

---

Octroiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7714251**

Nederland

[19] NL

---

[54] **Werkwijze voor de bereiding van nieuwe polyeen-verbindingen, werkwijze voor de bereiding van hardbare materialen die deze bevatten, alsmede gevormde voortbrengselen die geheel of gedeeltelijk bestaan uit dit materiaal in uitgeharde toestand.**

[51] Int.Cl<sup>2</sup>: C08G75/04, B05D3/06, C07D209/48, C07D233/72, C07C103/82, C07D403/14, C08F118/16, C08F120/36, C09D3/48.

[71] Aanvrager: W.R. Grace & Co. te New York.

[74] Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.  
Octroobureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
's-Gravenhage.

---

[21] Aanvraag Nr. 7714251.

[22] Ingediend 22 december 1977.

[32] Voorrang vanaf 23 december 1976, 2 september 1977, 15 november 1977.

[33] Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

[31] Nummers van de voorrangsaanvragen: 753750, 830225, 851680.

[23] --

[61] --

[62] --

---

[43] Ter inzage gelegd 27 juni 1978.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

W.R. Grace & Co., New York, New York, Ver. St. v. Amerika

Werkwijze voor de bereiding van nieuwe polyeen-verbindingen, werkwijze voor de bereiding van hardbare materialen die deze bevatten, alsmede gevormde voortbrengselen die geheel of gedeeltelijk bestaan uit dit materiaal in uitgeharde toestand.

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe "polyeen-verbindingen, de bereiding daarvan en op hardbare en polymeriseerbare materialen die deze bevatten, in het bijzonder voor toepassing als bekledingsmaterialen en in het bijzonder voor het bekleden van draden.

5 Het is bekend dat polyenen (verbindingen met twee of meer zijwaartse of eindstandige koolstof-koolstof-onverzadigde groepen per gemiddeld molecuul) hardbaar zijn door polydiolen (verbindingen met twee of meer -SH-groepen ter gemiddeld molecuul) in aanwezigheid van vrije-  
 10 radicaal-generatoren, bijvoorbeeld actinische straling, tot vaste polythioëther-houdende harsachtige of elastomere produkten. Zie bijvoorbeeld het Amerikaanse octrooischrift 3.661.744. Bekende polyeen-polythiol-materialen geven echter een gehard produkt dat niet de juiste eigenschappen heeft. Bijvoorbeeld op het gebied van de draadbekleding voldoen de materialen die in de handel verkrijgbare polyenen bevatten niet aan de warmte-  
 15 schok-test en de doorsnijdingstest van de NEMA (de United States National Electric Manufacturers Association) bij de bovengrens van de temperatuur waarbij deze proeven worden uitgevoerd. Deze materialen zijn derhalve in de praktijk niet bruikbaar voor het bekleden van draden. Het is derhalve een probleem geweest dat een polyeen-polythiol-materiaal dat een gehard  
 20 polymeer materiaal geeft met goede eigenschappen bij hoge temperatuur nog niet beschikbaar is.

De onderhavige uitvinding berust daarop dat men probeert de eigenschappen van het geharde produkt te wijzigen door een ander type polyeen te gebruiken. De in de handel verkrijgbare polyenen hadden  
 25 een oorspronkelijk alifatische moleculaire structuur. Nu is gevonden dat bepaalde polyenen van volledig afwijkende moleculaire structuur betere eigenschappen bij hogere temperatuur kunnen geven aan de polythioëther (gehard polyeen-polythiol-materiaal).

De polyenen volgens de uitvinding zijn amide-zuur- en



Deze reactie kan worden uitgevoerd op het amide-zuur-polyeen, voordat dit wordt gemengd met een polythiol, op het materiaal dat het amide-zuur-polyeen en thiol bevat voordat dit wordt gehard of tijdens de harding of op de polythioëther, dat wil zeggen na harding. Bijgevolg zijn de amide-zuur-polyenen zeer bruikbare voorlopers van de imide-polyenen voor de doeleinden van de onderhavige uitvinding.

Alle polyenen volgens de uitvinding, of ze nu van het amide-zuur- of het imide-type zijn, kunnen worden gehard door reactie met een polythiol. Voor de beste resultaten zal gewoonlijk een fotohardings-snelheidsversneller vereist zijn. Derhalve verschaft de onderhavige uitvinding in het bijzonder een fotohardbaar materiaal dat een polyeen volgens de uitvinding, een polythiol en een foto-initiator (fotohardings-snelheidsversneller) bevat. Natuurlijk kan elk van deze bestanddelen respectievelijk uit één of meer verschillende polyenen, polythiolen of foto-initiatoren bestaan. Het totale aantal "een"-groepen in het polyeenmolecuul, dat wil zeggen de som van alle "m"-waarden in de formules 1, 6 en 7, plus het totale aantal thiolgroepen (-SH) in het polythiolmolecuul, moet groter dan 4 zijn. De molverhouding van een- tot thiol-groepen is gewoonlijk van 0,2:1 tot 8:1.

De polyenen volgens de uitvinding die aan het einde acrylaat- of methacrylaat-groepen hebben, dat wil zeggen waarin Y in de formule een groep van formule 5 is (R" is waterstof of methyl), zijn zelf-polymeriseerbaar, dat wil zeggen vormen een polymeer materiaal zonder harding met een polythiol. Derhalve zijn zulke polyenen, ongeacht of ze gefimideerd of van het amide-zuur-type zijn, fotopolymeriseerbaar als zodanig door ultraviolet licht, bij voorkeur in aanwezigheid van een foto-initiator (fotopolymerisatiesnelheidsversneller).

De uitvinding omvat tevens een werkwijze voor het vormen van een vaste geharde polythioëther, welke daarin bestaat dat men een polyeen-polythiol-materiaal, zoals hierboven beschreven, blootstelt aan de inwerking van een vrije-radicalen-generator, bij voorkeur ultraviolet licht. De uitvinding omvat tevens een werkwijze voor het vormen van een additiepolymeer door een acrylaat- of methacrylaat-getermineerd polyeen volgens de uitvinding, zondig tezamen met een foto-initiator, bloot te stellen aan de inwerking van een vrije-radicalen-generator, bij voorkeur eveneens ultraviolet licht. Deze werkwijzen kunnen natuurlijk in

situ worden uitgevoerd op een substraat, zoals een elektrische geleider, ter verschaffing van een deklaag. Ze zijn van bijzondere waarde voor het bekleden van draad (welke term tevens een kabel van meer dan één draad inhoudt), door een werkwijze waarbij de draad wordt bekleed door dompel-  
 5 ling in een bad van het hardbare of polymeriseerbare materiaal, de dikte van de deklaag van het ongeharde of ongepolymeriseerde materiaal wordt ingesteld door de draad door een trekopening te voeren, en de deklaag daarna wordt blootgesteld aan de vrije-radicalen-generator, bijvoorbeeld ultraviolet licht, om harding of polymerisatie teweeg te brengen. Het be-  
 10 kleden kan worden uitgevoerd door de draad te dompelen in een bad van het materiaal of door de draad te leiden door een extrusie-inrichting waaraan het hardbare of polymeriseerbare materiaal eveneens wordt toegevoerd en het materiaal op de draad te extruderen.

Verder worden volgens de uitvinding methoden ver-  
 15 schaft voor de bereiding van een amide-zuur-polyeen, waarbij men in nage- noeg stoichiometrische hoeveelheden, bij voorkeur in een inerte atmosfeer de volgende reagentia met elkaar laat reageren: (1) tenminste één pri- mair diamine met de formule  $H_2N-R-NH_2$ , waarin R een tweewaardige organi- sche groep is met tenminste twee koolstofatomen, waarbij de twee amino-  
 20 groepen van het diamine zijn gehecht aan afzonderlijke koolstofatomen van de tweewaardige organische groep R, en (2) tenminste één anhydride-hou- dende verbinding, gekozen uit de verbindingen van formule 11, 12 en 13, waarin R' een aromatische rest is, gehecht aan tenminste drie carboxyl-  
 25 grenzende koolstofatomen in de aromatische rest en X een halogenide- radicaal is en (3) een ethenisch onverzadigde alcohol van formule 14, waarin A een alkyleengroep met 1 tot 10 koolstofatomen is, Y een groep van formule 2, 3, 4 of 5 is, R'' waterstof of methyl is en m en d 1 tot 10 zijn.

30 Desgewenst kan bij gebruik van dianhydride een poly- amide-zuur-structuur met ten hoogste 10 herhalingseenheden worden ver- kregen door voldoende diamine te laten reageren met het dianhydride al- vorens het zo gevormde polymeer te laten reageren met de ethenisch onver- zadigde alcohol.

35 De procedure voor het vormen van het amide-zuur uit het primaire diamine en de anhydride-houdende verbinding is algemeen bekend

en conventioneel. Dat wil zeggen het amide-zuur wordt bereid door tenminste één primaire diamine te mengen met tenminste één anhydride-houdende verbinding, bijvoorkeur in een vloeistof die een inerte organische oplosmiddel is voor tenminste het produkt en bij voorkeur ook een oplosmiddel voor een van de reagentia onder nagenoeg watervrije omstandigheden gedurende bij voorkeur tenminste 2 minuten en bij een temperatuur niet hoger dan 180°C, ter verschaffing van tenminste 70 % van het overeenkomstige amide-zuur. Het zal duidelijk zijn dat het niet nodig is dat het resulterende produkt volledig uit amide-zuur bestaat, maar het is gewenst dat het produkt niet meer dan 30 gew.% imide bevat, waarbij de rest het amide-zuur is. Derhalve, ofschoon het bovengenoemde conventionele proces voor de bereiding van amide-zuur bij voorkeur beneden 50°C wordt uitgevoerd om nagenoeg 100 gew.% van de amide-zuren te verschaffen, zullen hogere temperaturen nog steeds een produkt verschaffen dat aanzienlijke hoeveelheden van het amide-zuur bevat.

In de voorkeur verdienende uitvoeringsvorm van de uitvinding worden alle synthese-reacties uitgevoerd onder nagenoeg watervrije omstandigheden in aanwezigheid van een inert gas (bijvoorbeeld stikstof, argon of helium). Voorts verdient het de voorkeur dat alle synthese-reacties worden uitgevoerd in aanwezigheid van een oplosmiddel. De oplosmiddelen die bruikbaar zijn voor het synthetiseren van de polyenen volgens de uitvinding zijn organische oplosmiddelen die niet chemisch reageren met een van de reagentia (de diaminen of de dianhydriden) of het uiteindelijke amide-zuur-produkt. Voorts dient het organische oplosmiddel, behalve dat het inert is voor het reactiesysteem en een oplosmiddel is voor het produkt, een oplosmiddel te zijn voor tenminste een van de reagentia en bij voorkeur voor beide reagentia. De normaliter vloeibare organische oplosmiddelen van de N,N-dialkylcarboxylamide-klasse zijn bruikbaar als oplosmiddelen in de werkwijze volgens de uitvinding. Voorkeur verdienende oplosmiddelen zijn laag moleculaire leden van deze klasse, in het bijzonder N,N-dimethylformamide en N,N-dimethylacetamide. De oplosmiddelen zijn gemakkelijk te verwijderen uit het amide-zuur door verdamping, verdringing of diffusie. Andere bruikbare oplosmiddelen zijn onder meer: N,N-diethylformamide, N,N-diethylacetamide, N,N-dimethylmethoxyacetamide, N-methyl-caprolactam, dimethylsulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidon, tetramethyleenureum, pyridine, dimethylsulfon, hexamethylfosforamide,

7714251

tetramethyleensulfon, formamide, N-methylformamide, N-acetyl-2-pyrrolidon, en dergelijke. De oplosmiddelen kunnen alleen worden gebruikt, in een combinatie van de voornoemde oplosmiddelen of in combinatie met slechtere oplosmiddelen, zoals toluen, benzonitril, dioxan, butyrolacton, xyleen, 5 chloorbenzeen en cyclohexaan.

Meer in het bijzonder worden de volgende reactie-omstandigheden gebruikt voor het vormen van de diverse polyenen, afhankelijk van welke anhydride-houdende verbinding wordt gebruikt.

Om het dianhydride-amide-zuur te vormen uit een dianhy-  
 10 dride en een diamine wordt elk reagens in oplossing gebracht voorafgaand aan het met elkaar mengen. Het mengsel wordt tijdens de reactie op een temperatuur van 25°C of hoger gehouden, bij voorkeur beneden 100°C. Bij voorkeur wordt het diamine toegevoegd aan het dianhydride maar de reactie is ook uitvoerbaar indien de volgorde wordt omgekeerd. In beide volgorden  
 15 worden de reagentia toegevoegd aan elkaar met geringe snelheid om de vorming van zeer hoog moleculaire polymeren te beperken. De molverhouding van het dianhydride tot het diamine is 2:1 voor monomere amide-zuren. Een molverhouding van 1:1 kan worden gebruikt indien polyamide-zuur gewenst is. Elke molverhouding tussen deze verhoudingen is bruikbaar. Het amide-zuur-  
 20 polyeen wordt gevormd door een onverzadigde alcohol toe te voegen welke in oplossing kan zijn voorafgaand aan de toevoeging ervan, maar dit is niet noodzakelijk. De reactie wordt uitgevoerd bij temperaturen van kamertemperatuur tot beneden 100°C, bij voorkeur 60 tot 80°C, gedurende 2 minuten tot 3 uur. Het resulterende produkt wordt opgewerkt door herhaald  
 25 wassen van het reactiemengsel met een grote overmaat water onder heftig roeren van het mengsel. De waterlaag wordt weggegooid en de resulterende viskeuze gom wordt daarna gedroogd door deze op te lossen in een azeotropisch mengsel van alcohol en benzeen en het water door azeotropische verdamping te verwijderen. Het azeotropische oplosmiddel dat alleen of  
 30 als mengsel van oplosmiddelen wordt gebruikt kan <sup>van</sup> elke soort zijn mits het de gom oplost en een azeotropisch kookpunt beneden ongeveer 100°C heeft.

Om een dicarboxyl-amide-zuur te vormen uit een diamine en een zuuranhydride kan de reactie worden uitgevoerd in aan- of afwezigheid van het voornoemde oplosmiddel. Indien geen oplosmiddel wordt ge-  
 35 bruikt worden de reagentia gemengd in de kolf en de kolf wordt verwarmd tot de reagentia heftig reageren bij een temperatuur van 25 tot 180°C,

bij voorkeur 150 tot 175°C. Indien een oplosmiddel wordt gebruikt wordt de diamine-oplossing bij voorkeur toegevoegd aan het anhydride, maar omgekeerd is ook mogelijk. Het temperatuurtraject van de reactie, wanneer een oplosmiddel wordt gebruikt, is gewoonlijk tussen 25 en 100°C. De dicarbonzuur-  
 5 amide-zuur-oplossing wordt heftig gewassen met water en de resulterende viskeuze gom wordt daarna gedroogd door deze op te lossen in een azeotropisch mengsel van alcohol en benzeen en het water door azeotropische verdamping te verwijderen. Om het amide-zuur-polyeen te vormen uit dit amide-zuur wordt een conventionele veresteringsreactie uitgevoerd.

10 onverzadigde alcohol kan als zodanig als oplosmiddel fungeren of verdere oplosmiddelen, zoals benzeen, toluen, isopropanol/benzeen kunnen worden gebruikt. Een katalysator, zoals algemeen bekend voor de verestering, bijvoorbeeld p-tolueensulfonzuur, methaansulfonzuur, zwavelzuur, fosforzuur, zoutzuur, BF<sub>3</sub>-etheraat, kamfer-sulfonzuur, organische tinverbindingen,  
 15 en dergelijke, kunnen worden gebruikt. Het oplosmiddel en/of niet gereageerd hebbende alcohol wordt afgestript om het amide-zuur-polyeen-produkt te winnen. Met deze reagentia is het gewenst en vaak verdient het de voorkeur het zuuranhydride eerst te veresteren met de onverzadigde alcohol in afwezigheid van een oplosmiddel bij een temperatuur van 100 tot 255°C  
 20 en daarna de anhydridegroepen te laten reageren met het diamine, eveneens in afwezigheid van oplosmiddel bij een temperatuur van 60 tot 190°C.

Wanneer de anhydridehoudende verbinding een anhydride-zuurhalogenide is verdient het de voorkeur het esteranhidride te vormen uit de reactie van het anhydride-zuurhalogenide en de onverzadigde alcohol  
 25 voorafgaand aan reactie met het diamine. Het esteranhidride wordt gevormd door bij voorkeur het anhydride-zuur-halogenide in oplossing te brengen voorafgaand aan mengen ervan met de onverzadigde alcohol. De reagentia worden toegevoegd in een molverhouding van ongeveer 1:1. De onverzadigde alcohol wordt langzaam toegevoegd aan het anhydride-zuur-halogenide,  
 30 terwijl de reactie-oplossing heftig wordt doorborreld met een droog inert gas (bijvoorbeeld stikstof, argon of helium) om het waterstofhalogenide te verwijderen. De reactie wordt uitgevoerd iets beneden, bij voorkeur 10°C beneden, de refluxtemperatuur. Nadat de toevoeging van alle alcohol volledig is wordt de reactie voortgezet tot alle waterstofhalogenide is verwijderd. Het diamine met of zonder oplosmiddel wordt toegevoegd aan het esteranhidride (bij een diamine/anhydride-verhouding van  
 35



1:2) terwijl het reactiemengsel op 25 tot ongeveer 100°C wordt gehouden, bij voorkeur tussen 50 en 80°C, tot de infrarood absorptiebanden van de anhydridecarbonylgroepen verdwijnen. Het amide-zuur-polyeenprodukt wordt gewonnen door het oplosmiddel bij lage druk af te destilleren gebruikmakend van een temperatuur die bij voorkeur niet hoger dan 100°C is.

De volgens de uitvinding bruikbare diaminen zijn primaire diaminen van de formule  $H_2N-R-NH_2$ , waarin R een tweewaardige organische groep is, normaliter afgeleid van een aromatische, alifatische, cycloalifatische, heterocyclische of een combinatie van aromatische en alifatische groepen, of deze bevattend, welke tenminste twee koolstofatomen bevat, waarbij de twee aminogroepen van het diamine bevestigd zijn aan afzonderlijke koolstofatomen van de tweewaardige organische groep R. Diaminen die bruikbaar zijn volgens de uitvinding zijn onder meer:

4,4'-diamino-difenylmethaan, benzidine, 3,3'-dichloorbenzidine, 4,4'-diaminodifenylsulfide, 3,3'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diaminodifenylsulfon, 4,4'-diamino-difenylether, 1,5-diaminonafaleen, meta-fenyleendiamine, 4,4'-diamino-difenylpropan, para-fenyleendiamine, 3,3'-dimethyl-4,4'-bifenylamine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 2,4-bis( $\beta$ -amino-t-butyl)-tolueen, bis-(para- $\beta$ -amino-t-butyl-fenyl)ether, bis-(para- $\beta$ -methyl- $\delta$ -amino-pentyl)benzeen, bis-para-(1,1-dimethyl-5-aminopentyl)benzeen, 1-isopropyl-2,4-metafenyleen-diamine, m-xylyleendiamine, p-xylyleendiamine, di(para-aminocyclohexyl)methaan, hexamethyleendiamine, heptamethyleendiamine, octa-methyleendiamine, nonamethyleendiamine, decamethyleendiamine, 3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine, 3-methylhetamethyleendiamine, 4,4-dimethylheptamethyleendiamine, 2,11-diaminododecaan, 1,2-bis-(3-aminopropoxy-ethaan), 2,2-dimethylpropyleendiamine, 3-methoxy-hexamethyleendiamine, 2,5-dimethylhexamethyleendiamine, 2,5-dimethylheptamethyleendiamine, 3-methylheptamethyleendiamine, 5-methylnonamethyleendiamine, 2,17-diamino-eicosadecaan, 1,4-diaminocyclohexaan, 1,10-diamino-1,10-dimethyldecaan, 1,12-diamino-octadecaan, 2,4-tolueendiamine, 2,6-tolueendiamine, 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexaan, N,N'-bis-(3-aminopropyl)dimethylhydantoïne,  $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$ ,  $H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$  en mengsels daarvan.

De anhydride-houdende verbinding die gebruikt kan worden voor het vormen van polyenen volgens de uitvinding heeft bij voorkeur formule 11, 12 of 13, waarin R' een aromatische rest is, gehecht aan ten-

minste 3 carboxylgroepen, tenminste twee van welke groepen gehecht zijn aan naast elkaar gelegen koolstofatomen in de aromatische rest, en X een halogenideradicaal is. Anhydride-houdende verbindingen die bruikbaar zijn volgens de uitvinding om amide-zuur-polyenen te vormen zijn onder meer:

- 5 pyromellietzuur-dianhydride, 2,3,6,7-naftaleentetracarbonsuur-dianhydride, 3,3',4,4'-difenyltetracarbonsuur-dianhydride, 1,2,5,6-naftaleentetracarbonsuur-dianhydride, 2,2',3,3'-difenyltetracarbonsuur-dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyfenyl)-propaan-dianhydride, bis(3,4-dicarboxyfenyl)-sulfon-dianhydride, peryleene-3,4,9,10-tetracarbonsuur-dianhydride, bis(3,4-dicarboxyfenyl)ether-dianhydride, bis-(3,4-dicarboxyfenyl)-sulfon-dianhy-
- 10 dride, ethyleentetracarbonsuur-dianhydride, trimellietzuur-anhydride-zuurhalogenide, bijvoorbeeld trimellietzuuranhydride-zuurchloride, benzofenontetracarbonsuur-anhydride, trimellietzuur-anhydride en dergelijke.

- Ethenisch onverzadigde alcoholen die geschikt zijn
- 15 voor gebruik volgens de uitvinding bij het vormen van amide-zuur-polyenen zijn die van formule 14, waarin A een alkyleengroep met 1 tot 10 koolstofatomen is, Y een groep van formule  $C_nH_{2n}$  of  $C_nH_{2n-1}$  is en m en d 1 tot 10 zijn.

- Voorbeelden van de bruikbare reactieve onverzadigde
- 20 alcoholen die reageren met het amide-zuur ter verschaffing van het gewenste polyeen zijn onder meer: allyl- en metallyl-alkohol, crotyl-alkohol,  $\omega$ -undecylenyl-alkohol, 2-vinyloxyethanol, vinylhydroxyethylsulfide, propargylalkohol, 1-allylcyclopentanol, 2-methyl-3-buten-2-ol, diallylmalaat en hydroxy gesubstitueerde organische ester van acrylzuur of
- 25 methacrylzuur, zoals, maar niet uitsluitend 2-hydroxyethylacrylaat, 1- (of 2) hydroxy-propyl-acrylaat, 1- (of 2) hydroxybuty-acrylaat en de overeenkomstige methacrylaten daarvan. Reactieve onverzadigde derivaten van polyhydriche alcoholen, zoals glycolen, triolen, tetraolen enz., zijn eveneens bruikbaar. Representatieve voorbeelden omvatten trimethylol-
- 30 propsaan- of trimethylolethaan-diallylethers, pentaerythritol-triallyl-ether en dergelijke. Mengsels van diverse reactieve onverzadigde alcoholen zijn eveneens bruikbaar. Voorts kan een geschikte ethenisch onverzadigde alcohol worden bereid door 1 mol polyvinylalkohol die 10 hydroxylgroepen bevat te laten reageren met 9 molen allylchloride ter verkrijging van
- 35 een alcohol met 9 ethenisch onverzadigde plaatsen.

De amide-zuur-polyenen volgens de uitvinding kunnen

als zodanig worden geïmideerd door het polyeen te verwarmen, bij een temperatuur die gewoonlijk zal liggen tussen 50 en 250°C. Verwarmingsperioden bij de temperaturen in de buurt van de ondergrens zijn noodzakelijkerwijze langer dan die bij de temperaturen in de buurt van de bovengrens om imidering teweeg te brengen.

De polyenen volgens de uitvinding kunnen ook worden geïmideerd en gehard in combinatie met een polythiol in aanwezigheid van een vrije radicalen genererend middel. In sommige gevallen wordt het polyeen/polythiol-materiaal gehard door een fotosensibiliseermiddel toe te voegen aan het materiaal en het bloot te stellen aan ultraviolette straling, gevolgd door verwarming of imidering teweeg te brengen. In andere gevallen wordt hetzelfde materiaal eerst verwarmd om imidering teweeg te brengen en daarna onderworpen aan ultraviolette straling om te harden. Voorts kunnen imidering en harding in één stap worden teweeg gebracht, door een chemisch vrije radicalen genererend middel toe te voegen, bijvoorbeeld benzpinacol, aan het polyeen/polythiol-materiaal en daarna te verwarmen om zowel imidering als harding teweeg te brengen. Voorts kan het polyeen als zodanig worden geïmideerd door verwarmen en kan het resulterende imidehoudende polyeen worden gemengd met een polythiol en fotosensibiliseermiddel voor ultraviolet-harding. In al deze verschillende werkwijzen zal het gewoonlijk noodzakelijk zijn het materiaal te verwarmen tot een temperatuur van 50 tot 250°C om imidering teweeg te brengen. De uitvinding omvat echter tevens een werkwijze waarbij een polyeen-polythiol-materiaal, waarin de polyeencomponent een amide-zuur-polyeen omvat, gewoon wordt blootgesteld aan een vrije radicalen generator bij omgevingsomstandigheden ter vorming van de vastgeworden geharde imidehoudende polythioëther. Al deze werkwijzen kunnen worden toegepast bij het in situ bekleden van een substraat, maar de voorkeurswerkwijze is het substraat te bekleden met een materiaal dat een imide-polyeen en een polythiol omvat en het aangebrachte materiaal bloot te stellen aan de inwerking van een vrije-radicalen-generator, zoals ultraviolette straling.

"Polythiol" betekent een eenvoudige of complexe organische verbinding met een aantal zijwaartse of eindstandige -SH-functionele groepen per gemiddeld molecuul.

Gemiddeld moet het polythiol twee of meer -SH-groepen per molecuul bevatten en een viscositeitstraject van ongeveer 0 tot 20

77 142 51

miljoen cP bij 70°C hebben, zoals gemeten door een Brookfield Viscometer, hetzij alleen hetzij in aanwezigheid van een inert oplosmiddel, waterige dispersie of weekmaker. Bruikbare polythiolen in de onderhavige uitvinding hebben gewoonlijk molecuulgewichten van ongeveer 94 tot 20.000 en  
5 bij voorkeur van 100 tot 10.000.

De polythiolen die volgens de uitvinding gebruikt kunnen worden zijn bijvoorbeeld die van de algemene formule  $R_8-(SH)_n$ , waarin n tenminste 2 is en  $R_8$  een polyvalente organische groep is.  $R_8$  kan cyclische groepen bevatten en heteroatomen, zoals N, P of O, en bevat  
10 in hoofdzaak koolstof-koolstof-, koolstof-waterstof-, koolstof-zuurstof- of silicium-zuurstof-houdende ketenbindingen.

Een klasse van polythiolen die bruikbaar is bij poly- enen ter verkrijging van nagenoeg geurloze polythioëtherproducten zijn esters van thiolhoudende zuren van de formule  $HS-R_9-COOH$ , waarin  $R_9$  een  
15 organische groep is, met polyhydroxyverbindingen van de formule  $R_{10}(OH)_n$ , waarin  $R_{10}$  een organische groep is en n 2 of meer is. Deze componenten zullen onder geschikte omstandigheden reageren ter verschaffing van een polythiol van formule 15, waarin  $R_9$  en  $R_{10}$  organische groepen zijn en n 2 of hoger is.

20 Bepaalde polythiolen, zoals de alifatische monomere polythiolen (ethaandithiol, hexamethyleendithiol, decamethyleendithiol, tolyleen-2,4-dithiol enz., en sommige polymere polythiolen, zoals ethylcyclohexyl-dimercaptan-polymeer met eindstandige thiolgroepen, enz., en soortgelijke polythiolen, welke op geschikte en gewone wijze op com-  
25 merciële basis worden gesynthetiseerd, ofschoon ze minder aangenomen geuren hebben, zijn bruikbaar in de onderhavige uitvinding, maar veel van de eindproducten worden niet op grote schaal geaccepteerd uit praktisch commercieel oogpunt. Voorbeelden van de polythiolverbindingen die voor de onderhavige uitvinding de voorkeur verdienen op grond van hun  
30 betrekkelijk lage geurniveau, zijn onder meer: esters van thioglycolzuur ( $HS-CH_2COOH$ ),  $\alpha$ -mercaptopropionzuur ( $HS-CH(CH_3)-COOH$ ) en  $\beta$ -mercaptopropionzuur ( $HS-CH_2CH_2COOH$ ) met polyhydroxy-verbindingen zoals glycolen, triolen, tetraolen, pentaolen, hexaolen, enz. Specifieke voorbeelden van de voor-  
keur verdienende polythiolen zijn onder meer: ethyleenglycol-bis(thio-  
35 glyconaat), ethyleenglycol-bis( $\beta$ -mercaptopropionaat), trimethylolpropaan-tris-(thioglycolaat), trimethylolpropaan-tris( $\beta$ -mercaptopropionaat),

pentaerythritol-tetrakis-(thioglycolaat) en pentaerythritol-tetrakis-( $\beta$ -mercaptopropionaat), die alle in de handel verkrijgbaar zijn. Een specifiek voorbeeld van een voorkeur verdienend polymeer polythiol is polypropyleenetherglycol-bis( $\beta$ -mercaptopropionaat) dat wordt bereid uit  
 5 polypropyleen-etherglycol (bijvoorbeeld Pluracol P2010, Wyandotte Chemical Corp.) en  $\beta$ -mercaptopropionzuur door verestering.

De voorkeur verdienende polythiolverbindingen worden gekenmerkt door een aanvankelijk laag niveau van mercaptaan-achtige  $\pi$  en geven na reactie nagenoeg geurloze polythioether-eindprodukten, het-  
 10 geen commercieel aantrekkelijk en praktisch bruikbare harsen of elastome-  
 ren zijn voor toepassingen zowel binnenshuis als buitenshuis.

Voor het harden kan het fotohardbare polymeer worden samengesteld voor gebruik als 100 % vaste stof, of opgenomen in organi-  
 sche oplosmiddelen, of als oplossingen, dispersies of emulsies in wate-  
 15 rige media.

De fotohardbare polymeer materialen kunnen voor harding gemakkelijk worden gepompt, gegoten, gespoten, geborsteld, gesproeid, uitgestreken of op andere wijze naar wens worden verwerkt. Na aanbrenging kan de harding ter plaatse tot een vaste hars of elastomeer worden bewerk-  
 20 stelligd, hetzij zeer snel hetzij uiterst langzaam, naar wens, door manipulatie van de samenstellende bestanddelen en de wijze van harding.

Om de maximale sterkte, oplosmiddelbestendigheid, kruipweerstand, warmtebestendigheid en vrijheid van kleverigheid te verkrijgen worden de reactieve componenten, bestaande uit de polyenen en  
 25 polythiolen, op zodanige wijze samengesteld dat vaste, verknoopte, drie-  
 dimensionale netwerkpolythioetherpolymeersystemen worden verkregen bij harding. Om een zodanige oneindige netwerkvorming te bereiken moeten de  
 individuele polyenen en polythiolen elk een functionaliteit van tenminste  
 2 hebben en de som van de functionaliteiten van de polyeen- en polythiol-  
 30 componenten moet altijd groter zijn dan 4. Mengsels van diverse polyenen  
 en diverse polythiolen die deze functionaliteit bevatten zijn ook bruikbaar  
 daarbij.

Met functionaliteit wordt gemiddelde aantal een-  
 of thiol-groepen per molecuul in respectievelijk het polyeen en het poly-  
 35 thiol bedoeld. Bijvoorbeeld is een trieen een polyeen met een gemiddelde  
 van drie reactieve onverzadigde koolstof-koolstof-bindingen per molecuul,

en heeft derhalve een functionaliteit (f) van 3. Een dithiol is een polythiol met gemiddeld twee thiolgroepen per molecuul en heeft derhalve een functionaliteit (f) van 2.

De term reactieve onverzadigde koolstof-koolstof-  
 5 groepen betekent groepen die onder de juiste omstandigheden zoals hier  
 aangegeven zullen reageren met thiolgroepen ter verschaffing van de thio-  
 etherbinding van formule 16, in tegenstelling tot de term niet-reactieve  
 koolstof-koolstof-onverzadigheid, waarmee wordt bedoeld  $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}$ -groepen  
 men aantreft in aromatische kernen (bijvoorbeeld in benzeen, pyridin  
 10 anthraceen en dergelijke) die niet onder dezelfde omstandigheden reage-  
 ren met thiolen ter verschaffing van thioetherbindingen. Kortheidshalve  
 zal hierna in het algemeen worden gesproken van reactieve onverzadigd-  
 heid of van een reactief onverzadigde verbinding.

Zoals hier gebruikt wordt met de term polyvalent be-  
 15 doeld een waardigheid van 2 of meer hebbend.

Voorafgaand aan het harden worden de polyeen- en poly-  
 thiolcomponenten op geschikte wijze gemengd om een homogeen hardbaar meng-  
 sel te vormen. Zo kunnen de polyeen- en polythiolreagentia worden gemengd  
 zonder dat het nodig is een oplosmiddel te gebruiken bij kamertempera-  
 20 tuur of iets verhoogde temperaturen tot aan ongeveer 80°C, of, desgewenst,  
 kunnen de reagentia worden opgelost in een geschikt oplosmiddel en kan  
 daarna het oplosmiddel worden verwijderd door geschikte middelen, zoals  
 verdamping.

De volgens de uitvinding te harden materialen kunnen  
 25 desgewenst toevoegsels bevatten, zoals antioxydantia, versnellers, kleur-  
 stoffen, inhibitoren, activatoren, vulstoffen, verdikkingsmiddelen, pig-  
 menten, antistatische middelen, vlamvertragingsmiddelen, oppervlakte-  
 actieve middelen, aanlengoliën, weekmakers, thixotrope middelen en der-  
 gelijke. Zulke toevoegsels worden gewoonlijk voorgemengd met het polyeen  
 30 of polythiol voorafgaand aan het compouderen. De bovengenoemde toevoeg-  
 sels kunnen aanwezig zijn in hoeveelheden tot 500 of meer delen betrokken  
 op 100 gew.dln van de polyeen-polythiol-hardbare materialen en bij voor-  
 keur 0,005 tot 300 dln op dezelfde basis.

De polythioëthervormende componenten en materialen  
 35 kunnen voor het harden worden gemengd met reactieve verdunningsmiddelen,  
 andere monomere materialen (waaronder n-tuurlijk andere typen polyeen) en

polymere materialen, zoals thermoplastische harsen, elastomeren of thermohardende harsmaterialen in monomere of polymere vorm.

Reactieve verdunningsmiddelen die volgens de uitvinding bruikbaar zijn zijn onder meer: ethyleenglycoldiacrylaat, ethyleenglycoldimethacrylaat, diethyleenglycoldiacrylaat, diethyleenglycoldimethacrylaat, trimethylolpropaantriacrylaat, trimethylol-propaantri-  
 5 methacrylaat, pentaerythritol-tetracrylaat, pentaerythritoltetramethacry-  
 laast, 1,6-hexaandiol-diacrylaat, 1,6-hexaandiol-dimethacrylaat, pentaery-  
 thritoltriacrylaat, neopentylglycoldiacrylaat en mengsels daarvan. Het  
 10 resulterende mengsel kan worden onderworpen aan omstandigheden voor har-  
 ding of co-harding van de diverse componenten van het mengsel ter verschaft-  
 ing van geharde produkten met ongewone fysische eigenschappen.

Ofschoon het mechanisme van de hardingsreactie niet vol-  
 ledig wordt begrepen lijkt het aannemelijk dat de hardingsreactie kan wor-  
 15 den geïnitieerd door nagenoeg elke vrije radicalen genererende bron welke  
 een waterstofatoom dissocieert of onttrekt van een SH-groep of het equiva-  
 lent daarvan bewerkstelligt. In het algemeen kan de snelheid van de har-  
 dingsreactie worden verhoogd door de temperatuur van het materiaal op het  
 tijdstip van de initiatie van de harding te verhogen. Bij de meeste toe-  
 20 passingen echter wordt de harding op geschikte en economische wijze bewerk-  
 stelligd door te werken bij gewone kamertemperaturomstandigheden.

Bruikbare hardingsinitiatoren of -versnellers omvat-  
 ten straling, zoals actinische straling, bijvoorbeeld ultraviolet licht,  
 lasers; ioniserende straling, zoals gamma-straling, röntgenstraling,  
 25 corona-ontlading, enz., alsmede chemische vrije radicalen genererende ver-  
 bindingen, zoals azo-, peroxyde-, enz., bindingen.

Azo- of peroxyde-verbindingen (met of zonder amine-  
 versnellers) die ontleden bij omgevingsomstandigheden zijn bruikbaar als  
 vrije radicalen genererende middelen die in staat zijn de hardingsreactie  
 30 te versnellen, waaronder benzoylperoxyde, di-t-butylperoxyde, cyclohexanon-  
 peroxyde, met dimethylaniline of cobaltnaftenaat als versneller; hydro-  
 peroxyden, zoals waterstofperoxyde, cumeenhydroperoxyde, t-butyl-hydroper-  
 oxyden; perzuurverbindingen, zoals t-butylperbenzoaat, perazijnzuur; per-  
 sulfaat; bijvoorbeeld ammoniumpersulfaat; azoverbindingen, zoals azobis-  
 35 isobutyronitril en dergelijke.

Deze vrije radicalen genererende middelen worden ge-

woonlijk toegevoegd in hoeveelheden van ongeveer 0,001 tot 10 gew.% van het hardbare vaste polyeen-polythiol-materiaal, bij voorkeur 0,01 tot 5 %.

Verder zijn ook gesubstitueerde of ongesubstitueerde pinacolen of bepaalde derivaten daarvan, zoals bijvoorbeeld beschreven in 5 het Amerikaanse octrooischrift 4.020.233, bruikbaar als vrije radicalen generatoren ter vorming van imide-houdende geharde polythioëthers. Dat wil zeggen het amide-zuur-polyeen, polythiol en pinacol kunnen worden ver-  
warmd ter vorming van een imidehoudende vaste geharde polythioëther, waar-  
bij gelijktijdig het blootstellen aan de vrije radicalen generator en het  
10 verwarmen ter verschaffing van een imide plaats vinden.

De gesubstitueerde of ongesubstitueerde pinacolen of derivaten daarvan die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt hebben de algemene formule 17, waarin  $R_1$  en  $R_3$  gelijke of verschillende gesub-  
stitueerde of ongesubstitueerde aromatische groepen zijn,  $R_2$  en  $R_4$  gesub-  
15 stitueerde of ongesubstitueerde alifatische of aromatische groepen zijn en X en Y, die gelijk of verschillend kunnen zijn, hydroxyl, alkoxy of aryl-  
oxy zijn.

Voorkeur verdienende pinacolen zijn die waarin  $R_1$ ,  
 $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  aromatische groepen zijn, in het bijzonder de fenylgroep,  
20 en X en Y hydroxyl zijn.

Voorbeelden van deze klasse van verbindingen zijn onder  
meer: benzopinacol, 4,4'-dichloorbenzopinacol, 4,4'-dibroombenzopinacol,  
4,4'-dijoodbenzopinacol, 4,4',4'',4'''-tetrachloorbenzopinacol, 2,4,2',4'-  
tetrachloorbenzopinacol, 4,4'-dimethylbenzopinacol, 3,3'-dimethylbenzopi-  
25 nacol, 2,2'-dimethylbenzopinacol, 3,4,3',4'-tetramethylbenzopinacol,  
4,4'-dimethoxybenzopinacol, 4,4',4'',4'''-tetramethoxybenzopinacol, 4,4'-di-  
fenylbenzopinacol, 4,4'-dichloor-4'',4'''-dimethylbenzopinacol, 4,4'-di-  
methoxy-4'',4'''-difenylbenzopinacol, xanthopinacol, fluorenonpinacol,  
acetofenonpinacol, 4,4'-dimethylacetofenonpinacol, 4,4'-dichlooracetofenon-  
30 pinacol, 1,1,2-trifenylpropan-1,2-diol, 1,2,3,4-tetrafenylbutaan-2,3-  
diol, 1,2-difenylyclobutaan-1,2-diol, propionfenonpinacol, 4,4'-dimethyl-  
propiofenonpinacol, 2,2'-ethyl-3,3'-dimethoxypropiofenon-pinacol,  
1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-difenylybutaan-2,3-diol.

Als verdere verbindingen volgens de uitvinding kunnen  
35 worden genoemd benzopinacol-mono-methylether, benzopinacol-mono-fenyl-  
ether, benzopinacol-mono-isopropylether, benzopinacol-mono-isobutyl-ether,



benzopinacol-mono-(diëthoxy-methyl)ether en dergelijke.

Het pinacol wordt aan het materiaal toegevoegd in hoeveelheden van 0,01 tot 5 en bij voorkeur 0,1 tot 3 gew.%, betrokken op het gewicht van de ethenisch onverzadigde verbinding en het polythiol.

5 De hardingsperiode kan worden verlengd of verkort van minder dan 1 minuut tot 30 dagen of meer.

Conventionele hardingsinhibitoren of vertragers die kunnen worden gebruikt om de componenten of de hardbare materialen te stabiliseren teneinde voortijdige inzetting van de harding te voorkomen zijn onder meer: hydrochinon, p-tert-butyl-catechol, 2,6-di-tert-butyl-p-methylfenol, fenothiazine, N-fenyl-2-naftylamine, fosforigzuur, pyrogallol en dergelijke.

De voorkeur verdienende vrije radicalen generator voor de hardingsreactie is straling.

15 De hardingsreactie kan opgang gebracht worden door straling met een energie van meer dan 3 eV, dat wil zeggen hetzij ultraviolette straling of ioniserende straling van hoge energie. De ultraviolette straling kan worden verkregen uit zonlicht of speciale lichtbronnen die aanzienlijke hoeveelheden ultraviolet licht uitzenden met een golflengte van ongeveer 2000 tot ongeveer 4000 Å. Elk type ultraviolet licht uit elke  
20 bron kan worden gebruikt bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding. Voor vloeibare fotohardbare materialen verdient het de voorkeur dat het licht komt uit een puntbron of in de vorm van evenwijdige stralen, maar divergente bundels zijn ook bruikbaar als stralingsbron.

25 Diverse lichtbronnen kunnen worden gebruikt om voldoende ultraviolette straling te verkrijgen om de werkwijze volgens de uitvinding uit te voeren. Zulke bronnen omvatten koolstofbogen, kwikbogen, fluorescerende lampen met speciale ultraviolet licht emitterende fosforen, xenonbogen, zonlicht, wolframhalogenidelampen, argongloeilampen, fotografische schijnwerpers, lasers en dergelijke.

30 Wanneer ultraviolette straling wordt gebruikt voor het harden wordt een foto-initiator toegevoegd aan het materiaal om de hardingsnelheid te verhogen.

Diverse foto-initiatoren, dat wil zeggen fotohardings-  
35 snelheidsversnellers, zijn bruikbaar en aan de deskundige bekend. Voorbeelden van foto-initiatoren zijn onder meer: benzofenon, o-methoxybenzo-

fenon, acetofenon, o-methoxyacetofenon, acenaftheen-chinon, methylethylketon, valero-fenon, hexanofenon,  $\gamma$ -fenylbutyrofenoen, p-morfolinopropiofenon, dibenzosuberon, 4-morfolinobenzofenon, benzoïne, benzoïne-methyl-ether, 4'-morfolino-deoxybenzoïne, p-diacetylbenzeen, 4-aminobenzofenon, 5 4'-methoxyacetofenon, benzaldehyde, o-methoxybenzaldehyde,  $\gamma$ -tetralon, 9-acetylfenanthreen, 2-acetylfenanthreen, 10-thioxanthenon, 3-acetylfenanthreen, 3-acetyllindool, 9-fluorenon, 1-indanon, 1,3,5-triacetylbenzeen, thioxantheen-9-on, xantheen-9-on, 7-H-benz/de/anthraceen-7-on, 1-naftaldehyde, benzoïne-tetrahydropyranylether, 4,4'-bis(dimethylamine) 10 benzofenon, fluoreen-9-on, 1'-acetonafthon, 2'-acetonafthon, trifenylfosfine, tri-o-tolyfosfine, acetonafthon en 2,3-butaandion, benz/a/anthraceen-7,12-dion, 2,2-dimethoxy-2-fenylaceton, diëthoxyacetofenon, dibutoxyacetofenon, etc., welke leiden tot een aanzienlijk verminderde blootstellingstijden en daardoor, bij gebruik in samenhang met diverse vormen 15 van energetische straling, geven ze zeer snelle, commercieel praktische tijdsyclussen voor het uitvoeren van de onderhavige uitvinding.

Deze fotohardingsnelheidsversnellers kunnen worden opgenomen in een hoeveelheid van 0,005 tot 50 gew.% van het fotohardbare polyeen-polythiol-materiaal, bij voorkeur 0,05 tot 25 %.

20 De molverhouding van de een/thiol-groepen voor de bereiding van het hardbare materiaal is van ongeveer 0,2/1,0 tot ongeveer 8/1,0 en bij voorkeur van 0,5/1,0 tot ongeveer 2/1,0.

De door straling hardbare materialen volgens de uitvinding kunnen ook worden gehard door ioniserende stralen van hoge energie. 25 Een voorkeursaspect van de ioniserende bestraling volgens de uitvinding is behandeling met hoge energiedeeltjesstraling of met gamma-stralen of röntgenstralen. Bestraling waarbij deeltjes worden gebruikt omvat het gebruik van positieve ionen (bijvoorbeeld protonen,  $\alpha$ -deeltjes en deutronen), elektronen of neutronen, in de onderhavige uitvinding. De geladen deeltjes kunnen worden versneld tot hoge snelheden door middel van diverse 30 spanningsgradiëntenmechanismen, zoals een Van de Graaff-generator, een cyclotron, een Cockroft Walton versneller, een resonantieholteversneller, een betatron, een G.E. resonantietransformator, een synchrotron of dergelijke. Voorts kan deeltjesbestraling ook worden geleverd uit radioactieve isotopen of een stoombatterij. Gamma-stralen of röntgenstralen 35 kunnen worden verkregen uit radio-isotopen (bijvoorbeeld cobalt 60) of

door bombarderen van geschikte doelmaterialen met deeltjes (bijvoorbeeld elektronen met hoge energie op een trefplaat van goud).

De dosering van de straling die bruikbaar is om de deklaag volgens de uitvinding te harden is van 0,00001 tot 1000 megarad/5 seconde.

De hoeveelheid ioniserende straling die wordt gebruikt bij het harden van het stralingshardbare materiaal volgens de uitvinding kan tussen brede grenzen variëren. Stralingsdoseringen van minder dan megarad tot 10 megarad of meer voor elektronen zijn bruikbaar, bij 10 keer wordt 0,02 tot 5 megarad geabsorbeerde energie gebruikt. Voor gammastralen of röntgenstralen zijn stralingsdoseringen van 0,0001 tot 5,0 megarad geabsorbeerde energie bruikbaar. De bestraling vindt gewoonlijk plaats bij kamertemperatuur maar kan plaats vinden bij temperaturen van beneden kamertemperatuur tot 90°C.

15 Bij gebruik van ioniserende straling hangt de indringingsdiepte af van de dichtheid van het materiaal. Indien de indringing onvoldoende is om de deklaag te harden tot de gehele gewenste diepte bij het bestralen van één kant, kan men meerdere stralingsbronnen gebruiken die 20 gelijktijdig of afwisselend van diametraal tegengestelde zijden van de deklaag stralen. Verder kan ook afscherming worden toegepast om de penetratie van de deklaag te bevorderen aan de tegengestelde zijde afgekeerd van de stralingsbron.

De hardbare materialen van amide-zuur-polyeen of imide-polyeen en polythiol kunnen worden gebruikt bij de vervaardiging 25 van vaste, geharde verknoopte onoplosbare polythioëther-polymeerprodukten met vele en verscheidene toepassingen, voorbeelden waarvan onder andere zijn: deklagen, kleefmiddelen, foelies, gevormde voortbrengselen, beelddragende oppervlakken, bijvoorbeeld fotoresisten, drukplaten, bijvoorbeeld voor offset, lithografie, letterpers, gravure, enz., zilverloze fotogra- 30 fische materialen en dergelijke.

Daar de uit het polyeen-polythiol-materiaal gevormde materialen diverse wenselijke eigenschappen hebben, zoals bestendigheid tegen sterk inwerkende chemische en fysische omgevingen en goede eigen- 35 schappen bij hoge temperatuur hebben na imideren, zijn ze bijzonder bruikbaar voor de vervaardiging van deklagen.

Een algemene methode voor de bereiding van deklagen,

omvat het aanbrengen van het hardbare materiaal op een vast oppervlak van een substraat, zoals kunststof, rubber, glas, keramisch materiaal, metaal, papier en dergelijke; rechtstreeks blootstellen aan straling, bijvoorbeeld ultraviolet licht, totdat het hardbare materiaal hardt en ver-  
 5 knoopt in de blootgestelde gebieden. De resulterende produkten zijn geharde deklagen op geschikte substraten of dragers.

Bij het vormen van het materiaal, bestaande uit het polythiol en het polyeen is het gewenst dat het fotohardbare materiaal fotohardingsversneller bevat in een hoeveelheid van ongeveer 0,005 +  
 10 50 gew.dln, betrokken op 100 gew.dln van het genoemde polyeen en polythiol.

Het moet echter duidelijk zijn dat wanneer energiebronnen, bijvoorbeeld ioniserende straling, anders dan zichtbaar of ultraviolet licht, wordt gebruikt om de hardingsreactie te initiëren fotohardingsversnellers (dat wil zeggen fotosensibilisatoren, enz.) niet nodig  
 15 zijn.

Wanneer ultraviolette straling wordt gebruikt is gewoonlijk een intensiteit van 0,0004 tot 60 watt/cm<sup>2</sup> in het gebied van 240-400 nm geschikt.

De volgende voorbeelden worden gegeven ter toelichting maar niet ter beperking van de uitvinding. In alle gevallen, tenzij  
 20 anders aangegeven, zijn delen en percentages gewichtsdelen en -percentages.

De thermische schoktest en de thermoplastische vloeitest (doorsnijding) werden uitgevoerd volgens de procedure van de U.S. National Electric Manufacturers Association (NEMA) Standards Publication/  
 25 No. MW 1000-1973.

In alle voorbeelden, tenzij anders aangegeven, had de ultraviolette straling uit de Addalux-lamp een oppervlakte-intensiteit van 13.400 microwatt/cm<sup>2</sup> en uit de gepulseerde xenonlamp een oppervlakte-intensiteit van 22.000 microwatt/cm<sup>2</sup>.

#### 10 Voorbeeld 1

Aan een driehalsrondbodenkolf van 300 ml, uitgerust met een roerder, een toevoertrechter en een terugvloekoeler, werd onder een stikstofdeken 40,62 g pyromellietzuur-dianhydride (PMA) en 75 ml vers gedestilleerd N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) toegevoerd. Aan de toevoertrechter werd 22,11 g N,N'-bis-(3-aminopropyl)dimethylhydantoïne en 25 ml  
 35 NMP toegevoegd. Het PMA werd eerst opgelost in het NMP en daarna, terwijl

de temperatuur tussen 40 en 60°C werd gehouden werd het diamine langzaam druppelsgewijze in 1,5 uur toegevoegd. Na voltooiing van de toevoeging werd de temperatuur van het reactiemengsel verhoogd tot en gehouden op een temperatuur tussen 70 en 80°C, onder toevoeging van 38,71 g trimethylol-  
 5 propaandiallylether in een periode van ongeveer 20 minuten. Er werd nog wat NMP toegevoegd aan het reactiemengsel na toevoeging van elk van de reagentia. Wanneer de alcohol eenmaal was toegevoegd werd het mengsel tussen 70 en 80°C gehouden gedurende 1 uur, waarna het werd gekoeld en als volgt opgewerkt.

10 Het zeer viskeuze reactiemengsel werd gedruppeld in een grote hoeveelheid water en heftig geschud. Na weggooien van de waterlaag werd de heftige roering met water nog driemaal herhaald. De viskeuze gom werd daarna opgelost in methanol en de oplossing werd overgebracht in een rondbodemkolf voorzien van een roerder, Dean-Stark-val en een terug-  
 15 vloeikoeler. 130 ml benzeen werd daarna toegevoegd en de oplossing werd daarna heftig gekookt waarbij de meeste methanol tezamen met het meeste water afdestilleerde. Het resterende water, methanol en benzeen werden daarna afgedestilleerd onder verminderde druk bij maximale temperatuur van 80°C. Het bruine zeer viskeuze produkt woog 95 g. Uit de infrarood-spectra  
 20 bleek dat tenminste 75 % van dit produkt de formule 18 had. Dit produkt wordt hierna als polyeen A aangeduid.

#### Voorbeeld II

Aan een driehalsrondbodemkolf van 300 ml, uitgerust met roerder en terugvloeikoeler werd onder een stikstofdeken 25,67 g  
 25 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexaan en 100 ml dimethylformamide toegevoerd. Het mengsel werd verwarmd tot ongeveer 125°C en terwijl de temperatuur constant werd gehouden werd 69,97 g trimellietzuuranhydride (TMA) in drie gelijke delen toegevoegd. De reactie liet men 1,5 uur verlopen en daarna koelde men af tot kamertemperatuur. Het produkt werd opgewerkt door het  
 30 reactiemengsel te druppelen in een groot volume heftig geroerd water. De waterlaag werd daarna weggegooid en de heftige roering van het gomachtige produkt met water werd herhaald. Na opnieuw weggooien van het water werd 25 ml aceton gebruikt om de gom op te breken die vast begon te worden. Aan deze suspensie werd 500 ml chloroform toegevoegd. Het vaste produkt werd  
 35 daarna gefiltreerd en opnieuw gesuspenseerd in benzeen. Deze suspensie werd daarna gedroogd door azeotropische destillatie, het witte vaste amide-

5 zuur werd gefiltreerd en daarna gehouden in een vacuumexsiccator die  $P_2O_5$  bevatte. Aan een driehalsrondbodemkolf van 300 ml, uitgerust met roerder, terugvloeikoeler en Dean-Stark-val werd 5,0 g van het bovenstaande witte vaste amide-zuur, 50 ml allylalkohol en 0,1 g geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Het mengsel werd gekookt en terwijl allylalkohol afdestilleerde uit de kolf in hoeveelheden van ongeveer 10 ml werd verse allylalkohol toegevoegd aan de kolf om de verwijderde alcohol te vervangen. Deze procedure werd enige uren voortgezet tot voldoende verestering had plaats gevonden. Vaste stoffen in het reactiemengsel werden daarna
 10 afgefiltreerd en de allylalkohol in het filtraat werd onder vacuum gestript. Het produkt was een lichtbruine zeer viskeuze vloeistof van formule 19, die hierna wordt aangeduid als polyeen B.

#### Voorbeeld III

15 Aan een driehalsrondbodemkolf van 300 ml, uitgerust met een roerder, terugvloeikoeler en een gemodificeerde Dean-Stark-val, werd onder een stikstofdeken 10,31 g trimellietzuuranhydride (TMA) en 6,37 g N,N'-bis(3-aminopropyl)dimethylhydantoïne toegevoegd. Terwijl het mengsel werd doorspoeld met stikstof werd het verwarmd tot ongeveer 160 tot 180°C. Spoedig nadat de tamelijk snelle reactie optrad werd het reactie-
 20 produkt gekoeld tot omstreeks 80°C. Vervolgens werd 50 ml allylalkohol, 0,009 g hydrochinon en 0,224 g geconcentreerd zoutzuur toegevoegd aan de pot en werd de Dean-Stark-val gevuld met aluminiumoxyde, zodat de alcohol kon worden gehercirculeerd aan de reactiekolf, terwijl hij gedroogd werd door het aluminiumoxyde. Het reactiemengsel werd ongeveer een uur onder
 25 terugvloeiing verwarmd. Na voltooiing van de reactie werd de overmaat allylalkohol afgedestilleerd onder vacuum. Het eindprodukt van formule 20 was een geel-bruin viskeus materiaal en wordt hierna als polyeen C aangeduid.

#### Voorbeeld IV

30 Voorbeeld III werd herhaald met uitzondering dat de 50 ml allylalkohol werden vervangen door 43,0 g allylalkohol en 5,56 g trimethylolpropane-diallylether. Het eindprodukt van formule 21 was een geel-bruin viskeus materiaal dat hierna als polyeen D wordt aangeduid.

#### Voorbeeld V

35 Aan een driehalsrondbodemkolf van 5 liter, uitgerust met een roerder, een toevoertrechter, een thermometer, een terugvloeikoeler en een stikstofborrelbuis (gasverdelingssysteem) werd onder stik-

stof 322,4 g trimellietzuuranhydride-zuurchloride (TMAn.Cl) en 791 g benzeen toegevoerd. Het mengsel werd verwarmd tot alle TMAn.Cl oploste in de benzeen. Aan deze oplossing werd zeer langzaam (via een druppel-trechter) een 43 %-ige oplossing van trimethylolpropaandiallylether in 5 benzeen (311,70 g in 413 g benzeen) toegevoegd, terwijl de temperatuur van de inhoud van de reactiekolf juist beneden 80°C werd gehouden onder voortdurend inborrelen van stikstof in de reactie-oplossing. Wanneer eenmaal alle trimethylolpropaandiallylether was toegevoegd werd de doorborreli met stikstof voortgezet om alle HCl in het reactiemengsel te verwijderen. 10 Daarna werd 650 g benzeen uitgedestilleerd uit het reactievat. De temperatuur van het reactiemengsel werd daarna verlaagd tot ongeveer 60°C, waarna een 49 %-ige oplossing van N,N'-bis-(aminopropyl)dimethylhydantoïne in benzeen (176,23 g in 185 g benzeen) werd toegevoegd met een snelheid voldoende om de temperatuur van ongeveer 55 tot 70°C te handha-ven. Na toe- 15 voeging van alle N,N'-bis(aminopropyl)dimethylhydantoïne werd het reactie-mengsel op 60°C gehouden tot de infrarood-absorptiebanden van de anhydride-carbonylgroepen verdwenen. Analyse op niet gereageerd hebbende amine-groepen liet zien dat het aminegehalte minder dan 0,2 meq/g was. Het re-sulterende produkt werd verkregen door afdestilleren van de benzeen onder 20 vacuum. Het produkt (741 g) bevatte 24 gew.% imide en een amide-zuur-poly-een van formule 22, dat hierna als polyeen E wordt aangeduid.

#### Voorbeeld VI

Voorbeeld I werd herhaald met de volgende variaties. 43,44 g pyromellietzuurdianhydride werd gebruikt. Het N,N'-bis-(3-amino-propyl)dimethylhydantoïne werd vervangen door 16,50 g isoforon-diamine, 25 dat wil zeggen 3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine. De druppel-gewijze toevoeging van dit diamine in 25 ml NMP duurde 2 uur. Aan het re-actiemengsel op een temperatuur tussen 70 en 80°C werd 41,41 g trimethylol-propaandiallylether gemengd met 9 ml NMP over een periode van ongeveer 5 30 minuten toegevoegd. Het bruine zeer viskeuze produkt (ongeveer 95 g) van formule 23 zal hierna als polyeen F worden aangeduid.

#### Voorbeeld VII (vergelijkend)

Aan een vier-hals rondbodemkolf van 1 liter, uitge-rust met een roerder, een toevoertrechter en thermometer, een Dean-Stark- 35 vat en een terugvloei-kusler werd onder een stikstofasfen 16,1 g N,N'-bis-(2-carboxyethyl)-dimethylhydantoïne, 1,30 g p-toluenesulfonzuur als kataly-

sator en 100 ml benzeen toegevoerd. Het mengsel werd onder terugvloeiën verwarmd tot de Dean-Stark-val vol benzeen was en daarna werd 3,50 g etylalcohol en 1,21 g trimethylolpropanediacrylateer in 50 ml benzeen in 35 minuten toegevoegd. Zodra geen water meer azeotropeerde in de Dean-Stark-val, werd de verwarming uitgedraaid en het produkt werd opgewerkt door het tweemaal te wassen met 150 ml water, daarna tweemaal met 100 ml 5 %-ig waterig  $\text{NaHCO}_3$  en daarna nog tweemaal met 100 ml water. De benzeenlaag die het produkt bevatte werd daarna gedroogd met watervrij magnesiumsulfaat, behandeld met ontkleurende kool en daarna onder vacuum gedestilleerd tot alle benzeen was verdwenen. Het produkt, dat wordt weergegeven door formule 24, had een C=C-gehalte van 5,80 mmol/g en zal hierna als polyeen G worden aangeduid.

De polyenen volgens de uitvinding kunnen worden geïmideerd als zodanig, zoals uit de volgende voorbeelden blijkt.

#### 15 Voorbeeld VIII

Een dunne foelie van polyeen A van voorbeeld I werd geplaatst op een natriumchloride-infrarood-venster en 5 minuten bij  $210^\circ\text{C}$  verwarmd. Het infrarood-spectrum vertoonde na verwarming van het polyeen de verdwijning van de amideband en een aanzienlijke toeneming van de imideband, hetgeen wijst op imidering. Het geïmideerde polyeen van formule 25 zal hierna als geïmideerd polyeen H worden aangeduid.

#### Voorbeeld IX

Voorbeeld VIII werd herhaald, uitgezonderd dat polyeen E uit voorbeeld V werd gebruikt in plaats van polyeen A. De resultaten waren hetzelfde. Het geïmideerde polyeen van formule 26 zal hierna worden aangeduid als geïmideerd polyeen J.

Voorbeeld VIII werd herhaald, onder gebruikmaking van de polyenen B, C, D en F uit voorbeelden II, III, IV en VI. Het infraroodspectrum na verwarmen van deze polyenen vertoonde in elk van de gevallen de verdwijning van de amideband en een aanzienlijke toeneming van de imideband.

#### Voorbeeld X

Aan een vier-hals rondbodemkolf van 1 liter, uitgerust met een roerder, een toevoertrechter, een thermometer, een op ongeveer 100 tot  $110^\circ\text{C}$  verwarmde Vigreux-kolom en een stikstofinborrelbuis werd onder stikstof 226,32 g trimellietzuuranhydride, 248,22 g trimethylol-



propaan-diallylether en 2,5 g 1,6-hexamethyleen-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamaat) toegevoegd. Terwijl het reactievat langzaam werd doorspoeld met stikstof werd het reactiemengsel plotseling verwarmd in een oliebad tot 240°C. Deze temperatuur werd ongeveer 4,5 uur gehand-  
 5 haafd terwijl de langzame stikstofspoeling het water dat door de reactie werd gevormd verwijderde. Elke 40 minuten werd de bovenlaag van het destillaat teruggedleid naar de pot, terwijl de onderlaag werd weggegooid. De laatste twee terugleidingen van de bovenlaag werden uitgevoerd op zodanige tijdstippen dat ze plaatsvonden ongeveer elke 15 minuten voord-  
 10 de de reactie als beëindigd werd beschouwd. Het reactiemengsel werd daarna snel tot 170°C gekoeld.

De vigreux-kolom werd verwijderd van de rondbodemkolf. In zijn plaats werd een korte omgekeerde U-vormige buis geplaatst.

Aan het hierboven bereide produkt werd eerst 0,2 g  
 15 hydrochinon en 0,1 g pyrogallol toegevoegd en daarna werd over een periode van 45 minuten 64,32 g gesmolten M-fenyleendiamine toegevoegd terwijl het reactievat langzaam met stikstof werd gespoeld.

Het reactiemengsel werd daarna 1 uur op 175°C gehouden en de stikstofstroom werd verhoogd om een snelle verwijdering van het water dat ontstaat bij de imidering van het amide-zuur te bewerkstelligen.  
 20

Het resulterende geïmideerde produkt van formule 27 zal hierna worden aangeduid als polyeen T.

De volgende voorbeelden tonen diverse hardbare materialen van hetzij het amide-zuur-polyeen hetzij het imide-polyeen in combinatie met een polythiol en werkwijzen voor het harden daarvan ter verkrijging van een gehard polythioëtherprodukt.  
 25

#### Voorbeeld XI

5,0 g polyeen E van voorbeeld V werd gemengd met 1,57 g van het bis(3-mercaptopropionaat) van 1,3-bis(2-hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoïne, 0,20 g pentaerythritol-tetrakis(β-mercaptopropionaat), 0,10 g trimethylolpropaan-tris(β-mercaptopropionaat) en 0,137 g 2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon tot homogeniteit. Het mengsel werd blootgesteld aan ultraviolette straling gedurende 15 seconden uit een Addalux-lamp ter vorming van een gehard polythioëther en daarna 5 minuten verwarmd op ongeveer 210°C om het polyeendeel te imideren. Het infraroodspectrum van het resulterende geharde vaste produkt vertoonde verdwijning van de thiol- en amide-absorptiebanden en verschijning van de imide-absorptiebanden.  
 35

Voorbeeld XII

9,857 g polyeen E van voorbeeld V werd verwarmd op 210°C gedurende 5 minuten om het polyeen te imideren. Het zo geïmideerde polyeen werd gemengd met 4,14 g van het bis(3-mercaptopropionaat) van 1,3-bis(2-hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoïne, 0,40 g pentaerythritol-tetrakis(β-mercaptopropionaat), 0,20 g trimethylolpropaan-tris(β-mercaptopropionaat) en 0,147 g benzoïne-isopropylether. Het mengsel werd blootgesteld aan ultraviolette straling uit een Addalux-lamp gedurende 15 seconden. Een gehard polythioëtherprodukt resulteerde.

10 Voorbeeld XIII

Gebruikmakend van de samenstelling van voorbeeld XI werd de procedure omgekeerd en het materiaal werd 5 minuten op 210°C verwarmd, gevolgd door harding gedurende 15 seconden met behulp van ultraviolette straling, onder een Addalux-lamp. Een gehard geïmideerd polythioetherprodukt resulteerde.

Voorbeeld XIV

10 g polyeen E van voorbeeld V werd gemengd met 4,6 g di(2-hydroxyethyl)dimethylhydantoïne-bis(3-mercaptopropionaat), 2,5 g pentaerythritol-tetrakis(β-mercaptopropionaat) en 0,166 g benzopinacol tot homogeniteit. Het mengsel werd 5 minuten bij 180°C verwarmd. Een gehard vast geïmideerd polythioëtherprodukt resulteerde.

De volgende voorbeelden tonen de bruikbaarheid van het polyeen volgens de uitvinding met een polythiol voor het vormen van een geïmideerd gehard polythioëther-bekledingsmateriaal bij onderwerping aan ultraviolette straling en warmte aan. Bij gebruik van ultraviolette straling wordt gewoonlijk een fotosensibiliseermiddel of fotohardingsversneller toegevoegd aan het systeem tezamen met diverse conventionele stabiliseermiddelen om de houdbaarheid te verlengen.

De amide-zuur-polyenen, gecombineerd met een polythiol zullen worden vergeleken met polyeen/polythiol-systemen waarin het polyeen niet imideerbaar is en niet geïmideerd is en derhalve niet de verbeterde hogere temperatureigenschappen heeft zoals worden gewenst bij draadbekledingen.

Voorbeeld XV

35 Materialen van de volgende samenstellingen werden gemaakt uit nauwkeurig gewogen bestanddelen en tot homogeniteit gemengd:

7714251

Samenstelling A

	5,00 g	polyeen A uit voorbeeld I
	3,26 g	tris(hydroxyethyl)isocyanuraat-tris-(3-mercaptopropionaat)
5	0,083 g	benzoïne-isopropyl-ether (fotosensibiliseermiddel)
	0,826 g	trimethylolpropan-diallylether
	0,826 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-dimethylhydantoïne
	0,083 g	benzopinacol
10	0,005 g	stabiliseermiddelpakket.

Samenstelling B

	3,78 g	polyeen A uit voorbeeld I
	1,22 g	tris(hydroxyethyl)isocyanuraat-tris-(3-mercaptopropionaat)
15	0,50 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-dimethylhydantoïne
	0,25 g	trimethylolpropan-diallylether
	0,10 g	benzoïne-isopropylether
	0,005 g	stabiliseermiddelpakket

20 Samenstelling C

	5,00 g	polyeen D uit voorbeeld IV
	4,28 g	tris(hydroxyethyl)isocyanuraat-tris-(3-mercaptopropionaat)
25	1,41 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-dimethylhydantoïne
	0,36 g	trimethylolpropan-diallylether
	0,186 g	benzoïne-isopropylether
	0,010 g	stabiliseermiddelpakket

Samenstelling D

30	10,0 g	polyeen A uit voorbeeld I
	3,25 g	tris(hydroxyethyl)isocyanuraat-tris-(3-mercaptopropionaat)
	0,66 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-dimethylhydantoïne
35	0,28 g	benzoïne-isopropylether
	0,014 g	stabiliseermiddelpakket

77 142 51

Samenstelling E

	10,0 g	polyeen F uit voorbeeld VI
	3,02 g	dimethylolpropionzuur-bis(3-mercaptopropionaat)
	0,33 g	benzoïne-isopropylether
5	0,018 g	stabiliseermiddelpakket

Samenstelling F

	5,0 g	polyeen E uit voorbeeld V
	2,07 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)- dimethylhydantoïne
10	0,20 g	in de handel verkrijgbaar pentaerythritol-tetrakis- ( $\beta$ -mercaptopropionaat)
	0,10 g	trimethylolpropan-tris( $\beta$ -mercaptopropionaat)
	0,137 g	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon
	0,009 g	stabiliseermiddelpakket

15 Samenstelling G (ter vergelijking)

	45,0 g	diallylmaleaat
	82,7 g	tris(hydroxyethyl)isocyanuraat-tris(3-mercaptopropionaat)
	3,83 g	benzoïne-isopropylether
20	1,99 g	stabiliseermiddelpakket

Samenstelling H (ter vergelijking)

	20,00 g	polyeen G uit voorbeeld VII
	2,38 g	in de handel verkrijgbaar diallyl-isoftalaat
25	13,66 g	tris(hydroxyethyl)isocyanuraat-tris(3-mercaptopropionaat)
	1,36 g	benzoïne-isopropylether
	1,41 g	stabiliseermiddelpakket

Samenstelling I

	20,00 g	polyeen T van voorbeeld X
30	3,01 g	triallyl-isocyanuraat
	15,25 g	pentaerythritol-tetrakis-(3-mercaptopropionaat)
	1,34 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)- dimethylhydantoïne
	0,792 g	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon
35	0,008 g	stabiliseermiddelpakket.

7714251

Voorbeeld XVI

Een 24 AWG koperdraad werd geleid door een ontvettingsbad van methyleenchloride, en vervolgens gedroogd. De draad werd in 10 stukken gesneden en elk stuk werd gekoeld met een van de materialen van de samenstellingen A tot I uit voorbeeld XV, terwijl een extra stuk draad tevens werd bekleed met het materiaal van samenstelling F, alle bij omgevingsomstandigheden.

Elk stuk van de zo beklede draad werd daarna gevoerd door een opening om een homogene dikte van  $25,4 \mu\text{m}$  te verzekeren en rond een omgevende batterij van UV gepulseerde xenonlampen waarvan de voornaamste spectrale lijnen alle boven  $300 \text{ \AA}$  lagen met een snelheid van 6,1 meter per seconde gedurende een belichtingsduur van 5 minuten. De xenonlampen waren zodanig opgesteld dat de oppervlakte-intensiteit op het door straling hardbare materiaal  $22.000 \text{ microwatt/cm}^2$  was. Alle resulterende stukken draad hadden een gladde geharde deklaag met een dikte van  $25,4 \mu\text{m}$  en vertoonden goede buigzaamheid en hechting bij buigen. De zo geharde beklede stukken draad, bekleed met materialen van samenstelling A, B, C, D en een stuk bekleed met materiaal van samenstelling F werden waarna verwarmd op  $210\text{--}220^\circ\text{C}$  gedurende 5 minuten om imidering teweeg te brengen. Alle stukken draad met de geharde deklaag werden daarna onderworpen aan standaard NEMA warmtechok- en thermoplastische vloeibeproeving. De resultaten worden aangegeven in tabel A.

Tabel A

Samenstelling	Eigenschappen van de op de draad aangebrachte materialen.	
	Gemiddelde doorsnijdingstemperatuur ( $^\circ\text{C}$ )	Warmteschok (20 % gestrekte draad, bij $175^\circ\text{C}$ gedurende 30 minuten)
A	220	voldoende met 1 x doorn <sup>**</sup>
B	260	voldoende met 3 x doorn
C	-	voldoende met 2 x doorn
D	210	voldoende met 2 x doorn
E	200	voldoende met 1 x doorn
F (geïmideerd)	225	voldoende met 3 x doorn
F (niet geïmideerd)	125	voldoende met 2 x doorn
G	225	onvoldoende met 5 x doorn
H	100	onvoldoende met 5 x doorn
I	350	voldoende met 2 x doorn

7714251

a) 1 x doorn betekent dat de diameter van de doorn 1 x de diameter van de draad was, enz.

Zoals uit tabel A blijkt hebben de door straling hardbare materialen die een geïmideerd polyeen bevatten (samenstellingen A tot F en I) verbeterde eigenschappen bij hoge temperaturen in vergelijking met conventionele door straling hardbare polyeen/polythiol-materialen (samenstellingen G en H), waarin het polyeen niet imideerbaar is, en in vergelijking met samenstelling F die niet geïmideerd was.

De amide-zuur-polyenen volgens de uitvinding kunnen ook in polymere vorm worden gesynthetiseerd zoals blijkt uit het volgende voorbeeld.

#### Voorbeeld XVII

Aan een driehalsrondbodemkolf van 300 ml, uitgerust met een roerder, een toevoertrechter, een thermometer en een stikstofinleidbuis werd onder een stikstofdeken 24,37 g pyromellietzuurdianhydride (PMAh) en 44 ml vers gedestilleerd N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) toegevoerd. De kolf werd verwarmd tot ongeveer 90°C om het PMAh op te lossen. 13,4 g N,N'-bis(3-aminopropyl)dimethylhydantoïne en 15 ml NMP werden in de toevoertrechter gebracht. De kolf werd op 75°C gekoeld en de inhoud van de toevoertrechter werd over een periode van 1 minuut aan de kolf toegevoegd. De inhoud van de kolf werd bij 70°C 30 minuten geroerd waarna 6,29 g allylalkohol aan de kolf werd toegevoegd. De inhoud van de kolf werd daarna in chloroform gebracht en gefiltreerd. Een lichtbruin polymeer polyeenprodukt (molecuulgewicht 6600, hetgeen wijst op 6-7 herhalingsseenheden) resulteerde. Het infraroodspectrum vertoonde weinig of geen imide aanwezig in het produkt en er was een aanzienlijke amideband aanwezig.

Dit polymere polyeen wordt hierna als polyeen K aangeduid.

5 g polyeen K werd 10 minuten bij 220°C verwarmd. Het resulterende produkt was donkerbruin, hetgeen wijst op imidering.

5 g polyeen K werd gemengd met 1,96 g dimethylolpropionzuurbis(3-mercaptopropionaat) en 0,139 g 2,2-dimethoxy-2-fenylacetonon. Het mengsel werd blootgesteld aan ultraviolette straling gedurende 3½ minuut uit een Addalux-lamp. Een geharde vaste polythioëther resulteerde.

#### Voorbeeld XVIII

Het materiaal van voorbeeld XI werd tot een dikte van

25,4  $\mu$ m aangebracht op elk van de volgende substraten: papier, karton, aluminiumfoelie, staalplaat, "Mylar" polyesterfoelie, triplex, keramisch materiaal en een betonblok van het type zoals in de bouw wordt gebruikt. De zo beklede substraten werden blootgesteld aan ultraviolette straling gedurende 30 seconden uit een Addalux-lamp ter vorming van een gekleurde polythioetherdeklaag en daarna 5 minuten verwarmd bij 210°C om het polyeen deel te imideren.

#### Voorbeeld XIX

Aan een driehalsrondbodemkolf van 300 ml, uitgerust met een roerder, een toevoertrechter en een luchttoevoerleiding (gasverdelingsstelsel) werd 50 g ijsazijn, 68,20 g trimellietzuuranhydride-zuurchloride, 0,585 g 2,6-di-t-butyl-4-methylfenol en 0,0585 g methylhydrochinon toegevoerd. Na oplossen van de vaste stoffen werd de kolf in een ijs/waterbad gedompeld. Een mengsel van 32,10 g triethylamine (TEA) en 45,30 g hydroxybutylacrylaat (HBA) werd daarna druppelsgewijze toegevoegd aan de koude oplossing onder heftig doorborrelen van het reactiemengsel met lucht. Zodra het mengsel van HBA/TEA was toegevoegd (de toevoeging duurde 70 minuten) liet men het wolkige reactiemengsel 10 minuten staan. 17,32 g vast m-fenyleendiamine werd daarna langzaam toegevoegd terwijl het reactiemengsel op ongeveer 35°C werd gehouden. Het verdwijnen van de anhydridegroep werd gevolgd door infraroodspectroscopie. Zodra alle anhydride had gereageerd met het amine, werd het reactiemengsel gedruppeld in een grote overmaat van heftig geroerd water. Het viskeuze gomachtige produkt werd daarna opgelost in aceton en de oplossing werd gedroogd met watervrij magnesiumsulfaat en behandeld met ontkleurende kool. Aan de helder lichtgeel gekleurde oplossing werd 0,585 g 2,6-di-t-butyl-4-methylfenol en 0,0585 g methylhydrochinon toegevoegd. Het grootste deel van de aceton werd daarna langzaam afgedampt op een temperatuur nabij kamertemperatuur. De rest van de aceton werd bij 80°C gedurende 0,5 uur afgedampt.

Interpretatie van het infraroodspectrum van het uiteindelijke wolkige baksteen-rode wasachtige materiaal liet zien dat het materiaal hoofdzakelijk de verbinding van formule 28 bevatte, hierna aangeduid als polyeen L, en kleine hoeveelheden van het gecycliseerde imide van de bovenstaande verbinding.

#### 35 Voorbeeld XX

Een deel van de verbinding, gemaakt en beschreven in

voorbeeld XIX werd tot 150°C verwarmd gedurende 0,5 uur om polyeen L te imideren.

Interpretatie van het infraroodspectrum van de uiteindelijke lichtgele beige glasachtige stof liet zien dat het materiaal hoofdzakelijk de verbinding van formule 29 bevatte, hierna aangeduid als polyeen M, en kleine hoeveelheden van het niet-gecycliseerde amide-zuur.

Voorbeeld XXI

Aan een driehalsrondbodemkolf van 2 liter, uitgerust met roerder, toevoertrechter, thermometer, terugvloei-coeler en een stikstof-invoerbuis werd onder stikstof 309,30 g trimellietzuuranhydride-zuurchloride (TMan.Cl) en 425 g toluen toegevoerd. Het mengsel werd verwarmd tot alle TMan.Cl was opgelost in de toluen (15 tot 20 minuten). Aan deze oplossing werd via een druppeltrechter langzaam, over een periode van 2 uur, 296,40 g trimethylolpropanediallylether (E) toegevoegd terwijl de temperatuur van de inhoud van de reactiekolf op ongeveer 80°C werd gehouden onder continu doorleiden van stikstof door de reactie-oplossing.

De uitkomende stikstof, die veel HCl en wat toluen meevoerde, werd door een val geborreld, om de toluen te condenseren, en door een waterige NaOH-wasfles, om het HCl te neutraliseren.

Zodra alle E was toegevoegd werd het reactiemengsel nog 30 minuten op 80°C gehouden. Daarna werd het tot het kookpunt (118°C) verwarmd en de helft van de toluen werd uit het reactievat afgedestilleerd onder langzaam doorleiden van stikstof. De verwijdering van de toluen duurde ongeveer 20 minuten. Het volume aan toluen dat afgedestilleerd werd werd daarna vervangen door verse toluen en de oplossing van de E-ester van het trimellietzuuranhydride (TMan.E) in toluen werd daarna onderworpen aan een intermitterende stroom van stoom terwijl het reactiemengsel onder milde terugvloeiing werd gehouden. Het water dat uit het vat werd gedestilleerd werd verzameld en op HCl geanalyseerd. De totale tijd om het HCl te verwijderen was ongeveer 4,75 uur. De totale hoeveelheid water die gebruikt werd was ongeveer 260 ml.

Nadat het HCl was verwijderd werd de TMan-E/tolueen-oplossing azeotropisch gedroogd en daarna gefiltreerd.

Aan de droge TMan-E/tolueen-oplossing werd vervolgens een totaal van 77,03 g m-Fenylendiamine (PDA) toegevoegd, terwijl de temperatuur op kamertemperatuur gehouden werd. Het PDA werd met beetjes



toegevoegd in delen van 10 % en na elke toevoeging liet men het PDA volledig oplossen voordat de volgende toevoeging plaats vond . De tijd tussen de opeenvolgende toevoegingen (tot aan 70 % van de totale toevoeging) was ongeveer 10 minuten. Deze tijd nam toe tot ongeveer 20 minuten voor de  
 5 daaropvolgende toevoegingen. Nadat alle PDA was toegevoegd en opgelost werd de reactie-oplossing 1 uur op 55°C gehouden.

De reactie-oplossing werd daarna 4½ uur onder terugvloeiing verwarmd waarbij het water dat wordt gevormd tijdens het imidieren van het amide-zuur azeotropisch wordt verwijderd.

10 Nadat volledige imidering was bereikt werd de toluen afgedestilleerd bij verminderde druk. Nadat de meeste toluen was verwijderd werd de temperatuur van de ketel verhoogd tot 130 tot 140°C om de viscositeit van het bruine produkt te verminderen en daardoor de verwijderingssnelheid van achtergebleven toluen te verhogen. Het resulterende  
 15 geïmideerde polyeen van formule 30 zal hierna als polyeen N worden aangeduid.

#### Voorbeeld XXII

Voorbeeld XXI werd herhaald, uitgezonderd dat de procedure voor de verwijdering van HCl anders was. In plaats van intermitterend stoom toe te voeren aan de hete oplossing van E-ester van trimellietzuuranhydride (TMA<sub>n</sub>.E) in toluen werd een totaal van 100 ml water in delen van 10 ml toegevoegd en na elke toevoeging werd het water weer afgeazeotropeerd. Elk deel water werd iets beneden 100°C toegevoegd en het voerde een grote hoeveelheid achtergebleven HCl mee dat in de TMA<sub>n</sub>.E/  
 20 toluen-oplossing was achtergelaten. De delen water die werden afgedestilleerd werden op HCl getitreerd. De totale tijd om het HCl te verwijderen was ongeveer 4,5 uur.

Nadat het grootste deel van het laatste deel water was verwijderd (voor de bepaling van het HCl-gehalte) werd de TMA<sub>n</sub>.E/  
 30 toluen-oplossing verder geazeotropeerd (ongeveer 3-4 uur) om het systeem volledig droog te krijgen. De oplossing werd daarna gefiltreerd.

De intraductie van de 77,03 g m-fenyleendiamine en alle daaropvolgende handelingen werden uitgevoerd als in voorbeeld XX, ter verschaffing van een soortgelijk geïmideerd polyeen.

#### 35 Voorbeeld XXIII

De volgende materialen werden bereid uit nauwkeurig

gewogen bestanddelen en gemengd tot homogeniteit:

Samenstelling J

10,0 g	polyeen O (een amide-zuur-polyeen gevormd uit stoechiometrische hoeveelheden trimellietzuuranhydride-zuurchloride,
5	hexamethyleen-diamine en hydroxybutylacrylaat door de procedure van voorbeeld XIX)
0,44 g	dimercaptopropionaat van N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-dimethylhydantoïne
0,029 g	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon
10 0,006 g	stabiliseermiddelpakket

Samenstelling K

10,0 g	polyeen P (een geïmineerd polyeen gevormd uit stoechiometrische hoeveelheden trimellietzuuranhydride-zuurchloride, N,N'-bis(3-aminopropyl)-dimethylhydantoïne
15	en hydroxybutyl-acrylaat door de procedure van voorbeeld XIX)
0,2 g	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon
0,06 g	stabiliseermiddelpakket

Samenstelling L

20 10,0 g	polyeen Q (een amide-zuur-polyeen gevormd uit stoechiometrische hoeveelheden trimellietzuuranhydride-zuurchloride, N,N'-bis(3-aminopropyl)-dimethylhydantoïne en hydroxybutylacrylaat door de procedure van voorbeeld XIX)
1,5 g	trimethylolpropan-tris(β-mercaptopropionaat)
25 0,23 g	2,2-dimethoxy-2-fenylacetofenon
0,06 g	stabiliseermiddelpakket.

Voorbeeld XXIV

De materialen van voorbeeld XXIII werden aangebracht met een dikte van 50,8 tot 127,um op diverse substraten en onder atmosferische omstandigheden, tenzij anders aangegeven, blootgesteld aan een Addalux UV-lamp waarvan de voornaamste spectraallijnen alle boven 240 nm waren, waardoor de oppervlakte-intensiteit van de straling op de deklaag 20 milliwatt per cm<sup>2</sup> was. In sommige gevallen werd de UV-harding gevolgd door een verwarmingsstap. De resultaten worden weergegeven in tabel B.

7714251

Tabel B

Samen- stelling	Substraat	U.V.-harding		Warmte-harding		Resultaten	
		Blootstel- lingstijd (min.)	Medium	Temp. (°C)	Tijd (min.)	Rechting	Deklaag
J	glas	1,0	lucht	geen		goed	zacht
J	glas	1,0	N <sub>2</sub>	geen		goed	taai, hard
K	glas	1,0	lucht	geen		goed	hard
L	koperfoelie met koper be- kleed	1,5	lucht	175	2,0	uitstekend	hard
L	circuitplaat	1,5	lucht	175	2,0	uitstekend	hard
L	aluminiumfoelie	1,5	lucht	175	2,0	goed	hard
L	papier	1,5	lucht	175	2,0	goed	hard
L	geëmailleerd plaatmetaal	1,5	lucht	175	2,0	goed	hard
L	asbest-tegel	1,5	lucht	175	2,0	goed	hard
L	glas	1,5	lucht	175	2,0	goed	hard

Voorbeeld XXV

Aan een driehalsrondbodemkolf van 300 ml, uitgerust als in voorbeeld XIX, werd 59 g ijsazijn, 71,72 g trimellietzuuranhydride-zuurchloride, 0,596 g 2,6-di-t-butyl-4-methylfenol en 0,060 g methylhydro-  
 5 chinon toegevoegd. Na oplossen van de vaste stoffen werd de kolf gedompeld in een ijs/water-bad. Een mengsel van 37,00 g triethylamine (TEA) en 43,21 g hydroxyethylmethacrylaat (HEMA) werd daarna druppelsgewijs toegevoegd aan de koude oplossing onder voortdurend doorleiden van lucht door het reactiemengsel. De procedure van voorbeeld XVIII werd daarna herhaald,  
 10 uitgezonderd dat 18,15 g m-fenyleendiamine werd toegevoegd aan het HEMA/TEA-reactiemengsel en de hoeveelheden 2,6-di-t-butyl-4-methylfenol toegevoerd aan de helder lichtbruine oplossing 0,596 respectievelijk 0,060 g waren.

Interpretatie van het uiteindelijke volkige taankleurige wasachtige materiaal leerde dat het materiaal hoofdzakelijk de  
 15 verbinding van formule 31 bevatte, hierna aangeduid als polyeen R, en kleine hoeveelheden van het gecycliseerde imide van deze verbinding.

Voorbeeld XXVI

Een deel van de in voorbeeld XXV beschreven verbinding werd verwarmd tot 150°C gedurende 0,5 uur om imidering van polyeen R  
 20 teweeg te brengen.

Interpretatie van het infraroodspectrum van de uiteindelijke taankleurige glasachtige vaste stof leerde dat het materiaal hoofdzakelijk de verbinding van formule 32 bevatte, hierna aangeduid als polyeen S, en kleine hoeveelheden van het niet-gecycliseerde amide-zuur.

25 Voorbeeld XXVII

Een 24 AWG koperdraad werd bekleed met kogeltrekopeningen (twee doorvoeringen, totale laagdikte 45,7 µm) onder gebruikmaking van materiaal van samenstelling J. Na elke doorvoering werd de deklaag gehard gedurende 4 seconden, met een kwiklamp op matige druk. De resul-  
 30 terende deklaag was hard, buigzaam en goed gehecht aan de koperdraad. De beklede draad had bij onderwerping aan standaard NEMA-tests een warmteschok van 2 x voldoende (20 % gestrekt) en een doorsnijding van 350°C.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de bereiding van een polymeer vor-  
 35 mend materiaal, waarbij men aan een polyeen een polythiol met een molecuulgewicht van 20 tot 20.000 van de formule  $R_n-(SH)_m$ , waarin n tenminste 2 is

7714251

en  $R_g$  een polyvalente organische groep is, waarbij de som van de een-groepen per molecuul polyeen en  $n$  groter dan 4 is, en de polyeen/polythiol molverhouding tussen 0,2:1 en 8,0:1 is en een fotohardingsversneller toevoegt ter bereiding van een fotohardbaar materiaal, of, wanneer het poly-

5 een eindstandige acrylaat- of methacrylaat-groepen bevat, een fotopolymerisatieversneller toevoegt ter bereiding van een polymeriseerbaar materiaal, met het kenmerk, dat men als polyeen een amide-zuur- of imide-

10 polyeen van formule 1 gebruikt, waarin  $R$  een tweewaardige organische groep met tenminste 2 koolstofatomen is, die een rest is van een diamine van de formule  $NH_2-R-NH_2$  en de getoonde stikstofatomen bevestigd zijn aan verschillende koolstofatomen van de groep  $R$ ,  $R'$  een aromatische ring-bevat-

15 tende groep is, die, zoals in formule 1 is weergegeven, gebonden is aan tenminste drie carbonylgroepen, waarvan tenminste de paren carbonylgroepen (a,a) en (b,b) gebonden zijn aan naast elkaar gelegen koolstof-

20 atomen in de aromatische ring van de aromatische ring-bevattende groep,  $Z$  en  $Z'$  respectievelijk een waterstofatoom en een hydroxylgroep weergeven of  $Z$  en  $Z'$  tezamen een enkele binding tussen het stikstofatoom en het koolstofatoom waaraan zij respectievelijk gehecht zijn weergeven, waardoor een cyclische imidegroep wordt voltooid;  $A$  een alkyleengroep met 1

25 tot 10 koolstofatomen is;  $Y$  een groep van formule 2, 3, 4 of 5 is, waarin  $R''$  een waterstofatoom of een methylgroep is;  $k$  en  $h$  0 of 1 zijn;  $m$  en  $d$  1 tot 10 zijn en  $p$  0 tot 10 is, maar slechts een positief getal kan zijn wanneer  $k$  1 is; en de pijlvormige bindingen " $\longrightarrow$ " positionele isomerie aangeven tussen substituenten die gebonden worden door paren van

25 naast elkaar gelegen pijlen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polyeen een amide-zuur-polyeen van formule 6 is, waarin alle symbolen dezelfde betekenis hebben als aangegeven in conclusie 1.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polyeen een imide-polyeen van formule 7 is, waarin alle symbolen dezelfde betekenis hebben als aangegeven in conclusie 1.

30

4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het polyeen de algemene formule 33 heeft, waarin de symbolen de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, waarbij  $R'$  een

35 vierwaardige aromatische groep voorstelt met twee paren van aan elkaar grenzende ringkoolstofatomen daarvan gebonden aan de vier carbonylgroepen

7714251

die in de formule zijn weergegeven.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat R' een groep van formule 8 is.

6. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat h, k en p 0 zijn.

7. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat R' een groep van formule 9 is, waarin de binding aan de linker kant aanwezig is in de 4- of de 5-positie in elke afzonderlijke groep R'.

8. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat R een hydantoïne-ring bevattende groep van formule 10 of een m-fenyleengroep, een m-xylyleengroep of een 4,4'-diamino-difenylmethaangroep, is.

9. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat Y een groep van formule 2, 3 of 4 is, zoals gedefinieerd in conclusie 1.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat  $-(A)-(Y)_m$  een groep van formule 34 of 35 is.

11. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat Y een groep van formule 5 is, zoals omschreven in conclusie 1.

12. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men ter bereiding van het hardbare materiaal tevens een pinacol of pinacolderivaat van formule 17 toevoegt, waarin de groepen R<sub>1</sub> en R<sub>3</sub> onafhankelijk van elkaar een aromatische groep weergeven, de groepen R<sub>2</sub> en R<sub>4</sub> onafhankelijk van elkaar eengesubstitueerde of ongesubstitueerde alifatische groep of een aromatische groep zijn en X en Y onafhankelijk van elkaar een hydroxyl-, alkoxy- of aryloxygroep weergeven.

13. Werkwijze voor de bereiding van een amide-zuurpolyveen als omschreven in conclusie 2 of een mengsel daarvan met een imide-polyveen als omschreven in conclusie 3, met het kenmerk, dat men het in conclusie 2 omschreven polyveen bereidt doordat men in een inerte atmosfeer onder watervrije omstandigheden in nagenoeg stoechiometrische hoeveelheden de volgende reactiecomponenten met elkaar laat reageren in een organisch oplosmiddel voor het amide-zuur-polyveenprodukt, bij een temperatuur van 20 tot 100°C, maar laag genoeg om volledige omzetting tot imide

door reactie van de NH-groep en de zuurgroep van het amide-zuur-polyeen te voorkomen: (1) tenminste een primair diamine van de formule  $H_2N-R-NH_2$ , waarin R een tweewaardige groep met tenminste 2 koolstofatomen is, waarbij de twee aminogroepen van het diamine gehecht zijn aan afzonderlijke koolstofatomen van de groep R, en (2) tenminste een aromatisch zuuranhydride van formule 36, 37 of 38, waarin R' en de daaraan gebonden carbonylgroepen zijn als omschreven in conclusie 1, 4, 5 of 7, en X een halogeenaatoom is, en (3) een ethenisch onverzadigde alcohol van formule 14, waarin A, Y en m de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, waarbij bij voorkeur wanneer het aromatische zuuranhydride een zuurhalogenidegroep bevat met dit eerst laat reageren met de ethenisch onverzadigde alcohol ter vorming van een monoëster, waarbij het waterstofhalogenide dat vrijkomt wordt verwijderd en men daarna de monoëster met het diamine laat reageren.

14. Werkwijze voor de bereiding van een imide-polyeen, met het kenmerk, dat men het in conclusie 3 omschreven polyeen bereidt doordat men een amide-zuur-polyeen als omschreven in conclusie 2 of in een van de conclusies 4 tot 11, verwarmt bij een temperatuur van 50 tot  $250^{\circ}C$ , maar voldoende hoog om een cyclische imide-vormingsreactie van de -NH- en zuur-groepen van het amide-zuur-polyeen teweeg te brengen.

15. Substraat bekleed met een materiaal verkregen volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 tot 12.

16. Substraat volgens conclusie 15, in de vorm van een beklede draad.

17. Werkwijze voor het vormen van een vast gehard polymeer materiaal door een vrije radicalengenerator te laten inwerken op een hardbaar of polymeriseerbaar materiaal, met het kenmerk, dat men een materiaal verkregen volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 tot 12 aan de genoemde inwerking blootstelt.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat het polyeen een amide-zuur-polyeen als omschreven in conclusie 2 omvat en dat men in willekeurige volgorde of gelijktijdig het materiaal blootstelt aan de inwerking van een vrije radicalen generator en het materiaal verwarmt tot een temperatuur van 50 tot  $250^{\circ}C$  teneinde een cyclische imide-vormingsreactie van de -NH- en naburige zuur-groepen te veroorzaken.

19. Werkwijze volgens conclusie 17 of 18, met het

kenmerk, dat een deklaag van het polymere materiaal in situ wordt gevormd op een substraat door een werkwijze waarbij het uitgangsmateriaal wordt aangebracht op het substraat en daarna een werkwijze volgens conclusie 17 of 18 wordt uitgevoerd op het op het substraat aangebrachte materiaal.

20. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat het uitgangsmateriaal een imide-polyeen als omschreven in conclusie en een polythiol bevat en dat een deklaag van een polythioëther in situ wordt gevormd op een substraat door een werkwijze waarbij het uitgangsmateriaal wordt aangebracht op het substraat en daarna blootgesteld aan de inwerking van het vrije radicalen genererende middel.

21. Werkwijze volgens een van de conclusies 17 tot 20, met het kenmerk, dat het substraat een draad is en dat de dikte van de deklaag van ongehard of ongepolymeriseerd materiaal wordt bijgesteld door de draad door een trekopening te voeren.

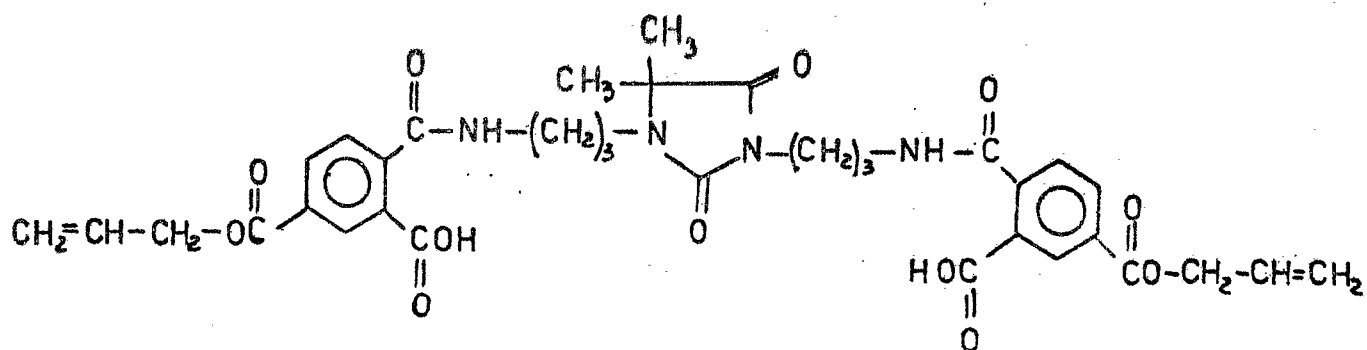
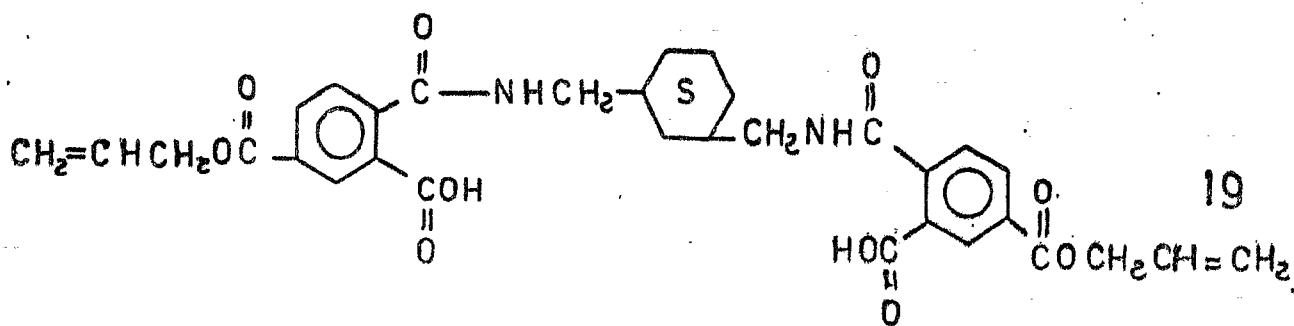
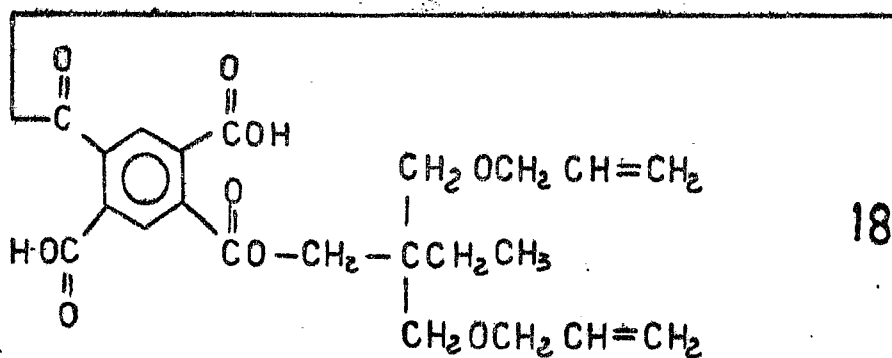
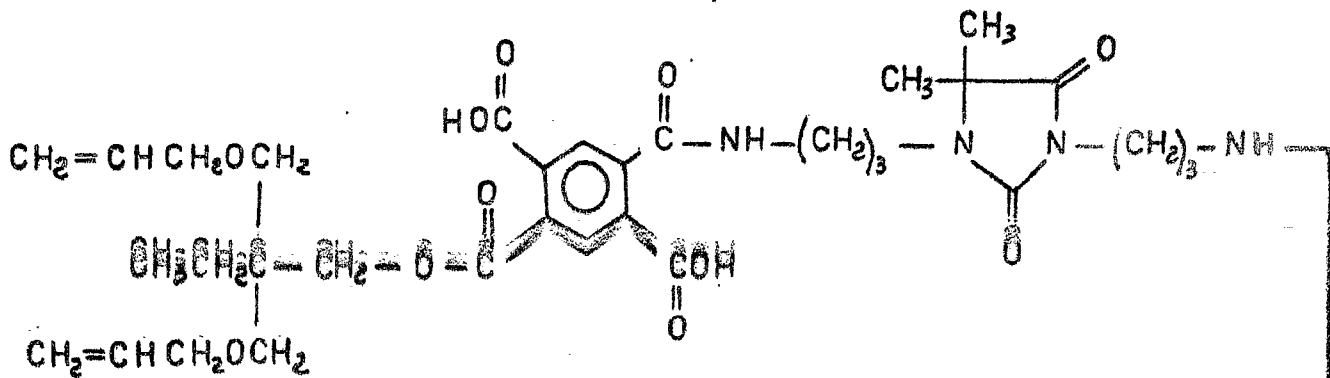
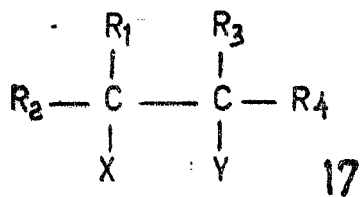
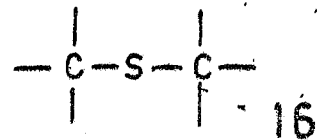
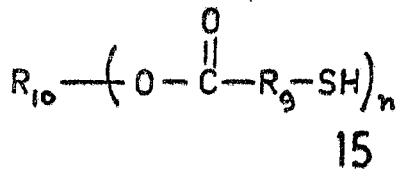
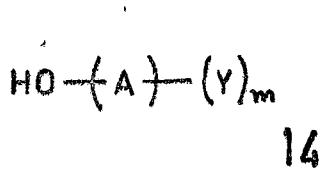
22. Werkwijze voor de bereiding van een nieuw amide-zuur-polyeen, met het kenmerk, dat men het in conclusie 2 omschreven polyeen op voor dergelijke verbindingen gebruikelijke wijze bereidt.

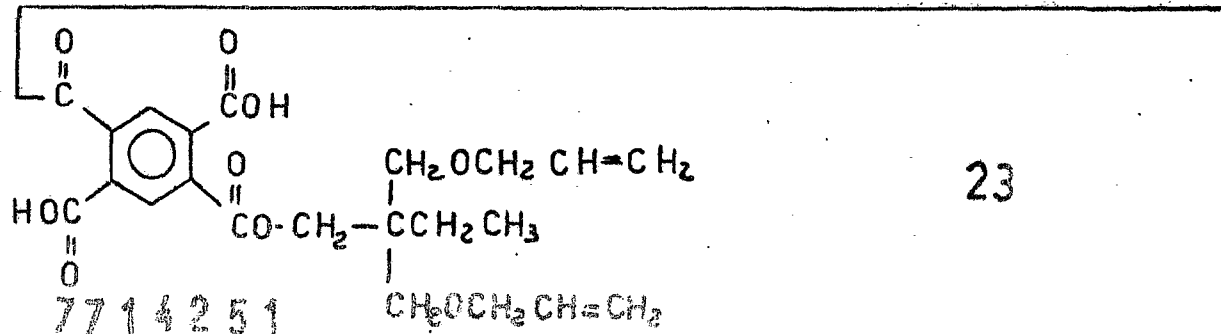
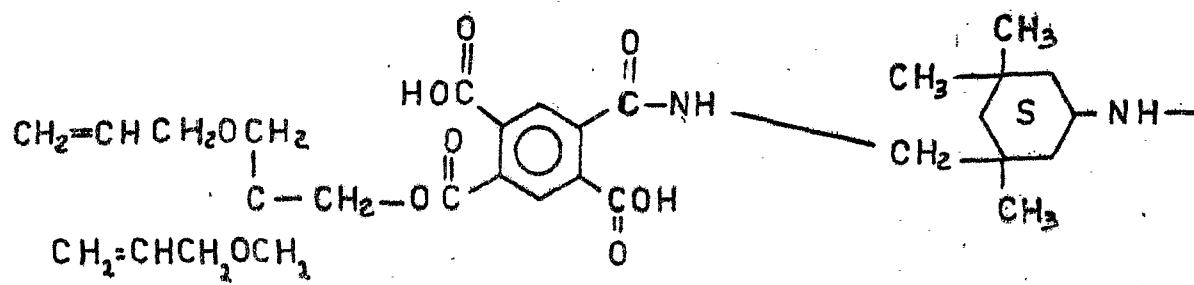
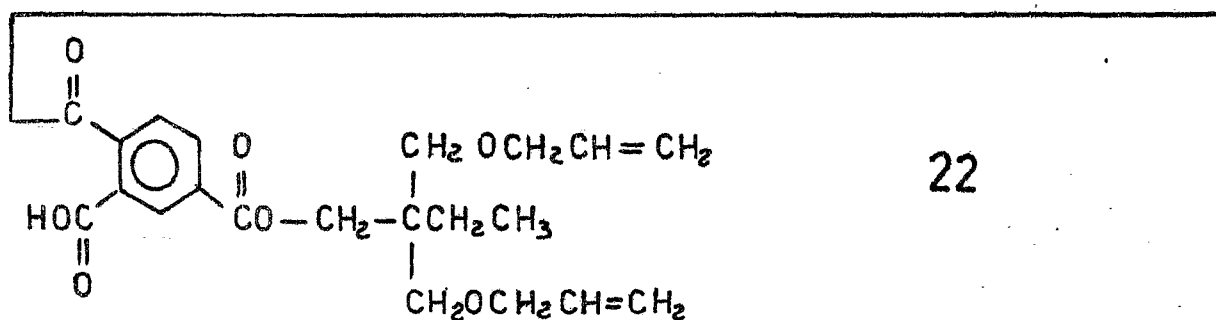
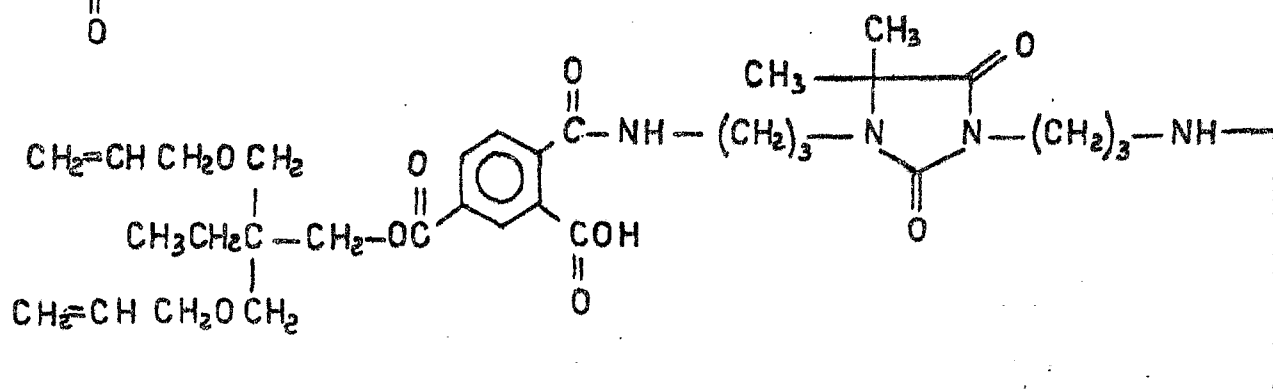
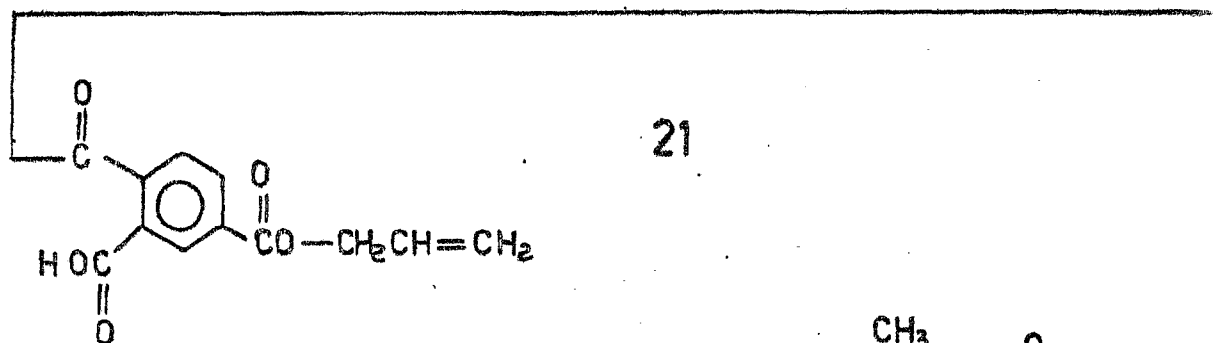
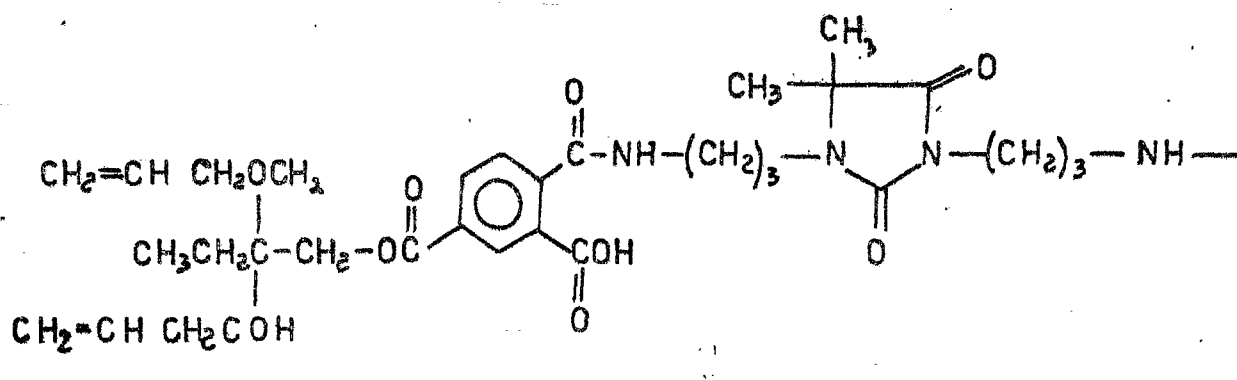
23. Werkwijze voor de bereiding van een nieuw imide-polyeen, met het kenmerk, dat men het in conclusie 3 omschreven polyeen op voor dergelijke verbindingen gebruikelijke wijze bereidt.

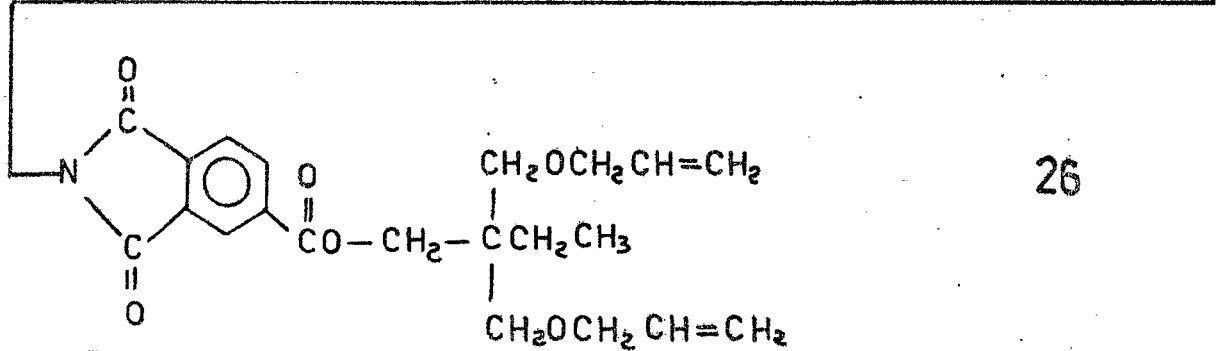
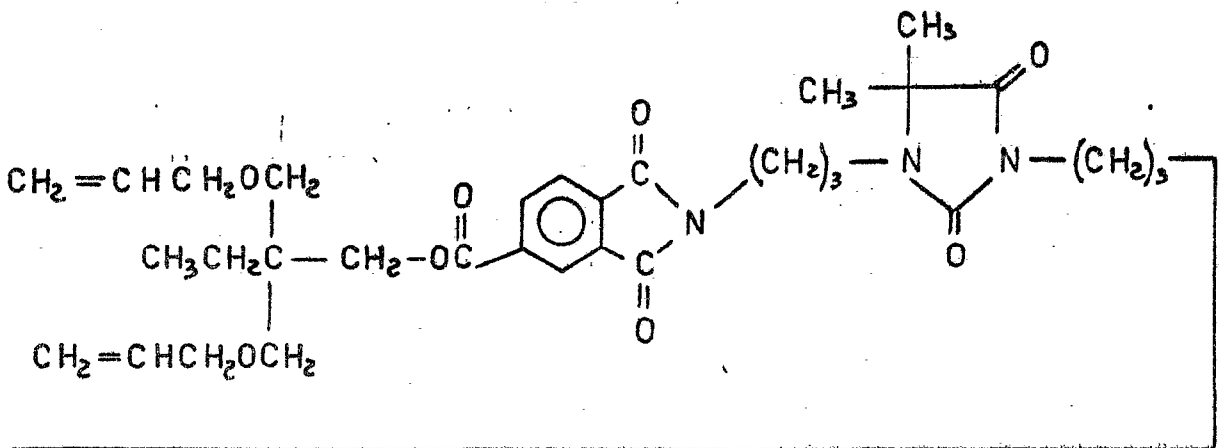
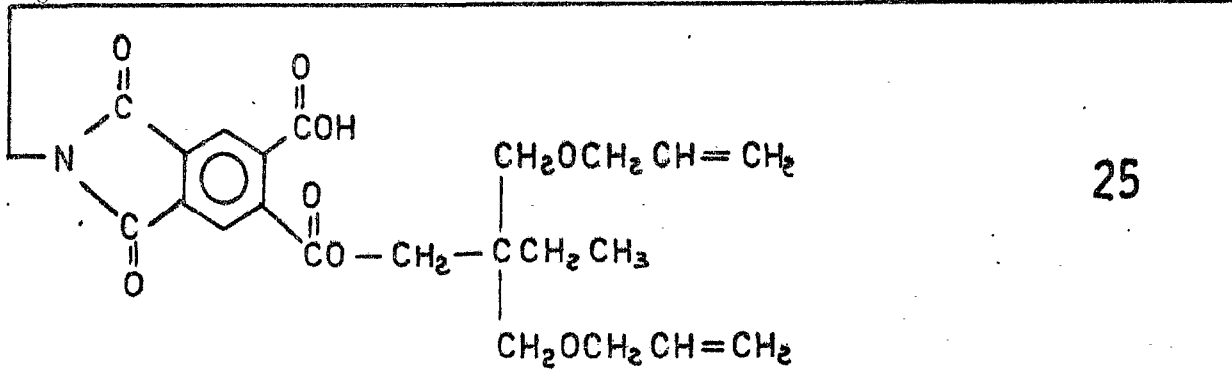
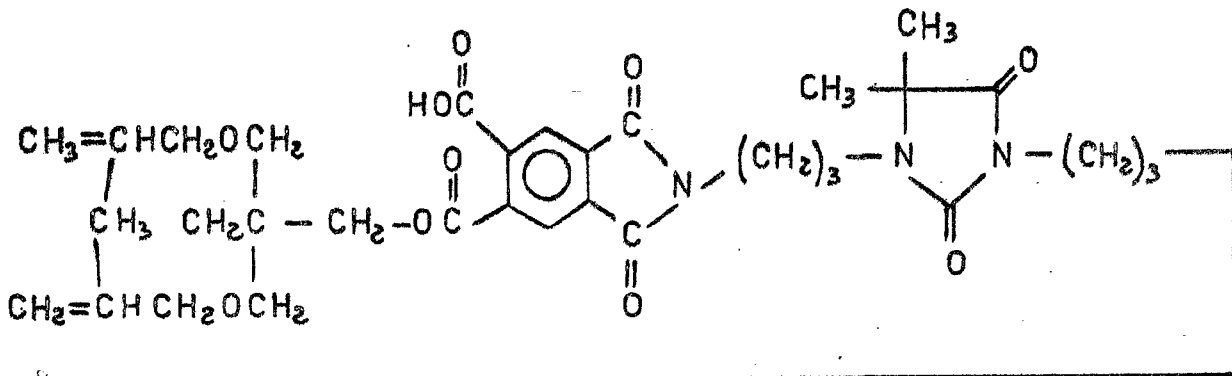
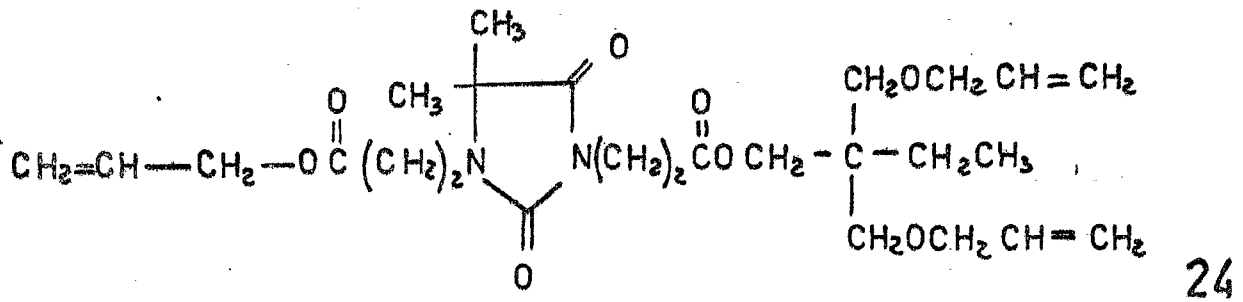
24. Gevormde voortbrengselen, verkregen volgens de werkwijze van conclusie 17 tot 21.











7714251

