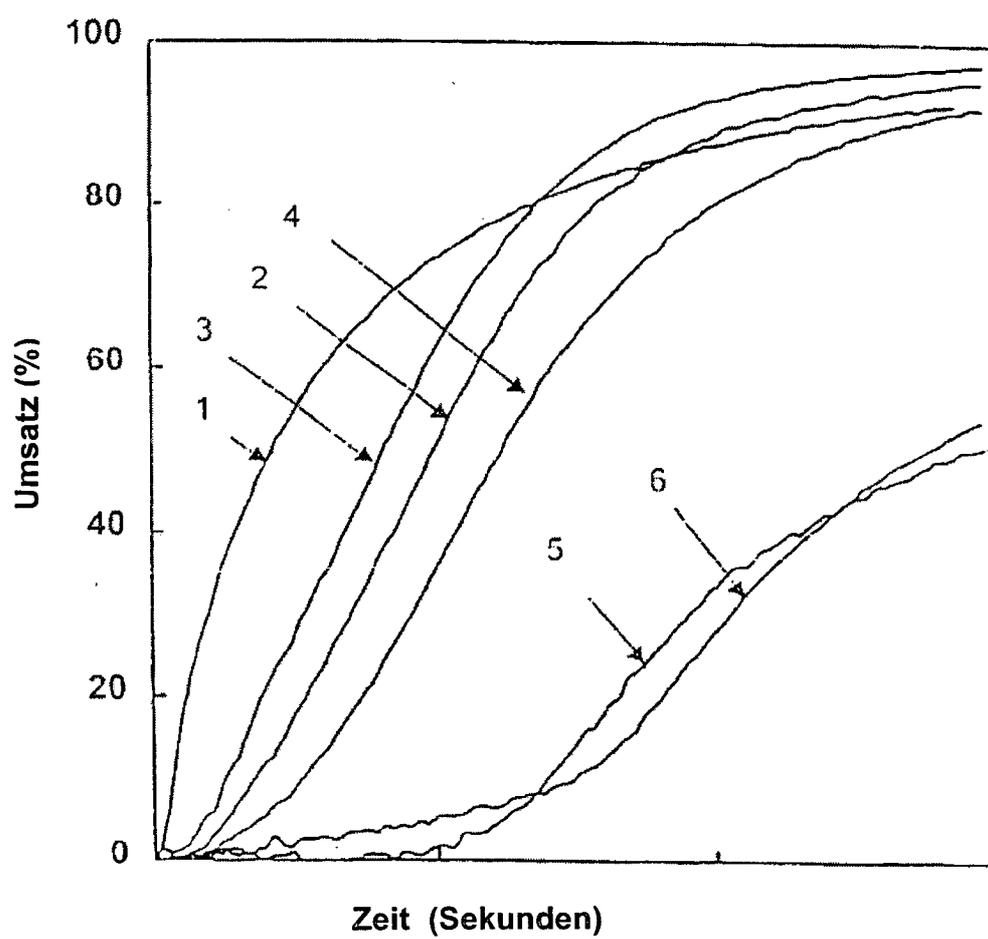
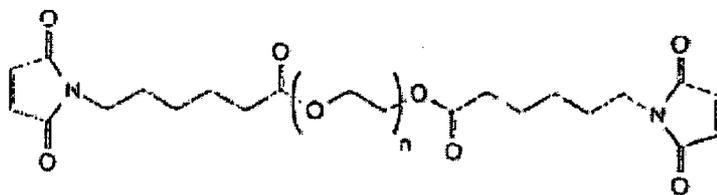


Fig. 2