



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 05 743 T2** 2007.05.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 587 850 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 05 743.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/39810**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 814 786.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/060959**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.10.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 59/62** (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

328520 23.12.2002 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**PALAZZOTTO, Michael C., Saint Paul, MN
55133-3427, US; GRYSKA, Stefan H., Saint Paul,
MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **HÄRTUNGSMITTEL FÜR KATIONISCH HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNGEN**

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

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Neue Katalysatorsysteme liefern kationisch photogehärtete Zusammensetzungen mit schwächerer Farbe, verbessertem Härnungsgrad und erhöhter Wärmestabilität. Derartige Zusammensetzungen sind als optisch farblose oder schwachfarbige Beschichtungen, Klebstoffe, Verkapselungsmittel, Dichtungsmittel und Schleifmittel für optische und elektronische Anwendungen brauchbar.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Salze, die ein organisches, anorganisches oder organometallisches Kation und ein nicht-nukleophiles Gegenion aufweisen, werden in der Industrie weitverbreitet als Initiatoren, speziell Photoinitiatoren, für kationische Additionspolymerisationsreaktionen verwendet. Zu gebräuchlichen Initiatorsalzen gehören Oniumsalze, wie Diaryliodonium-, Triarylsulfonium- und (Cyclopentadienyl) (aren) eisen⁺-Salze der Anionen PF₆⁻, AsF₆⁻ oder SbF₆⁻. Es ist gut dokumentiert, dass die Identität des mit dem Oniumkation assoziierten Anions die Polymerisationsgeschwindigkeit sowie die Farbe und Wärmestabilität des resultierenden gehärteten Polymers signifikant beeinflussen kann. Wenn beispielsweise ein Sulfonium-SbF₆⁻-Salz zum Katalysieren von photokationischen Additionspolymerisationsreaktionen verwendet wird, werden allgemein stark farbige gehärtete Materialien hergestellt, während im Wesentlichen farblose Polymere resultieren, wenn ein Sulfonium-PF₆⁻-Salz verwendet wird. Die Messung des Härnungsgrads dieser beiden Systeme zeigt jedoch, dass, obwohl der Sulfonium-PF₆⁻-Katalysator ein farbloses Produkt produziert, darin ein hoher Gehalt an nicht-umgesetztem Epoxidmonomer vorhanden ist, was in dem gehärteten Produkt zu fehlender Wärmebeständigkeit führt. Das Sulfonium-SbF₆⁻-Salz hat im Wesentlichen kein nicht-umgesetztes Epoxid, bestimmt mittels Infrarotspektroskopie, obwohl es ein stark farbiges Material produziert.

[0003] Es ist in neuerer Zeit gefunden worden, dass Polymere, die von Anionen mit drei hochfluorierten Alkylsulfonyl-, fluorierten Arylsulfonyl- oder Perfluoralkylsulfonylgruppen und Kombinationen davon katalysiert sind, sehr starke katalytische Aktivität zeigen. Epoxidformulierungen, die ein Tris-trifluorsulfonylmethid("Methid")-Anion aufweisen, liefern beispielsweise in kationischen Polymerisationsreaktionen sehr rasche Härnungen. Obwohl Methid-haltige Initiatoren ein direkter Ersatz für SbF₆⁻-Anion enthaltende Initiatoren in kationischen Additionspolymerisationsreaktionssystemen zu sein scheinen, sofern es die Härnungsgeschwindigkeit betrifft, verleihen diese Systeme dem gehärteten Material eine deutlich herabgesetzte Wärmestabilität.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Kurz gesagt liefert die vorliegende Erfindung eine härtbare Zusammensetzung, umfassend:

- a. mindestens ein kationisch härtbares Monomer und
- b. ein Härtungsmittel, das Photohärtungsmittel A oder Photohärtungsmittel B umfasst, wobei Photohärtungsmittel A umfasst
 - 1) eine wirksame Menge eines beschleunigenden, photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion, und
 - 2) eine wirksame Menge eines inhibierenden, nicht photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein nicht photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion, und

Photohärtungsmittel B umfasst:

- 1) eine wirksame Menge eines inhibierenden, photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion, und
- 2) eine wirksame Menge eines beschleunigenden, nicht photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein nicht photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion,

wobei die inhibierenden und beschleunigenden Anionen durch Photo-Differentialscanningkalorimetrie (pDSC) und thermische Differentialscanningkalorimetrie (tDSC) so definiert werden, dass Anionen von Triarylsulfoniumsalzen, die einen gesamten DSC-Exothermenenergiewert von 0 bis 300 Joule pro Gramm (J/g), vorzugsweise 0 bis 250 J/g und insbesondere 0 bis 200 J/g haben, als inhibierende Anionen klassifiziert werden und Anionen von Triarylsulfoniumsalzen, die einen gesamten DSC-Exothermenenergiewert von mehr als 300 bis 750 Joule pro Gramm (J/g), vorzugsweise 325 bis 600 J/g und insbesondere 350 bis 500 J/g haben, als beschleunigende Anionen klassifiziert werden. Gemäß einem anderen Aspekt liefert die vorliegende Erfindung Härtungsmittel zur Herstellung von kationisch gehärteten Hochleistungszusammensetzungen, wobei die Här-

tungsmittel als Photohärtungsmittel A und Photohärtungsmittel B wie oben definiert bezeichnet werden.

[0005] Gemäß einem anderen Aspekt liefert die vorliegende Erfindung eine gehärtete Zusammensetzung, umfassend die oben beschriebene härtbare Zusammensetzung, die Härtingsbedingungen ausgesetzt worden ist. Diese Zusammensetzungen haben vorzugsweise ein oder mehrere der folgenden Charakteristika: erhöhter Härtingsgrad, erhöhte T_g , erhöhte Wärmestabilität und schwächer farbige oder farblose gehärtete Zusammensetzungen, verglichen mit konventionellen kationisch gehärteten Zusammensetzungen.

[0006] Gemäß einem weiteren Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Photopolymerisieren einer kationisch polymerisierbaren Zusammensetzung, umfassend Photohärtungsmittel A oder Photohärtungsmittel B wie oben definiert, wobei die Zusammensetzung Photohärtungsbedingungen ausgesetzt wird, um Hochleistungszusammensetzungen zu produzieren.

[0007] Kationisch polymerisierbare Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln gehärtet oder polymerisiert werden können, wobei die letzteren in einer katalytisch wirksamen Menge verwendet werden, sind jene, die bekanntermaßen kationische Polymerisation eingehen, und umfassen cyclische 1,2-, 1,3- und 1,4-Ether (auch als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bezeichnet), Vinylether, N-Vinylverbindungen, ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, cyclische Formale und cyclische Organosiloxane. Eine ausführliche Liste kationisch polymerisierbarer Monomere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, findet sich in US-A-3,347,676 und US-A-3,842,019.

[0008] Wir haben gefunden, dass die Zugabe weiterer Anionen zu einem konventionellen photochemisch aktiven Initiatorsalz die Eigenschaften einer kationisch gehärteten Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Natur des zugesetzten Anions und des Anions des photochemisch aktiven Salzes verbessern kann. Es ist das zugesetzte Anion, welches den Effekt hervorruft. Mit dem Anion kann jegliches Kation assoziiert sein, das die photochemische Aktivität des Initiatorsalzes nicht stört.

[0009] Diese Erfindung liefert ein verbessertes Katalysatorsystem für kationisch photohärtbare Zusammensetzungen. Diese Erfindung verwendet konventionelle kationische Initiatoren unter Zugabe von wirksamen Mengen zusätzlicher Anionen. Die Wahl der optimalen Initiator/Anion-Kombinationen liefert Zusammensetzungen mit Hochleistungscharakteristika, die zuvor unter Verwendung konventioneller Härtungsmittel nicht erreichbar waren. Farblose oder schwachfarbige erfindungsgemäße Zusammensetzungen können im Stand der Technik verglichen mit Zusammensetzungen, die mit konventionellen kationischen Initiatorsystemen hergestellt worden sind, die der gehärteten Zusammensetzung eine tiefgelbe/braune Farbe verleihen können, oder schlechte Härtingscharakteristika haben, eine Verbesserung bedeuten.

[0010] In dieser Anmeldung gilt das folgende:

"Farblos", "schwachfarbig" oder "reduzierte Farbe" bedeuten für das bloße Auge farblos oder mit reduzierter oder schwächerer Farbe, verglichen mit einem entsprechenden Polymer, das mit einem konventionellen Photohärtungsmittel gehärtet ist. Konventionelle Photohärtungsmittel sind jene, die in der Technik dafür bekannt sind, dass sie kationische Monomere härten. Beispiele für konventionelle Härtungsmittel sind die Photoinitiatoren, die im allgemeinen Stand der Technik dieser Anmeldung genannt sind und beispielsweise in US-A-4,250,311; US-A-3,708,296; US-A-4,069,055; US-A-4,216,288; US-A-5,084,586; US-A-5,124,417; US-A-4,985,340; US-A-5,089,536 und US-A-6,025,406 genannt sind;

"Hochleistung" bedeutet mindestens eines der folgenden Charakteristika: erhöhter Härtingsgrad, erhöhte T_g , erhöhte Wärmestabilität, schwächer farbige oder farblose gehärtete Zusammensetzungen, verglichen mit konventionellen Zusammensetzungen;

"Initiator" bedeutet ein photochemisch aktives Salz;

"Normale Härtingsbedingungen" sind definiert als die Stufen aufweisend, in denen die Probe Licht, allgemein in der Größenordnung von 1 bis 2 Joule UVA, ausgesetzt wird und gewünschtenfalls die Zusammensetzung auf zwischen 100 und 150°C erwärmt wird, um die Härtung abzuschließen;

"Photochemisch aktive Zusammensetzungen" sind jene, die kationisch härtbar sind, wie Epoxid und epoxidhaltige Materialien, und umfassen ein photochemisch aktives Salz;

"Photochemisch aktives Salz" ist eines, das nach Photolyse eine Säure (die eine Brönsted- (H^+) oder Lewis-säure (M^{+n}) sein kann) erzeugt, die die Polymerisation von kationisch härtbarem Material initiieren kann;

"Harzmischung" bedeutet eine Mischung härtbarer Materialien ohne ein photochemisch aktives Salz;

"Substituent" oder "substituierte" Gruppe bedeutet Halogen oder jede andere Gruppe, die die Polymerisation oder vorgesehenen Eigenschaften des gehärteten Polymer nicht stört;

"Gesamte DSC-Exothermenenergie" bedeutet die Summe der Photo-DSC-Exothermenenergie und der thermischen DSC-Exothermenenergie; und

"UVA" bedeutet elektromagnetische Strahlung zwischen 320 nm und 390 nm Wellenlänge.

[0011] Die vorliegende Erfindung liefert Vorteile bei kationisch gehärteten Zusammensetzungen, die bislang in der Technik noch nicht gesehen wurden. Es können Zusammensetzungen mit höherer Leistung (höheren T_g -Werten, höherem Härungsgrad, besserer Wärmestabilität, usw.), die farblos oder schwachfarbig sein können, erhalten werden, die eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik darstellen, verglichen mit konventionellen Einzelinitiatorsystemen, die der gehärteten Zusammensetzung eine tiefgelbe/braune Farbe verleihen oder schlechte Härungscharakteristika haben.

[0012] Die Erfindung liefert gehärtete Polymere mit einem oder mehreren der folgenden Charakteristika: T_g -Werte (bestimmt mittels DMA bei 1 Hz, wie nachfolgend erklärt) vorzugsweise mindestens 10°C höher, insbesondere mindestens 25°C höher und am meisten bevorzugt mindestens 50°C höher als die T_g entsprechender Polymere, die mit konventionellen Härtungsmitteln gehärtet sind; prozentualer Gewichtsverlust (gemäß TGA) vorzugsweise kleiner als 10 %, insbesondere kleiner als 8 % und am meisten bevorzugt kleiner als 6 %, und Härungsgrad (gemessen gemäß IR) von vorzugsweise größer als 80 %, insbesondere größer als 90 % und am meisten bevorzugt größer als 95 %.

[0013] Katalysatoren für kationische Additionsphotopolymerisationsreaktionen, die Zusammensetzungen mit langer Dunkelstabilität (vor der Lichteinwirkung) produzieren und zu in hohem Maße gehärteten, farblosen oder schwachfarbigen, wärmestabilen Produkten führen, können in optisch farblosen Beschichtungen, Klebstoffen, Verkapselungsmitteln und Dichtungsmitteln für optische und elektronische Anwendungen sehr nützlich sein. Verbesserte Dunkelstabilität kann bei der thermischen Verarbeitung von härtbaren/thermoplastischen Gemischen mehr Freiheit gewähren, die Verwendung von Thermoplasten bei höherer Temperatur oder höhere Verarbeitungstemperaturen für Extrusionsbedingungen mit niedrigerer Viskosität ermöglichen. Verbesserte Wärmestabilität der gehärteten Zusammensetzungen kann höhere Betriebstemperaturen dieser Materialien und niedrigere Ausgasungsniveaus ermöglichen, was für kritische Anwendungen wie Elektronik (beispielsweise Festplatten) oder an Orten, die Stabilität in extremen Umgebungen erfordern (wie Automobilanwendungen), wichtig sein kann. Verbesserte Wärmestabilität der gehärteten Zusammensetzungen kann auch für Produkte wichtig sein, die unter belastenden Bedingungen verwendet werden, wie Schleifmittel, wobei die Verwendung des Produkts Wärme erzeugt, die zu Versagen des Produkts beitragen kann.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0014] Fachleute haben die Optimierung von Produkten für kationische Polymerisationen angestrebt. Oft kann aus der Anwesenheit eines inhibierenden Anions, eines Anions, das die vollständige Polymerisation nicht begünstigt, schlechte Polymerisation resultieren, selbst wenn ein photochemisch aktives Salz eine Säure produziert, die potentiell ein kationisch härtbares Material polymerisieren könnte. PF_6^- ist beispielsweise ein inhibierendes Anion für die kationische Polymerisation von Epoxiden, weil es unter normalen Bedingungen (siehe folgende Vergleichsbeispiele) keine vollständige Polymerisation zulässt. Obwohl SbF_6^- allgemein für die kationische Polymerisation ein beschleunigendes Anion ist, das unter normalen Bedingungen die Polymerisation zulässt, hat es die schädliche Wirkung, stark farbige Zusammensetzungen zu produzieren.

[0015] Diese Erfindung liefert ein verbessertes Katalysatorsystem für kationisch gehärtete Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindesten ein kationisch polymerisierbares Monomer. Geeignete kationisch polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere enthalten in der Regel mindestens eine kationisch polymerisierbare Gruppe, wie Epoxide, cyclische Ether, Vinylether, aromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette, Lactone und andere cyclische Ester, cyclische Carbonate, cyclische Acetale, Aldehyde, Cyclosiloxane, Cyclotriphosphazene und Mischungen davon, vorzugsweise Epoxide und Vinylether. Andere kationisch polymerisierbare Gruppen oder Monomere sind in G. Odian, "Principles of Polymerization", 3. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New York (1991) und "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2. Auflage, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, Herausgeber, Band 2, John Wiley & Sons, New York (1985), Seiten 729-814 beschrieben und sind zur Durchführung dieser Erfindung auch brauchbar.

[0016] Epoxidverbindungen, die nach den erfindungsgemäßen Verfahren gehärtet oder polymerisiert werden können, sind jene, die bekanntermaßen kationische Polymerisation eingehen, und umfassen cyclische 1,2-, 1,3- und 1,4-Ether (auch als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bezeichnet). Siehe hinsichtlich einer Beschreibung geeigneter Epoxidharze auch "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 6, (1986), Seite 322. Zu brauchbaren cyclischen Ethern gehören die cycloaliphatischen Epoxide, wie Cyclohexenoxid, und die Harze des Typs der Reihen ERLTM und UVRTM, die von Dow Chemical, Midland, MI, USA, erhältlich sind, wie Vinyl-

cyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxyzyclohexylmethyl-3,4-epoxyzyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxyzyclohexyl)adipat und 2-(3,4-Epoxyzyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexen-meta-dioxan; ebenfalls eingeschlossen sind die Epoxidharze vom Glycidylethertyp, wie Propylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Glycidol, Epoxidharze vom Typ der Reihen EponTM, EponexTM und HeloxyTM, erhältlich von Resolution Performance Products, Houston, TX, USA, einschließlich des Diglycidylethers von Bisphenol A und kettenverlängerte Varianten dieses Materials, wie Epon 828, Epon 1001, Epon 1004, Epon 1007, Epon 1009 und Epon 2002 oder ihr Äquivalent von anderen Herstellern, EponexTM 1510, der hydrierte Diglycidylether von Bisphenol A, HeloxyTM 67, Diglycidylether von 1,4-Butandiol, HeloxyTM 107, Diglycidylether von Cyclohexandimethanol, oder ihr Äquivalent von anderen Herstellern, Dicyclopentadiendioxid, epoxidierte Pflanzenöle, wie epoxidierte Lein- und Sojaöle, erhältlich als VikoloxTM und VikoflexTM Harze von Atofina, Philadelphia, PA, USA, epoxidierte Kraton LiquidTM Polymere, wie L-207, erhältlich von Kraton Polymers, Houston, TX, USA, epoxidierte Polybutadiene, wie die Poly BDTM Harze von Atofina, Philadelphia, PA, USA, 1,4-Butandiol diglycidylether, Polyglycidylether von Phenolformaldehyd und beispielsweise DENTM epoxidierte phenolische Novolac-Harze, wie DEN 431 und DEN 438, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland MI, USA, epoxidierte Cresol-Novolac-Harze, wie Araldite ECNTM 1299, erhältlich von Vantico AG, Basel, Schweiz, Resorcindiglycidylether und epoxidierte Polystyrol/Polybutadien-Gemische wie die EpofriendTM Harze, wie Epofriend A1010, erhältlich von Daicel USA Inc., Fort Lee, NJ, USA, und Resorcindiglycidylether.

[0017] Die bevorzugten Epoxidharze beinhalten den ERLTM und den UVRTM-Harztyp, insbesondere 3,4-Epoxyzyclohexylmethyl-3,4-epoxyzyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxyzyclohexyl)adipat und 2-(3,4-Epoxyzyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexen-meta-dioxan und die Bisphenol A-Harze vom EponTM-Typ einschließlich 2,2-Bis-p-(2,3-epoxypropoxy)phenylpropan und kettenverlängerte Varianten dieses Materials und Harze vom Typ EponexTM 1510 und HeloxyTM 107 und 68. Erfindungsgemäß brauchbar sind auch gereinigte Varianten dieser Epoxide, wie in der US-Patentveröffentlichung 2002/0022709 beschrieben, veröffentlicht am 21. Februar 2002.

[0018] Bei der Herstellung von Epoxidmonomeren enthaltenden Zusammensetzungen können hydroxyfunktionale Materialien zugesetzt werden. Die hydroxyfunktionale Komponente kann als Mischung oder Gemisch von Materialien vorhanden sein und mono- und polyhydroxylhaltige Materialien enthalten. Das hydroxyfunktionale Material ist vorzugsweise mindestens ein Diol. Das hydroxyfunktionale Material kann, wenn es verwendet wird, die Kettenverlängerung unterstützen und übermäßiges Vernetzen des Epoxids während des Härtens verhindern, z. B. Erhöhen der Zähigkeit der gehärteten Zusammensetzung.

[0019] Zu brauchbaren hydroxyfunktionalen Materialien, falls vorhanden, gehören aliphatische, cycloaliphatische oder alkanol-substituierte Aren-Mono- oder Polyalkohole mit etwa 2 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und zwei bis fünf, vorzugsweise zwei bis vier Hydroxygruppen oder Kombinationen davon. Zu brauchbaren Monoalkoholen können Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, Neopentylalkohol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 2-Phenoxyethanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclohexylmethanol, 3-Cyclohexyl-1-propanol, 2-Norbornanmethanol und Tetrahydrofurfurylalkohol gehören.

[0020] Zu brauchbaren Polyolen gehören aliphatische, cycloaliphatische oder alkanol-substituierte Arenpolyole oder Mischungen davon mit etwa 2 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und zwei bis fünf, vorzugsweise zwei bis vier Hydroxylgruppen.

[0021] Zu Beispielen für brauchbare Polyole gehören 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,6-hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylethanol, Pentaerythritol, Chinitol, Mannitol, Sorbitol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Glycerin, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,3-pentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Benzoldimethanol und polyalkoxylierte Bisphenol A-Derivate. Andere Beispiele für brauchbare Polyole sind in US-A-4,503,211 offenbart.

[0022] Zu Polyolen mit höherem Molekulargewicht gehören die Polyethylen- und Polypropylenoxidpolymere im Bereich des Molekulargewichts (M_n) von 200 bis 20.000, wie die CarbowaxTM Polyethylenoxidmaterialien, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, MI, USA, Caprolactonpolyole im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 5.000, wie die ToneTM Polyolmaterialien, erhältlich von Dow, Polytetramethylenetherglykol im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 4.000, wie die TerathaneTM Materialien, erhältlich von DuPont und PolyTHFTM 250 von BASF, Polyethylenglykol, wie PEGTM 200, erhältlich von Dow, Polybutadienharze mit endständigem Hydroxyl, wie die Poly-BD-Materialien, erhältlich von Atofina, Philadelphia, PA, USA, Phenoxyharze wie jene, die von

Phenoxy Associates, Rock Hill, S.C., USA, im Handel erhältlich sind, oder äquivalente Materialien, die von anderen Herstellern angeboten werden.

[0023] Es liegt auch innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, ein oder mehrere Epoxidharze zuzufügen, die miteinander vermischt sein können. Es liegt auch innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, ein oder mehrere Mono- oder Polyalkohole zuzufügen, die miteinander vermischt sein können. Die unterschiedlichen Arten von Harzen und Alkoholen können in beliebigen Anteilen vorhanden sein.

[0024] Die Verwendung von Vinylethermonomeren als kationisch härtbares Material liegt innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung. Vinylether enthaltende Monomere können Methylvinylether, Ethylvinylether, tert.-Butylvinylether, Isobutylvinylether, Triethylenglykoldivinylether (Rapi-cure™ DVE-3, erhältlich von International Specialty Products, Wayne, NJ, USA), 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether (Rapi-cure CHVE, International Specialty Products), Trimethylolpropantrivinylether (erhältlich von BASF Corp., Mount Olive, NJ, USA) und die Vectomer™ Divinyletherharze von Morflex, Greensboro, N.C., USA, wie Vectomer 2010, Vectomer 2020, Vectomer 4010 und Vectomer 4020, oder ihr Äquivalent von anderen Herstellern sein. Es ist innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, ein Gemisch aus mehr als einem Vinyletherharz zu verwenden.

[0025] Es ist ebenfalls innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, ein oder mehrere Epoxidharze gemischt mit einem oder mehreren Vinyletherharzen zu verwenden. Die unterschiedlichen Arten von Harzen können in beliebigen Anteilen vorhanden sein.

[0026] Bifunktionale Monomere mit sowohl kationisch polymerisierbaren als auch freiradikalisch polymerisierbaren Einheiten in demselben Monomer sind erfindungsgemäß brauchbar, beispielsweise Glycidylmethacrylat oder 2-Hydroxyethylacrylat.

[0027] Es ist auch innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, ein freiradikalisch polymerisierbares Monomer zuzufügen, wie ein Acrylat oder Methacrylat. Die Zugabe eines derartigen Monomers verbreitert den Bereich der erhältlichen physikalischen Eigenschaften und Verarbeitungsoptionen. Wenn zwei oder mehr polymerisierbare Monomere vorhanden sind, können sie in beliebigen Anteilen vorhanden sein.

[0028] Zu geeigneten Monomeren gehören jene mit freiradikalisch polymerisierbaren Einheiten, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, Oligomere sein können und Additionspolymerisation eingehen können. Diese Monomere sind in der Technik bekannt und beinhalten Mono-, Di- oder Polyacrylate und -methacrylate, wie Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandiolacrylat, 1,3-Propandiolmethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandiolacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbitolhexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan, Trishydroxyethylisocyanurat-trimethacrylat; die Bis-acrylate und Bis-methacrylate von Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 200-500, copolymerisierbare Mischungen von acrylierten Monomeren, wie jene aus US-A-4,652,274, und acrylierte Oligomere, wie jene aus US-A-4,642,126; ungesättigte Amide, wie Methylenbis-acrylamid, Methylenbis-methacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintris-acrylamid und β -Methacrylaminoethylmethacrylat und Vinylverbindungen, wie Styrol, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Gewünschtenfalls können Mischungen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden. Das freiradikalisch polymerisierbare Monomer kann, wenn vorhanden, in beliebiger Menge vorhanden sein, allgemein jedoch im Bereich von 5 bis 95 % der Zusammensetzung, vorzugsweise 10 bis 70 % und am meisten bevorzugt 10 bis 60 %.

[0029] Der freiradikalische Initiator kann aus jenen Verbindungen ausgewählt werden, die bei Einwirkung von Wärme oder Strahlung freie Radikale erzeugen, siehe beispielsweise jene Verbindungen, die in US-A-4,707,432 offenbart sind. Sie sind aus Acetophenonen und Ketalen, Benzophenonen, Arylglyoxalaten, Acylphosphinoxiden, Sulfonium- und Iodoniumsalzen und Diazoniumsalzen ausgewählt. Die bevorzugten zusätzlichen freiradikalischen Initiatoren, die lichtaktiviert sind, sind jene mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von 300 bis 800 nm. Hinsichtlich einer allgemeinen Beschreibung der Typen von Photoinitiatoren, die erfindungsgemäß brauchbar sind, siehe Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2. Auflage, J. V. Crivello & K. Dietliker, John Wiley and Sons, 1998. Eine besonders nützliche Liste von im Handel erhältlichen freiradikalischen Photoinitiatoren findet sich auf den Seiten 275 bis 298. Brauchbare Photoinitiatoren sind Benzophenon, Benzoinethylether, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethanon, α,α -Diethoxyacetophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 1-[4-(2-Hydroxyetho-

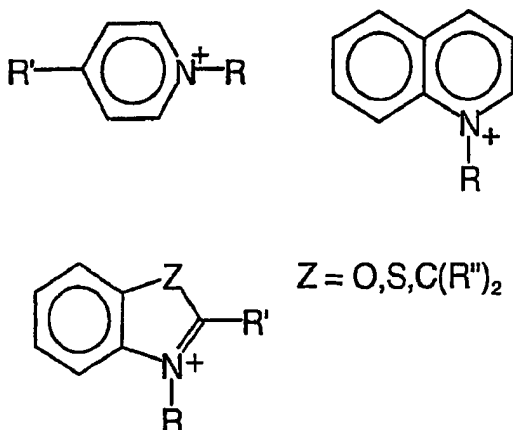
xy)phenyl]-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester, Bis-2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und dergleichen. Diese Photoinitiatoren sind im Handel von Firmen wie Ciba Specialty Chemicals, BASF, Sartomer und vielen anderen erhältlich. Der freiradikalische Photoinitiator kann, wenn er in der fertigen härtbaren Zusammensetzung verwendet wird, in Mengen verwendet werden, die im gelösten Zustand etwa 0,01 bis 5,0 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung stellen, vorzugsweise 0,1 bis 2 %. Es liegt auch innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, die Dreikomponentenphotoinitatorsysteme zu verwenden, die in US-A-4,889,792 und US-A-5,545,676 beschrieben sind, um die freiradikalische Polymerisation zu initiieren. Diese Photoinitatorsysteme produzieren Zusammensetzungen mit höherer Härtungsgeschwindigkeit und ausgedehnterer Wellenlängenempfindlichkeit als jene, die mit konventionellen Photoinitiatoren produziert sind.

[0030] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst konventionelle kationische Initiatoren mit der Zugabe von Salzen, die katalytisch wirksame Gehalte an zusätzlichen Anionen enthalten.

[0031] Die Auswahl einer optimalen Initiator/Anion-Kombination ermöglicht es einem, den überwiegenden Anteil der besten Merkmale zweier separater Systeme gleichzeitig zu erhalten. Wenn beispielsweise ein konventioneller Photoinitiator gewählt wird, der ein schlechtes Härtungsmittel ist, jedoch eine farblose oder schwachfarbige, teilweise gehärtete Zusammensetzung produziert, kann die Zugabe eines nicht photochemisch aktiven Salzes, das ein selektives zusätzliches Anion enthält, in einer katalytisch wirksamen Menge eine gehärtete Zusammensetzung produzieren, die noch farblos ist oder eine schwache Farbe hat, jedoch auch bessere Leistungscharakteristika hat (höhere T_g , höherer Härtungsgrad, bessere Wärmestabilität, usw.). Alternativ ist es durch Zugabe eines nicht photochemisch aktiven Salzes, das ein gewähltes zusätzliches Anion enthält, zu einem kationischen Photoinitatorsystem, das eine stark farbige, gehärtete Zusammensetzung mit Hochleistungscharakteristika enthält, möglich, eine farblose oder schwachfarbige gehärtete Zusammensetzung mit im Wesentlichen dem selben Niveau der Hochleistungscharakteristika zu erhalten.

[0032] Es ist überraschenderweise in dieser Erfindung gefunden worden, dass eine Quelle für beschleunigende Anionen (Anionen, die die Härtung nicht inhibieren) aus einer nicht photochemisch aktiven Quelle zu schlecht härtenden, photochemisch aktiven Zusammensetzungen gegeben werden kann, um die Härtung zu erhöhen und dadurch die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung zu verbessern, wie Härtungsgrad, T_g , Wärmestabilität, usw. Es ist auch gefunden worden, dass eine Quelle für inhibierende Anionen (Anionen, die die Härtung inhibieren) durch die Zugabe eines Salzes eines nicht photochemisch aktiven Kations zu gut härtenden, photochemisch aktiven Zusammensetzungen gegeben werden kann, um die Härtung beizubehalten und die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung zu verbessern, wie Farbe, Wärmestabilität, usw. Es wird ein Testverfahren verwendet, das die Messung der thermischen und Photo-DSC-Exothermenenergien aus dem Härten eines Standard-Epoxidmonomersystems verwendet, um beschleunigende Anionen von inhibierenden Anionen zu unterscheiden. Dieser "Anionenklassifizierungstest" ist detailliert im folgenden Beispielabschnitt beschrieben. Jegliche Anionen, die in diesem Test einen gesamten DSC-Exothermenwert zwischen 0 und 300 J/g ergeben, werden als inhibierende Anionen klassifiziert. Jegliche Anionen, die in diesem Test einen gesamten DSC-Exothermenwert zwischen 300 und 750 J/g ergeben, werden als beschleunigende Anionen klassifiziert.

[0033] Die erfindungsgemäßen Salze können nicht photochemisch aktive Salze oder photochemisch aktive Salze sein. Der kationische Anteil des Salzes bestimmt die photochemische Aktivität des Salzes. Nicht photochemisch aktive erfindungsgemäße Salze können beliebiges Salz sein, dessen kationischer Anteil wie folgt ist: 1) nicht photochemisch aktiviert, 2) kein thermischer Initiator für kationische Polymerisation, gemessen durch die Fähigkeit, Härtung oberhalb von 50°C, insbesondere oberhalb von 100°C und am meisten bevorzugt oberhalb von 150°C zu induzieren, und 3) Lichtabsorption vorzugsweise unter 500 nm, insbesondere unter 450 nm und am meisten bevorzugt unter 400 nm. Säuren selbst, beispielsweise HPF_6 oder HBF_4 , werden nicht photochemisch aktiviert, die Säure katalysiert aber bekanntermaßen die Polymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren, so dass sie als Additive ungeeignet wären. Geeignete, nicht photochemisch aktive Salze umfassen Kationen der folgenden Formeln, wie beispielsweise:


 $^+NRR'R''R'''$
 $^+PRR'R''R'''$

worin jedes R, R', R'' und R''' unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, Acyl- oder Benzoylgruppe ist. R und R' können zusammen eine Ringstruktur mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden, oder R, R' und R''' können zusammen eine bicyclische Ringstruktur mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden. Alkylgruppen können 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, und Arylgruppen können 1 bis 3 kondensierte Ringe sein (wie beispielsweise Naphthalin) oder verbundene Ringe (wie beispielsweise Biphenyl) mit jeweils bis zu 30 Atomen. Die Substitution an R, R', R'' und R''' kann Substituenten, wie Halogen, oder jede andere Gruppe sein, die die Polymerisation oder vorgesehenen Eigenschaften des gehärteten Polymers nicht stört. Es liegen auch einfache Ammoniumsalze der Formel $NRR'R''R'''$, wobei bis zu zwei von R, R', R'' und R''' Wasserstoff sein können, im Schutzzumfang dieser Erfindung.

[0034] Das nicht photochemisch aktive Salz kann auch ein Kation wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{+2} (d. h. Salze der Gruppen IA und IIA des Periodensystems (CAS Version)) aufweisen.

[0035] Das nicht photochemisch aktive Salz ist vorzugsweise ein Salz eines einfachen Elements oder das Salz eines stickstoffhaltigen Kations.

[0036] Jede kationische Ladung muss durch die geeignete Anzahl von Anionen, X^- , ausgeglichen werden, wobei X^- aus der Klasse der inhibierenden oder beschleunigenden Anionen ausgewählt ist, bestimmt nach dem nachfolgend beschriebenen Anionenklassifizierungsverfahren. Beispiele für inhibierende und beschleunigende Anionen gemäß der Klassifizierung nach dieser Methode sind in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

[0037] Photochemisch aktive erfindungsgemäße Salze umfassen eine breite Klasse von photoaktiven Gruppen, die in der Katalysator- und Photoinitiatorindustrie bekannt sind. Photoaktive kationische Kerne, photoaktive kationische Einheiten und photoaktive kationische organische Verbindungen sind in der Technik anerkannte Klassen von Materialien, beispielhaft sind US-A-4,250,311; US-A-3,708,296; US-A-4,069,055; US-A-4,216,288; US-A-5,084,586; US-A-5,124,417; US-A-4,985,340; US-A-5,089,536 und US-A-6,025,406.

[0038] Kationen, die als kationischer Anteil des photochemisch aktiven Salzes der erfindungsgemäßen Katalysatoren und Initiatoren brauchbar sind, beinhalten:

(1) organische Oniumkationen, beispielsweise jene, die in US-A-4,250,311, US-A-3,708,296, US-A-4,069,055, US-A-4,216,288, US-A-5,084,586 und US-A-5,124,417 beschrieben sind, einschließlich aliphatischer und aromatischer Oniumsalze mit einem Zentrum der Gruppe IVA-VIIA (CAS-Version), vorzugsweise Oniumsalze mit I-, S-, P- und C-Zentrum, wie jene ausgewählt aus den Sulfoxonium-, Diaryliodonium-, Triarylsulfonium-, Carbonium- und Phosphoniumsalzen, und am meisten bevorzugt Oniumsalzen mit I- und S-Zentrum, wie jene ausgewählt aus Sulfoxonium, Diaryliodonium und Triarylsulfonium, wobei "Aryl" eine unsubstituierte oder substituierte aromatische Einheit mit bis zu vier unabhängig ausgewählten Substituenten bedeutet. Die Substituenten am Arylring haben vorzugsweise weniger als 30 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatome ausgewählt aus N, S, nicht-peroxidischem O, P, As, Si, Sn, B, Ge, Te, Se, zu Beispielen gehören Kohlenwasserstoffgruppen, wie Methyl, Ethyl, Butyl, Dodecyl, Tetracosanyl, Benzyl, Allyl, Benzyliden, Ethenyl und Ethinyl; Kohlenwasserstoffoxygruppen, wie Methoxy, Butoxy und Phenoxy; Kohlenwasserstoffmercaptogruppen, wie Methylmercapto und Phenylmercapto; Kohlenwasserstoffoxycarbonylgruppen, wie Oxycarbonyl und Phenoxy-carbonyl; Kohlenwasserstoffcarbonyloxygruppen wie Acetoxy

und Cyclohexancarbonyloxy; Kohlenwasserstoffcarbonamidgruppen, wie Acetamido und Benzamido; Azo; Boryl; Halogengruppen wie Chlor, Brom, Iod und Fluor; Hydroxy; Oxy; Diphenylarsin; Diphenylstibin; Trimethylgerman; Trimethylsiloxo und aromatische Gruppen, wie Cyclopentadienyl, Phenyl, Toly, Naphthyl und Indenyl. Es ist bei den Sulfoniumsalzen möglich, dass der Substituent weiter mit einem Dialkyl- oder Diarylsulfoniumkation substituiert ist, ein Beispiel hierfür wäre 1,4-Phenylbis(diphenylsulfonium);

(2) organometallische Komplexkationen, die im Wesentlichen frei von Metallhydrid- oder Metallalkylfunktionalität sind, ausgewählt aus jenen, die in US-A-4,985,340 beschrieben sind, und mit der Formel:



worin:

M für ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt und Ni steht, vorzugsweise Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd und Ni; und am meisten bevorzugt Mn und Fe; L^1 für 1 oder 2 cyclische, mehrfach ungesättigte Ligand(en) steht, der der gleiche oder ein anderer Ligand ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem und unsubstituiertem Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl, Cycloheptatrienyl, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Verbindungen ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Arenverbindungen mit 2 bis 4 kondensierten Ringen und Polymereinheiten, z. B. einer Phenylgruppe von Polystyrol, Poly(styrol-co-butadien), Poly(styrol-co-methylmethacrylat), Poly(α -methylstyrol) und dergleichen; einer Cyclopentadienylgruppe von Poly(vinylcyclopentadien); einer Pyridingruppe von Poly(vinylpyridin) und dergleichen sein kann, wobei sie jeweils 3 bis 8 Elektronen zu der Valenzschale von M beitragen können;

L^2 für keinen oder 1 oder 3 nicht-anionische Liganden steht, die eine gerade Anzahl von Elektronen beitragen, die der gleiche oder unterschiedliche Liganden ausgewählt aus der Gruppe von Kohlenmonoxid, Ketonen, Olefinen, Ethern, Nitrosonium, Phosphinen, Phosphiten und verwandten Derivaten von Arsen und Antimon, Organonitrilen, Aminen, Alkinen, Isonitrilen, Distickstoff sein können, mit der Maßgabe, dass die gesamte zu M beigetragene elektronische Ladung zu einer netto positiven Restladung des Komplexes von q führt;

q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, die Restladung des Komplexkations, und jede kationische Ladung muss durch die entsprechende Anzahl von Anionen, X^- , ausgeglichen werden, wobei X^- aus der Klasse der inhibierenden oder beschleunigenden Anionen ausgewählt ist, bestimmt nach dem Anionenklassifizierungsverfahren.

[0039] Bevorzugte photochemisch aktive Kationen beinhalten substituiertes und unsubstituiertes (Cyclopentadienyl)-Fe(aren)⁺, substituiertes und unsubstituiertes Aryliodonium und substituiertes und unsubstituiertes Arylsulfonium sowie Mischungen davon. Brauchbare erfindungsgemäße Härtungskomponenten umfassen:

Photohärtungsmittel A, umfassend:

ein beschleunigendes, photochemisch aktives Salz, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion (ein Anion, das gemäß dem nachfolgend beschriebenen Anionenklassifizierungstestverfahren als beschleunigend klassifiziert worden ist). Beispiele sind Diaryliodonium-, Triarylsulfonium- und kationische organometallische Salze von AsF_6^- , SbF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $C(SO_2CF_3)_3^-$ (auch als "Methid" bezeichnet), $HC(SO_2CF_3)_2^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, Tetra(pentafluorphenyl)borat, Tetra(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat, jedoch nicht darauf begrenzt, und

ein inhibierendes, nicht photochemisch aktives Salz, das ein nicht photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion umfasst (ein Anion, das gemäß dem nachfolgend beschriebenen Anionenklassifizierungstestverfahren als inhibierend klassifiziert worden ist). Beispiele sind Tetraalkylammonium-, -phosphonium-, Pyridinium-, Benzothiazolium-, Benzooxazolium-, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{+2} (d. h. Kationen der Gruppen IA und IIA des Periodensystems (CAS-Version)-Salze von BF_4^- , PF_6^- , p-Toluolsulfonat und Tetraphenylborat, jedoch nicht auf diese begrenzt; oder

Photohärtungsmittel B, umfassend:

ein inhibierendes, photochemisch aktives Salz, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion (ein Anion, das gemäß dem nachfolgend beschriebenen Anionenklassifizierungstestverfahren als inhibierend klassifiziert worden ist). Beispiele sind Diaryliodonium-, Triarylsulfonium- und organometallische Salze von BF_4^- , PF_6^- , p-Toluolsulfonat, substituiertem und unsubstituiertem Tetraphenylborat, jedoch nicht auf diese begrenzt, und ein beschleunigendes, nicht photochemisch aktives Salz, das ein nicht photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion umfasst (ein Anion, das gemäß dem Anionenklassifizierungstestverfahren als beschleunigend klassifiziert worden ist). Zu Beispielen gehören Tetraalkylammonium-, -phos-

phonium-, Pyridinium-, Benzothiazolium-, Benzooxazolium-, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{+2} , (d. h. Kationen der Gruppen IA und IIA des Periodensystems (CAS-Version))-Salze von AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, Tetra(pentafluorphenyl)borat und Tetra(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat, jedoch nicht auf diese begrenzt.

[0040] Die verwendete Menge des photochemisch aktiven Salzes kann über einen weiten Bereich variieren, von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% der gesamten Harzmenge. Das verwendete, nicht photochemisch aktive Salz kann auch über einen Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% der gesamten Harzmenge variieren. Es muss besonders auf die Menge des nicht photochemisch aktiven Salzes eines inhibierenden Anions geachtet werden, die dem photochemisch aktiven Salz eines beschleunigenden Anions zugefügt wird. Die Zugabe von zu viel nicht photochemisch aktivem Salz eines inhibierenden Anions zu der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzung kann zu reduzierten Härtungsniveaus führen, wodurch gehärtete Materialien mit schlechter Leistung produziert werden (niedrigerer T_g und herabgesetzter Wärmebeständigkeit).

[0041] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen können Lösungsmittel verwendet werden, um die Auflösung des photochemisch aktiven und nicht photochemisch aktiven Salzes in dem kationisch ansprechbaren Material zu unterstützen, um die photohärtbaren Zusammensetzungen herzustellen. Zu repräsentativen Lösungsmitteln gehören Aceton, Methylethylketon, Cyclopentanon, Methylcellosolveacetat, Methylenchlorid, γ -Butyrolacton, Propylencarbonat und Methylsulfolan.

[0042] Es ist möglich, die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen ohne Verwendung von Lösungsmitteln herzustellen. Es ist allgemein bevorzugt, kein Lösungsmittel zu verwenden, weil sie allgemein unreaktiv sind und einen ungehärteten Rückstand der fertigen Zusammensetzung bilden können. Weil die erfindungsgemäßen photochemisch aktiven Salze inaktiv sind, bis sie Licht ausgesetzt werden, ist es möglich, Wärme zum Auflösen und Mischen der Komponenten der härtbaren Zusammensetzung zu verwenden, ohne dass auf die Verwendung von Lösungsmitteln zurückgegriffen werden muss. Es ist bevorzugt, Temperaturen zwischen 50 und 200°C, insbesondere zwischen 80 und 150°C, am meisten bevorzugt Temperaturen zwischen 80 und 120°C zu verwenden. Es ist ratsam, die obere Temperatur des Mischens sicher unter der thermischen Aktivierungstemperatur des photochemisch aktiven Salzes und nicht photochemisch aktiven Salzes zu halten. Die Verwendung von niedrigeren Temperaturen ermöglicht einen Kompromiss aus raschem Mischen und Verhindern von unerwünschter Gelierung der härtbaren Zusammensetzung. Die Zusammensetzungen können während des Erwärmens durch einfache Bewegung mit einem mechanischen Rührer oder anderem Mittel gemischt werden. Die Komponenten können in beliebiger Reihenfolge gemischt werden, es ist jedoch bevorzugt, zuerst die flüssigen Komponenten der Zusammensetzung zuzugeben, danach die festen Materialien zuzugeben. Diese Reihenfolge unterstützt besseres Mischen der Zusammensetzung.

[0043] Da die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen strahlungsempfindlich sind, kann jede Strahlungsquelle, die aktive Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums emittiert (z. B. etwa 200 bis 800 nm) verwendet werden. Zu geeigneten Strahlungsquellen gehören Quecksilberdampfentladungslampen, Kohle-Lichtbögen, Wolframlampen, Xenonlampen, Sonnenlicht, Laser, LEDs, usw. Die erforderliche Belichtungsmenge, um Polymerisation zu bewirken, hängt von solchen Faktoren wie der Identität und Konzentration des photochemisch aktiven Salzes, dem speziellen kationisch ansprechbaren Monomer, der Dicke des belichteten Materials, dem Substrattyp, der Intensität der Strahlungsquelle und der Wärmemenge ab, die mit der Strahlung verbunden ist.

[0044] Es liegt innerhalb des Schutzzumfangs dieser Erfindung, zweistufige Polymerisation (Härtung) einzusetzen, indem zuerst das Härtungsmittel aktiviert wird, indem die härtbaren Zusammensetzungen bestrahlt werden, und anschließend die so erhaltenen aktivierten Vorläufer thermisch gehärtet werden, wobei die Bestrahlungstemperatur unter der Temperatur liegt, die für das nachfolgende Wärmehärten verwendet wird. Die aktivierten Vorläufer können normalerweise bei Temperaturen gehärtet werden, die deutlich unter jenen liegen, die für das direkte Wärmehärten erforderlich sind, wobei in einigen Fällen der Bereich von 50° bis 150°C vorteilhaft ist. Dieses zweistufige Härten ermöglicht auch die Steuerung der Polymerisation in einer besonders einfachen und vorteilhaften Weise. Mittel, um der erfindungsgemäßen photoaktivierten Zusammensetzung Wärme zuzuführen, umfassen konventionelle Öfen, Induktionsheizen, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung und Eintauchen in Flüssigkeitsbäder, jedoch nicht auf diese begrenzt.

[0045] Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, Pigmente, Schleifkörner, Stabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, Fließmittel, Körperaufbaumittel, Flachlegemittel, Farbstoffe, inerte Füllstoffe, Bindemittel, Treibmittel, Fungizide, Bakteriozide, oberflächenaktive Mittel, Plastifizierungsmittel und andere Additive, die Fachleuten be-

kannt sind, können den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zugefügt werden. Diese können in einer zu ihrem vorgesehenen Zweck wirksamen Menge zugefügt werden.

[0046] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können, vorzugsweise als Flüssigkeit, auf ein Substrat wie Stahl, Aluminium, Kupfer, Cadmium, Zink, Keramik, Glas, Papier, Holz oder verschiedene Kunststofffolien, wie Polyethylenterephthalat, Weich-Poly(vinylchlorid), Poly(propylen), Poly(ethylen) und dergleichen aufgebracht und bestrahlt werden. Durch Polymerisieren eines Teils der Beschichtung, wie durch Bestrahlung durch eine Maske, können jene Bereiche, die nicht belichtet worden sind, mit einem Lösungsmittel gewaschen werden, um die unpolymersierten Teile zu entfernen, während die photopolymerisierten unlöslichen Teile an Ort und Stelle verbleiben. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können somit zur Herstellung von Gegenständen verwendet werden, die im grafischen Bereich brauchbar sind, wie Druckplatten und gedruckten Schaltungen. Verfahren zur Herstellung von Druckplatten und gedruckten Schaltkreisen durch das Photopolymerisieren von Zusammensetzungen sind in der Technik wohl bekannt (siehe beispielsweise GB-A-1,495,746).

[0047] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind brauchbar für Beschichtungen, Schäume, geformte Gegenstände, Klebstoffe, gefüllte oder verstärkte Komposits, Schleifmittel, Dichtungs- und Siegelungskompounds, Gieß- und Formungskompounds, Verguss- und Verkapselungskompounds, Imprägnier- und Beschichtungskompounds und andere Anwendungen, die Fachleuten bekannt sind.

[0048] Die einzigartigen erfindungsgemäßen Härtungsmittel liefern Polymere, die brauchbar sind, wenn schwachfarbige Beschichtungen, Klebstoffe, Verkapselungsmittel und Dichtungsmittel gewünscht sind, insbesondere in optischen und elektronischen Anwendungen. Farblose Hartbeschichtungen können für jede Fläche hergestellt werden, bei der schönes Aussehen wichtig ist, wie beispielsweise für Böden, Tische, elektronische Anzeigen, Holzflächen, kratzfeste Flächen bei Haushaltsgeräten, Automobilen oder Booten, als Steckverbindungen für faseroptische Zemente. Farblose Klebstoffe oder Beschichtungen können für Hochtemperatur-Hochleistungsgeräte in der Raumfahrt, in Automobilen, Elektronikteilen (Fernsehern, usw.) hergestellt werden.

[0049] Andere Gegenstände und Vorteile dieser Erfindung werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht, die in diesen Beispielen genannten speziellen Materialien und ihre Mengen sowie andere Bedingungen und Details sollten jedoch nicht als diese Erfindung unangemessen einschränkend angesehen werden.

BEISPIELE

[0050] Alle Mischungen sind in Gewichtsteilen angegeben, wenn nicht anders angegeben.

Materialien:

CD-1010 Triarylsulfonium-SbF₆⁻-Salz von Sartomer Company, Exton, PA, USA, ungefähr ein 50 % Salz in Propylencarbonat.

CD-1011 Triarylsulfonium-PF₆⁻-Salz von Sartomer, ungefähr ein 50 % Salz in Propylencarbonat.

UVI-6974 Triarylsulfonium-SbF₆⁻-Salz von Dow, Midland, MI, USA, ungefähr ein 50 % Salz in Propylencarbonat.

UVI-6990 Triarylsulfonium-PF₆⁻-Salz von Dow, Midland, MI, USA, ungefähr ein 50 % Salz in Propylencarbonat.

ERL-4221 cycloaliphatisches Epoxid von Union Carbide (jetzt Dow, Midland, MI, USA).

ERL-4221E basisch gewaschenes cycloaliphatisches Epoxid von Union Carbide (jetzt Dow, Midland, MI, USA).

ERL-4221D basisch gewaschenes und destilliertes cycloaliphatisches Epoxid von Union Carbide (jetzt Dow).

UVR-6110 cycloaliphatisches Epoxid von Union Carbide (jetzt Dow).

Epon 828 Glycidyletherepoxid von Shell (Resolution Performance Products, Houston, TX, USA).

Tone 0201 Caprolacton-kettenverlängertes Diol von Union Carbide (jetzt Dow).

Polypropylenglykol 425 (PPG 425) Diol von Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, USA.

Synfac™ 8017 Diol auf Bisphenol A-Basis von Milliken Chemical, Spartanburg, SC, USA.

PolyTHF250 Diol von BASF Corp, Parsippany, NJ, USA.

MPDIOL™ kurzkettiges Diol von ARCO Chemical Co, Newtown Square, PA, USA.

Tetrabutylammonium-PF₆⁻ von Southwestern Analytical Chemicals, Austin, TX, USA.

Tetrabutylammonium-BF₄⁻ von Southwestern Analytical Chemicals, Austin, TX, USA.

Tetrabutylammonium-p-toluolsulfonat von Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, USA.

Tetrabutylammoniumtetraphenylborat, Aldrich Chemical, Milwaukee WI, USA.

Lithiumtriflat, $\text{Li-CF}_3\text{SO}_3$, FC-122, 3M Company, St. Paul, MN, USA.

Allgemeine Herstellung von härtbaren Zusammensetzungen

[0051] Proben wurden hergestellt, indem das photochemisch aktive Salz, nicht photochemisch aktive Salz (falls verwendet), Epoxid und Polyol (falls verwendet) in braunen Flaschen gemischt und auf 80 bis 100°C erwärmt wurden, bis die Zusammensetzungen gründlich gemischt waren. Es waren höhere Temperaturen und längere Zeiten erforderlich, um Zusammensetzungen vollständig zu lösen, die einige der Additive enthielten. Die Zusammensetzungen wurden vor Gebrauch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Mischen der Lösungen wurde unter gewöhnlicher Laborbeleuchtung durchgeführt. Alle Verhältnisse beziehen sich auf das Gewicht.

Dosis/Energie-Messungen:

[0052] Die Messungen der Lichtintensität und Dosis erfolgten entweder mit einem UVIMAP™ oder einem UV Power Puck™ Radiometer von EIT, Sterling, VA, USA. Die Dosis wird allgemein als UVA-Bereich angegeben und in entweder J (Joule) oder mj (Millijoule) angegeben. Leistung (Intensität) wird allgemein für den UVA-Bereich angegeben und in entweder W (Watt) oder mw (Milliwatt) angegeben.

Herstellung von gehärtetem Material:

[0053] Gehärtete Proben wurden mit den folgenden Stufen hergestellt: 1) Auf eine Aluminiumplatte von ungefähr 23 cm × 46 cm × 0,64 cm wurde ein ungefähr 15 cm × 25 cm Stück aus 51 µm dickem 3M Silikontrennliner angeordnet, 2) oben auf dem Trennliner wurde eine 356 µm dicke Silikonkautschukform angeordnet. Die Form zur Herstellung von DMA-Proben wurde hergestellt, indem ein etwa 20 cm langes × 5-7,5 cm breites Stück genommen und ein Streifen aus der Kautschukform mit einem 0,64 cm breiten Schneidwerkzeug geschnitten wurde, wobei die Form zur Herstellung von mehreren Proben mit kleinem Durchmesser vorbereitet wurde, indem ein 30,5 cm langer × 5-7,5 cm breiter Streifen genommen und eine 0,64 cm Lochstanze verwendet wurde, um die erforderliche Zahl von Probenhohlräumen herzustellen, 3) danach wurde die Form mit den härtbaren Zusammensetzungen gefüllt, wobei darauf geachtet wurde, Bläschen zu vermeiden, 4) danach wurde ein zweites Stück aus ungefähr 15 cm × 25 cm × 51 µm dickem 3M Silikontrennliner oben auf der gefüllten Form angeordnet und 5) es wurde schließlich eine Kautschukwalze verwendet, um die Probe zu glätten und gleichförmiger zu machen.

[0054] Ein Förderriemen/600 W Lampensystem von Fusion UV Systems Inc, Gaithersburg, MD, USA, wurde verwendet, um die Proben mit einem spezifiziertes Niveau der WA-Dosis zu versehen. In allen hier beschriebenen Fällen wurde eine 600 W Fusion D Glühbirne verwendet. Die Riemengeschwindigkeit wurde allgemein so eingestellt, dass die Probe 1 Joule/cm² pro WA-Durchlauf erhielt, gemessen durch den 51 µm dicken 3M Silikontrennliner (ungefähr 3-3,4 W/cm² Intensität) mit einer EIT UVIMAPP. Bei dem hier verwendeten System war dies allgemein 0,61 m/Minute. Die Proben wurden die gewünschten Male unter der Lampe durchgeführt, um die spezifische gewünschte Dosis zu erreichen. Mitunter wurde eine Glasplatte (10 cm × 30,5 cm × 0,64 cm Pyrex) auf der Probe angeordnet, nachdem sie ihre gesamte UV-Dosis erhalten hatte.

[0055] Nach Einwirkung der gewünschten UVA-Dosis wurde eine 10 cm × 30,5 cm × 0,64 cm Pyrex-Glasplatte auf der Probe angeordnet (wenn dies nicht bereits geschehen war), und die Proben wurden in einem Ofen 15 Minuten bei jeder Temperatur, 50, 75, 100, 120 und 140°C, nachgehärtet. Nach der vorgeschriebenen Nachhärtung wurden die Proben aus dem Ofen entfernt und Raumtemperatur erreichen lassen, bevor irgendwelche Messungen vorgenommen wurden.

Photo-Differentialscanningkalorimetrie (pDSC)/thermische Differentialscanningkalorimetrie (tDSC)-Messungen:

[0056] Diese Messungen ermöglichen das Bestimmen der relativen Geschwindigkeit (aus der Zeit zum Erreichen des Peak-Maximums), der Effizienz/des Härungsgrads (aus der während der Polymerisation freigesetzten Energie) und der Temperatur, die für jegliches Nachhärten erforderlich ist (aus dem Peak-Maximum im DSC nach pDSC). pDSC/tDSC-Messungen erfolgten unter Verwendung eines Modell 920 Photokalorimeters von Dupont. Es wurden offene Flüssigkeitsprobenpfannen von Rheometric Scientific, Piscataway, NJ, USA, für den Lichteinwirkungsteil des Tests verwendet. Die Probengröße betrug 6-8 mg.

[0057] Die Proben wurden unter Verwendung einer 200 W Hg-Glühlampe, die 60-62 mw UVA an die Probe

abgab, gemessen mit einem EIT Power Puck, mit einer spezifischen Belichtungszeit bei 30°C bestrahlt. Nach der Lichteinwirkungsstufe wurden die Proben verschlossen und ein thermischer DSC-Scan mit 10°C/Min von Raumtemperatur bis 300°C durchgeführt. Die resultierenden pDSC- und tDSC-Kurven wurden mit Software analysiert, die mit dem Instrument mitgeliefert wurde. Hinsichtlich einer allgemeinen Beschreibung der pDSC-Technik siehe Research & Development, November, 1987, Seiten 86-90.

Bestimmung der T_g durch Dynamisch-mechanische Analyse(DMA)-Messungen:

[0058] Alle nachfolgend angegebenen T_g -Werte wurden, wenn nicht anders angegeben, durch dynamisch-mechanische Analyse (DMA) gemessen. Die Messungen erfolgten mit einer Probe von ungefähr 10 mm × 0,5 mm Größe. Es wurde eine DMA-Anlage, die im Zugmodus arbeitete, von Sieko Instruments, Torrance, CA, USA, verwendet, um die Messung durchzuführen. Der Test wurde durchgeführt, indem zuerst die Probe auf ungefähr -60°C gekühlt wurde und danach die Temperatur mit 2°C/Minute auf 300°C hochgefahren wurde. Die verwendete Oszillationsfrequenz betrug 1 Hz. Die resultierende DMA-Kurve wurde mit Software analysiert, die mit dem Instrument mitgeliefert worden war. Die T_g wurde durch das Maximum im tan δ -Peak bestimmt. Wenn in einer Tabelle zwei T_g -Werte aufgeführt sind, zeigt dies, dass im DMA zwei separate tan δ -Peaks vorliegen. Wenn eine Schulter an dem Haupttan- δ -Peak vorhanden war, wird dies durch die Bezeichnung (sh) in der Tabelle gezeigt.

Modulierte DSC-(MDSC)-Messungen:

[0059] Die T_g wurde, wo angegeben, durch modulierte Differentialscanningkalorimetrie (MDSC) gemessen. Die nach diesem Verfahren bestimmte T_g lag allgemein unter derjenigen, die durch DMA bestimmt wurde. Diese Messungen erfolgten mit Proben aus gehärtetem Material, die aus einer größeren Probe gestanzt/geschnitten worden waren und eine Größe von allgemein 8-12 mg Größe hatten. Die Messungen erfolgten auf einer MDSC-Anlage von TA Instrument Co., New Castle, DE, USA. Probenmessungen wurden durch Scannen von -50 bis 300°C mit 3°C/Minute Hochfahrsgeschwindigkeit und einer Modulation mit einer Amplitude von +/- 0,60°C/Minute sowie einer Frequenz von 100 s durchgeführt. Die resultierende MDSC-Kurve wurde mit Software analysiert, die mit dem Instrument mitgeliefert worden war.

Gewichtsverlust, gemessen durch thermogravimetrische Analyse (TGA)

[0060] Die Wärmestabilität des Materials wurde durch Messen des Gewichtsverlusts als Funktion der Temperatur (TGA) bestimmt. TGA-Messungen erfolgten mit Proben aus gehärtetem Material, die aus einer größeren Probe gestanzt/geschnitten worden waren und eine Größe von allgemein 5-10 mg Größe hatten. Die Messungen erfolgten auf einer TGA-Anlage von TA Instruments Co. Die Messungen erfolgten unter einer Stickstoffatmosphäre, und die Proben wurden mit 10°C/Minuten auf 350°C erwärmt. Die resultierende TGA-Kurve wurde mit Software analysiert, die mit dem Instrument mitgeliefert worden war. Angegeben wurde der prozentuale Gewichtsverlust bei 275°C.

Infrarot-(IR)-Messungen:

[0061] Der Prozentsatz des in einer Probe vorhandenen ungehärteten Materials wurde mit IR-Spektroskopie bestimmt. Es wurde ein Nexus 625 FTIR von Nicolet, Madison, WI, USA, verwendet, um die IR-Messungen durchzuführen. Aus einem gehärteten Material von etwa 0,3 bis 0,5 mm Dicke wurden Proben geschnitten und mit einer geeignet bemessenen Halterung (Probendurchmesser ungefähr 5-7 mm) in dem IR-Gerät angeordnet. Ungehärtete Harze wurden durch Verwendung einer Sandwich-Konstruktion mit ungefähr der gleichen Dicke wie bei den gehärteten Materialien untersucht. Es wurde ein Ring, der aus dem selben Silikonkautschuk geschnitten war, das zur Herstellung der Proben verwendet worden war, als Distanzstück zwischen zwei Salzplatten verwendet. Die resultierenden IR-Kurven wurden mit Software analysiert, die mit dem Instrument mitgeliefert worden war. Überlagerungen der verschiedenen Spektren wurden mit GRAMS™ Software von Galactic Industries Corp., Salem, NH, USA, erzeugt, wodurch der leichte Vergleich von Proben und die rasche Bestimmung des relativen Härtegrads erleichtert wurden.

Farbbestimmung:

[0062] Proben wurden durch einfache visuelle Inspektion der gehärteten Probe gegen einen weißen Hintergrund (beispielsweise ein weißes Papierblatt) als Restfarbe aufweisend oder nicht klassifiziert.

Herstellung von löslichen Salzen:

[0063] Wenn das gewünschte, nicht photochemisch aktive Salz nicht im Handel in einer zweckmäßigen Form zur Verfügung stand (beispielsweise ein besser in organischem Material lösliches Tetrabutylammoniumsalz), wurde es nach allgemein bekannten Synthesetechniken hergestellt. Ein Tetrabutylammoniumbromidsalz kann beispielsweise verwendet werden, um über ein einfaches Metatheseverfahren verschiedene Salze herzustellen. Zur Herstellung des SbF_6^- -Salzes wurden beispielsweise 50 g Tetrabutylammoniumbromid (Aldrich Chemical Company) mit 43,8 g Natriumhexafluorantimonat (Ozark-Mahoning, Tulsa, OK, USA) in 250 ml Methylenchlorid kombiniert und insgesamt 7 Stunden unter Rückfluss gehalten. Dieses Verfahren wurde wegen des bekannten Hydrolyseverhaltens von SbF_6^- in neutralen oder basischen wässrigen Lösungen verwendet. Nachdem die Lösung abkühlen gelassen worden war, wurde sie filtriert und der restliche Feststoff mit weiteren 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridlösung wurde zwei Mal mit Wasser gewaschen, danach getrocknet, indem sie über Drierite™ (W. A. Hammond Drierite Company LTD, Xena, OH, USA) geleitet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der erhaltene weiße Feststoff wurde über Nacht bei 100°C in einem Vakuumofen getrocknet. Das Produkt wurde mit IR und NMR charakterisiert. Die Resultate waren in Übereinstimmung mit der Bildung des gewünschten Tetrabutylammonium- SbF_6^- -Salzes.

[0064] Tetrabutylammoniummethid ($\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$) wurde hergestellt, indem eine Metathesereaktion mit der Methidsäure, $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, und einer Quelle des Tetrabutylammoniumkations (TBA^+), $\text{TBA}\cdot\text{HSO}_4$ (Aldrich Chemical Company) durchgeführt wurde. Hinsichtlich der Herstellung der Methidsäure siehe Inorganic Chemistry, 1988, 27, 2135-2137. In ein 2 Liter Becherglas wurden 100 g der Methidsäure (Formelgewicht 412 g, ungefähr 20-25 % Säure in einer wässrigen Lösung), etwa 300 ml destilliertes Wasser und ein Rührstäbchen gegeben. In einem separaten Becherglas wurden 20,4 g $\text{TBA}\cdot\text{HSO}_4$ (Formelgewicht 339,54 g) in etwa 100 ml destilliertem Wasser gelöst und danach langsam zu der Methidsäurelösung gegeben. Als die beiden Lösungen gemischt wurden, bildete sich ein weißer Niederschlag. Als sich mehr Niederschlag bildete, wurde das Rühren zum besseren Mischen von einem Rührer mit Luftantrieb übernommen. Die Lösung wurde aufgrund der Anwesenheit der Säure mit Natriumbicarbonat neutralisiert, bis die Lösung leicht basisch war, wenn sie mit pH-Papier getestet wurde. Der weiße Feststoff wurde mit einem Glasfrittentrichter und einer Saugfilterflasche abfiltriert. Das Produkt wurde zwei Mal mit etwa 100 ml destilliertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde auf dem Filter trocknen gelassen, danach wurde es in eine Glasrockenschale überführt. Das Produkt wurde danach in einen auf 80°C eingestellten Vakuumofen getan und über Nacht abgepumpt, um das Wasser auszutreiben.

[0065] Das Produkt schmolz bei der Ofentemperatur von 80-90°C unter Bildung einer viskosen Flüssigkeit. Das Produkt erstarrte wieder, wenn es etwa eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde. Es wurden 38-40 g Rohmaterial produziert. Das Produkt wurde in etwa 250 ml Aceton gelöst und wegen der darin vorhandenen festen Feinteilchen durch einen kleinen Feinfilter filtriert. Das Lösungsmittelvolumen wurde unter vermindertem Druck reduziert und Isopropanol zugefügt. Sequentielle Reduktion des Lösungsmittelvolumens und Zugabe von Aliquoten von Isopropanol führte zu feinen weißen Kristallen. Das weiße kristalline Produkt wurde mit einem Glasfrittentrichter und einer Saugfilterflasche abfiltriert, zwei Mal mit Isopropanol und zwei Mal mit Petrolether gewaschen. Das Produkt wurde auf dem Filter trocknen gelassen. Dieses Verfahren erzeugte 31,5 g eines feinen, weißen, kristallinen Feststoffs. Das Produkt wurde über Nacht in einem auf Raumtemperatur eingestellten Vakuumofen angeordnet, um jegliches restliche Lösungsmittel zu entfernen. Die Analyse des Produkts mit NMR und IR war in Übereinstimmung mit dem gewünschten Produkt, Tetrabutylammoniummethid.

[0066] Andere Salze lassen sich durch geringfügige Variationen in den genannten Verfahren herstellen. Beispielsweise kann das Tetrabutylammoniumsalz durch andere Tetraalkylammonium-, -phosphonium-, Pyridinium-, usw. kationische Salze ersetzt werden. Die Methidsäure oder das Natriumhexafluorantimonat kann durch andere Anionenquellen ersetzt werden, beispielsweise HBF_4 , Ammoniumhexafluorophosphat, usw. Alle dieser Syntheseverfahren sind Fachleuten auf dem Sektor der Salzherstellung bekannt.

Anionenklassifizierungstestverfahren:

[0067] Es ist allgemein gefunden worden, dass eine Quelle für "beschleunigende" Anionen (Anionen, die die Härtung nicht inhibieren) aus einer nicht photochemisch aktiven Quelle, wenn sie schlecht härtenden, photochemisch aktiven Zusammensetzungen zugegeben wird, den Härtungsgrad der gehärteten Zusammensetzung erhöht und dadurch die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung verbessert, wie Härtungsgrad, T_g , Wärmestabilität, usw. Es ist wichtig, dass das nicht photochemisch aktive Salz selbst kein aktiver thermischer Katalysator für die Initiierung der kationischen Polymerisation ist, oder die Vorteile einer

auslösbaeren (lichtaktivierten) härbaeren Zusammensetzungen werden zunichte gemacht. Ein Säuresalz eines Anions, das nicht photochemisch aktiv ist, jedoch die Härtung eines kationischen Systems bei mäßigen Temperaturen (Raumtemperatur bis 50°C) induziert, wäre beispielsweise möglicherweise erfindungsgemäß nicht brauchbar, da es zu einer schlechten Lagerbeständigkeit der Zusammensetzung führen würde. Es ist bevorzugt, dass das nicht photochemisch aktive Salz selbst Härtung oberhalb von 50°C, insbesondere oberhalb von 100°C und am meisten bevorzugt oberhalb von 150°C induziert.

[0068] Es ist auch gefunden worden, dass eine Quelle für "inhibierende" Anionen (Anionen, die die Härtung inhibieren) aus einer nicht photochemisch aktiven Quelle, wenn sie gut härtenden, photochemisch aktiven Zusammensetzungen zugesetzt werden, den Härtungsgrad beibehält und die physikalischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung verbessert, wie Farbe, Wärmestabilität, usw.

[0069] Nachfolgend wird ein Verfahren zum Differenzieren der "beschleunigenden" Anionen von den "inhibierenden" Anionen beschrieben.

[0070] Wenn das gewünschte photochemisch aktive Salz eines Triarylsulfoniumsalzes nicht im Handel erhältlich war, wurde es nach allgemein bekannten Synthesetechniken hergestellt. Eine Triarylsulfoniumchloridsalzlösung (es ist in der Technik bekannt, dass dies eine Mischung von Salzen und keine Einzelverbindung ist) von Aceto Corp., Lake Success, NY, USA, wurde verwendet, um durch ein einfaches Metatheseverfahren verschiedene Salze herzustellen. Zur Herstellung des BF_4^- -Salzes wurde beispielsweise eine Lösung von Triarylsulfoniumchlorid (üblicherweise als 50 % Lösung in Wasser erhalten) mit der geeigneten Menge an HBF_4 (üblicherweise als wässrige Lösung erhalten, beispielsweise als 48 % wässrige Lösung von Aldrich Chemical) gemischt. Nach dem Mischen schied sich das Triarylsulfonium- BF_4^- ab. Das Produkt wurde in Methylenchlorid extrahiert, mit einer wässrigen Natriumbicarbonatlösung gewaschen, um jegliche restliche Säure zu entfernen, mit einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid gewaschen, über Calciumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde entfernt, um das gewünschte Salz zu ergeben. Die Quelle des gewünschten Anions kann von einem anderen Salz kommen, wie Ammonium- PF_6^- . Auf diese Weise wurden geeignete photochemisch aktive Salze für das Testverfahren hergestellt.

[0071] Der Anionenklassifizierungstest wurde danach durchgeführt, um den Anionenanteil des Triarylsulfoniumsalzes als "inhibierendes" Anion oder "beschleunigendes" Anion zu klassifizieren. In diesem Test wurde eine Harzmischung aus einem Epoxid und Polyol, 20 % Tone 0201/80 % ERL-4221 (Tone 0201 und ERL-4221 sind Produkte von DOW Chemical Company, Midland, MI, USA) verwendet. Die Zusammensetzungen wurden in braunen 30 ml-Flaschen hergestellt, um bei der Handhabung der erwärmten Zusammensetzungen unerwünschte Lichteinwirkung fernzuhalten. Das Auswiegen der Materialien wurde unter Laborbeleuchtung durchgeführt. Die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Mengen der Salze wurden allgemein im Verhältnis von 1 Teil photoaktives Salz/100 Teile Harzmischung zu 20 g dieser Vorratslösung gegeben. Die Zusammensetzungen wurden in einem Ofen auf 100°C erwärmt, bis die Auflösung des Salzes abgeschlossen war, allgemein in weniger als 30 Minuten. Die Lösungen wurden abkühlen gelassen, bevor der Test fortgesetzt wurde. Bei den Testproben I und II wurden die Zusammensetzungen hergestellt, indem 0,4 g von entweder UVI-6974 oder UVI-6990 abgewogen wurde, 4 g Tone 0201 und 16 g ERL-4221 zugegeben wurden. Diese Proben wurden in einem Ofen auf 80°C erwärmt, bis das Mischen abgeschlossen war. Die Proben wurden vor der Durchführung des Tests auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

[0072] Wegen der kurzen Einwirkung der Laborbeleuchtung wurde die Herstellung der pDSC-Probe unter Raumbelichtung durchgeführt. Es wurden hermetische DSC-Flüssigprobenpfannen von Rheometric Scientific, Piscataway, NJ, USA, verwendet, und die Probengröße lag im Bereich von 6 bis 8 mg. Für den pDSC/tDSC-Test wurde eine Dupont 912 DSC Doppelprobenanlage verwendet, die mit einem 930 PhotoDSC Zusatzgerät ausgestattet war. Dieses Instrument hatte eine 200 W Hg-Glühlampe als Lichtquelle mit einer regelbaren Blende, die etwa 60 mw/cm² UVA abgab, gemessen mit einem EIT UV Power Puck. Der Test umfasste: 1) Anordnen der Probe in der Probenzelle des Photo-DSC, 2) Einwirken eines Belichtungszyklus von 2 Minuten geschlossene Blende, 5 Minuten geöffnete Blende (die Probe war während dieses Zeitraums Licht ausgesetzt), anschließend 2 Minuten geschlossene Blende auf die auf 30°C gehaltene Probe, 3) Entfernen der Probe und Versiegeln derselben, 4) Durchführen eines Standard-DSC-Scans von 10°C/Minute auf 300°C. Die Exothermenenergie in J/g wurde durch Integrieren der Exotherme aus dem Lichteinwirkungsabschnitt des Tests und Kombinieren derselben mit der Exothermenenergie aus dem thermischen DSC-Scan berechnet. Bei dem thermischen DSC-Scan wurde nur die Energie unter 250°C integriert. In dem Lichteinwirkungsabschnitt des Tests war es wichtig, den Abschnitt der Exotherme zu berücksichtigen, der lediglich auf das Erwärmen der Probe durch die Lampe zurückzuführen war und keine Härtungsenergie war. Mit der Software in den Dupont-Systemen konnte die Berechnung leicht durchgeführt werden.

[0073] "Beschleunigende" und "inhibierende" Anionen können leicht durch Betrachtung der gesamten DSC-Exothermenenergie der Triarylsulfoniumsalze dieser Anionen identifiziert werden. Jegliches Triarylsulfoniumsalz mit einer gesamten DSC-Exothermenenergie von weniger als oder gleich 300 J/g (vorzugsweise 0 bis 300 J/g) ermöglichte die Klassifizierung des Anions dieses Salzes als "inhibierendes" Anion, während jegliches Triarylsulfoniumsalz mit einer gesamten DSC-Exothermenenergie größer als 300 J/g (vorzugsweise größer als 300 bis etwa 750 J/g) die Klassifizierung des Anions jenes Salzes als "beschleunigendes" Anion ermöglichte. Die Anionenklassifizierungsergebnisse dieser Testverfahren sind in der Testverfahrenstabelle 1 gezeigt.

[0074] Obwohl der Anionenklassifizierungstest bei Triarylsulfoniumsalzen beschleunigende von inhibierenden Anionen unterscheiden kann, ermöglichen die Ergebnisse des Tests die Identifizierung von Anionen von Kationen anderer brauchbarer kationischer Härtungsmittel, wie von Onium- oder organometallischen Salzen. Triarylsulfonium·SbF₆⁻ hat beispielsweise eine DSC-Exothermenenergie von 370,1 J/g (siehe Tabelle 1). Diese klassifiziert es als beschleunigendes Salz, und SbF₆⁻ ist ein beschleunigendes Anion. Jegliche anderen Salze von SbF₆⁻ werden auch als beschleunigende Salze angesehen, da sie ein beschleunigendes Anion enthalten.

[0075] Es war aus den Ergebnissen dieses Tests die Vorhersage möglich, dass ein beschleunigendes Anion, wie SbF₆⁻, aus einer nicht photochemisch aktiven Quelle, wenn es einem schlecht härtenden, photochemisch aktiven Salz wie Triarylsulfonium·PF₆⁻ zugegeben wurde, eine Kombination lieferte, die die Härtung und Leistung der Zusammensetzung verbesserte.

[0076] Es war in ähnlicher Weise die Vorhersage möglich, dass ein inhibierendes Anion, wie PF₆⁻, aus einer nicht photochemisch aktiven Quelle, wenn es einem gut härtenden, photochemisch aktiven Salz wie Triarylsulfonium·SbF₆⁻ zugegeben wurde, eine Kombination lieferte, die die Härtung und Leistung der Zusammensetzung verbesserte.

Tabelle 1

Anionenklassifizierung

Testprobe	photochemisch aktives Salz	gesamte DSC- Exothermen- energie, J/g	Klassifi- zierung des Anions
I	0,4 g 2 % UVI-6974	370,1	beschleuni- gend
II	0,4 g 2 % UVI-6990	145,5	inhibierend
III	Triarylsulfonium Ph-C-(SO ₂ CF ₃) ₂ *	387,8	beschleuni- gend
IV	Triarylsulfonium ·BF ₄	161,7	inhibierend
V	Triarylsulfonium NC-N-CN	keine Exother- me im pDSC oder tDSC	inhibierend
VI	Triarylsulfonium HC-(SO ₂ CF ₃) ₂	361,3	beschleuni- gend
VII	Triarylsulfonium CF ₃ SO ₃	485,1	beschleuni- gend
VIII	Triarylsulfonium CH ₃ -Ph-SO ₃ *	11	inhibierend
IX	Triarylsulfonium N(SO ₂ CF ₃) ₂	419,2	beschleuni- gend
X	Triarylsulfonium C(CN) ₃	34	inhibierend
XI	Triarylsulfonium N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂	412,8	beschleuni- gend
XII	Triarylsulfonium C(SO ₂ CF ₃) ₃	406,4	beschleuni- gend

* Ph = Phenyl

[0077] Nachfolgend werden Vergleichsbeispiele mit Buchstaben bezeichnet, während die Beispiele der vorliegenden Erfindung mit Ziffern bezeichnet werden.

Beispiel 1 – Eigenschaften von Vergleichsformulierungen (keine zugesetzten Salze)

[0078] Nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Probenherstellungsverfahren wurden härtbare Zusammensetzungen hergestellt. Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Proben erhielten insgesamt eine Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die verwendeten Materialmengen und die Ergebnisse der DMA-, IR- und visuellen Farbbewertungstests sind nachfolgend in Tabelle 2 der Vergleichsformulierungen gezeigt.

Tabelle 2

Eigenschaften der Vergleichsformulierungen (keine zugefügten Salze), belichtet mit 4 J/cm²

Ver- gleichs probe	UVI- 6990	UVI- 6974	Tone 0201	ERL- 4221	Farbe	T _g , °C	Härtung geschätzt aus IR
A	0,4091 g	keine	4 g	16 g	farb- los	51	68%
B	0,3119 g	0,1020 g	4 g	16 g	hell- braun	136	100%
C	0,2562 g	0,1531 g	4 g	16 g	hell- braun	124	100%
D	0,2014 g	0,2183 g	4 g	16 g	hell- braun	120	100%
E	0,1528 g	0,2622 g	4 g	16 g	hell- braun	119	100%
F	0,1059 g	0,3210 g	4 g	16 g	hell- braun	122	100%
G	0,0497 g	0,3608 g	4 g	16 g	hell- braun	125	100%
H	keine	0,4214 g	4 g	16 g	hell- braun	120	100%

[0079] Die Vergleichsproben aus Tabelle 2 zeigen, dass es nicht möglich ist, sowohl einen hohen Härungsgrad als auch ein farbloses Produkt in einer gehärteten Formulierung zu erhalten, indem ein photochemisch aktives Salz eines inhibierenden Anions, wie Triarylsulfonium·PF₆⁻ (UVI-6990), mit einem beschleunigenden Anion eines anderen photochemisch aktiven Salzes, wie Triarylsulfonium·SbF₆⁻ (UVI-6874), gemischt wird. Die Zusammensetzung, die nur das Triarylsulfonium·PF₆⁻-Salz enthielt (Vergleichsbeispiel A), produzierte ein farbloses Material, seine T_g lag jedoch etwa 65°C bis 85°C unter derjenigen der anderen Zusammensetzungen, und seine Härtung betrug weniger als 70 %. Die Zusammensetzung, die nur das Triarylsulfonium·SbF₆⁻-Salz enthielt (Vergleichsbeispiel H), produzierte ein in hohem Maß gehärtetes Material mit hoher T_g, das jedoch farbig war.

Beispiel 2 – Bewertung der Eigenschaften der Vergleichsformulierungen (keine zugefügten Salze) gegenüber UV-Einwirkung

[0080] Eine Vorratslösung aus 36 g Tone 0201, 144 g ERL-4221 wurde in einem Becherglas gemischt und etwa 30 Minuten bei 100°C in den Ofen getan, um sie vor Gebrauch gründlich zu mischen. Individuelle Proben aus härthbarer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die gewünschte Menge an Vorratslösung, UVI-6990 und UVI-6974 (Tabelle 3), in ein braunes Gefäß abgewogen wurde, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt wurden und gründlich gemischt wurden. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde. Die verwendeten Mengen sind in der folgenden Tabelle 3 beschrieben.

Tabelle 3

Vergleichsformulierungen (keine zugefügten Salze) für UV-Intensitätstests

Vergleichs- probe	UVI-6990	UVI-6974	Vorratslösung, 20 % Tone 0201 /80 % ERL- 4221
I	0,41 g	keine	20 g
J	0,31 g	0,10 g	20 g
K	0,25 g	0,18 g	20 g
L	0,20 g	0,22 g	20 g
M	0,15 g	0,25 g	20 g
N	0,11 g	0,31 g	20 g
O	0,05 g	0,35 g	20 g
P	keine	0,40 g	20 g

[0081] Die Zusammensetzungen in der obigen Tabelle 3 wurden mit der 600 W Fusion D (mit 12,6 m/Min) (548 J/Durchgang) unter Verwendung der Kleinprobentechnik (0,64 cm Proben) gehärtet, gefolgt von einer 15-minütigen Nachhärtung bei 50, 75, 100, 120 beziehungsweise 140°C. Die belichteten Proben wurden auf visuelle Farbe untersucht. Die visuellen Farbergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Visuelle Farbe von gehärteten Vergleichsproben gegen Belichtungsintensität

Vergleichs- probe	548 mj	1096 mj	2192 mj	4384 mj
I	farblos	farblos	farblos	farblos d
J	farblos	farblos	farblos	farbig
K	farblos	farblos	sehr helle Farbe	farbig
L	farblos	farblos	sehr helle Farbe	stärkere Farbe
M	farblos	farblos	farbig	dunklere Farbe
N	farblos	sehr helle	farbig	dunklere

		Farbe		Farbe
O	farblos	helle Farbe	stärkere Farbe	dunkelste Farbe
P	farblos	farbig	dunklere Farbe	dunkelste Farbe

[0082] Die gehärteten Zusammensetzungen wurden auch mit IR und MDSC bewertet, und die Ergebnisse

dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

Gemessene Eigenschaften der gehärteten Vergleichsformulierungen gegen UV-Intensität

	547 mj		1098 mj		2196 mj		4392 mj	
Ver- gleichs- probe	T _g , °C MDSC	% Rest- epoxid gemäß IR	T _g , °C MDSC	% Rest- epoxid gemäß IR	T _g , °C MDSC	% Rest- epoxid gemäß IR	T _g , °C MDSC	% Rest- epoxid gemäß IR
I	*	*	*	*	-9	47%	-3	36%
J	*	*	*	*	-16	35%	56	9%
K	*	*	*	*	-16	28%	73	0%
L	*	*	*	*	62	23%	71	0%
M	*	*	*	*	63	14%	71	0%
N	-31	59%	-15	40%	82	0%	74	0%
O	-21	41%	79	7%	77	0%	81	0%
P	70	9%	82	0%	83	0%	73	0%

* Härtung reichte zur Durchführung der Messung nicht aus

[0083] Die Vergleichsbeispiele J-O von Tabelle 5 zeigen, dass es selbst über einen größeren Dosisbereich nicht möglich war, eine vollständig gehärtete Zusammensetzung mit hoher T_g zu erhalten, indem photochemisch aktive Salze von sowohl inhibierenden (UVI-6990) als auch beschleunigenden Anionen (UVI-6974) gemischt wurden.

Beispiel 3 – Zugabe eines nicht photochemisch aktiven Salzes, das ein inhibierendes Anion enthält, zu einer Formulierung mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält

[0084] Individuelle Proben aus härthbarer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die gewünschte Menge an TBA⁺PF₆⁻, ERL-4221E und UVI-6990 oder UVI-6974, wie in der folgenden Tabelle 6 gezeigt, in ein braunes Gefäß abgewogen wurden, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt wurden, und gründlich gemischt wurde. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde.

[0085]

Tabelle 6

Formulierungen mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält, mit einem nicht photochemisch aktiven Salz, das ein inhibierendes Anion enthält (Photohärtungsmittel A)

Probe	Additiv	Katalysator	Epoxid
Q	keines	0,4 g UVI-6990	20,0 g ERL-4221E
1	0,12 g TBA ⁺ PF ₆ ⁻	0,4 g UVI-6974	20,0 g ERL-4221E
2	0,10 g TBA ⁺ PF ₆ ⁻	0,4 g UVI-6974	20,0 g ERL-4221E
3	0,08 g TBA ⁺ PF ₆ ⁻	0,4 g UVI-6974	20,0 g ERL-4221E
4	0,06 g TBA ⁺ PF ₆ ⁻	0,4 g UVI-6974	20,0 g ERL-4221E
5	0,04 g TBA ⁺ PF ₆ ⁻	0,4 g UVI-6974	20,0 g ERL-4221E
R	keine	0,4 g UVI-6974	20,0 g ERL-4221E

[0086] Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Zusammensetzungen erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die gehärteten Zusammensetzungen wurden visuell auf Farbe untersucht. Die T_g wurde mit DMA bestimmt, der Gewichtsverlust durch TGA, und nicht umgesetztes Epoxid wurde gemäß IR bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

Eigenschaften gehärteter Proben mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält, und einem nicht photochemisch aktiven Salz, das ein inhibierendes Anion enthält (Photohärtungsmittel A)

Probe	Farbe	Härtungs- grad (gemäß IR)	T _g °C	% Gewichts- verlust bei 275°C (TGA)
Q	farblos	40%	50	24,08%
1	farblos	90%	116 (sh) , 208	1,75%
2	sehr helles gelb	>90%	221	1,44%
3	hellgelb	>90%	214	1,42%
4	hellgelb	>90%	207	1,57%
5	hellgelb/braun	>95%	199	1,78%
R	gelb/braun	100%	182	3,93%

sh = Schulterpeak

[0087] Die Daten in der obigen Tabelle 7 zeigen, dass es durch Verwendung eines optimalen Niveaus der zu-

gesetzten Quelle des inhibierenden Anions in Gegenwart eines photochemisch aktiven Salzes, das ein beschleunigendes Anion enthält (Photohärtungsmittel A), möglich war, eine farblose oder schwachfarbige Zusammensetzung mit einer hohen T_g zu erhalten. Die Wärmestabilität der oben hergestellten gehärteten Zusammensetzungen wurde unter Verwendung von TGA getestet. Die TGA zeigt, dass die Proben, die Photohärtungssystem A enthielten (Proben 1 bis 5), bei 275°C weniger Gewicht verloren als Proben ohne Verwendung von Photohärtungsmittel A (Vergleichsproben Q und R).

Beispiel 4 – Zugabe eines nicht photochemisch aktiven Salzes, das ein beschleunigendes Anion enthält, zu einer Formulierung mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält

[0088] Individuelle Proben aus härtpbarer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die Mengen an $TBA^+SbF_6^-$, Tone 0201, ERL-4221E und UVI-6974, wie in der folgenden Tabelle 8 gezeigt, in ein braunes Gefäß abgewogen wurden, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt wurden, und gründlich gemischt wurde. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde.

Tabelle 8

Formulierungen mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält, mit einem nicht photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält

Vergleichs- probe	Quelle des be- schleunigenden Anions	CD1010	Tone 0201	ERL-4221
S	Keine	0,4 g	4 g	16 g
T	0,2 g $TBA^+SbF_6^-$	0,4 g	4 g	16 g
U	0,1 g $TBA^+SbF_6^-$	0,4 g	4 g	16 g
V	0,05 g $TBA^+SbF_6^-$	0,4 g	4 g	16 g
W	0,025 g $TBA^+SbF_6^-$	0,4 g	4 g	16 g

[0089] Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Zusammensetzungen erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die gehärteten Zusammensetzungen wurden visuell auf Farbe bewertet, die T_g wurde gemäß DMA bestimmt, und das nicht umgesetzte Epoxid wurde gemäß IR bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9

Eigenschaften gehärteter Proben mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält, und einem nicht photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält

Ver- gleichs- probe	Härtungsgrad gemäß IR	Farbe	T_g , °C	% Gewichts- verlust bei 275°C (TGA)
S	100%	hellgelb	120	2,45
T	100%	hellgelb	115	3,74
U	100%	hellgelb	115	3,22
V	100%	hellgelb	116	3,29
W	100%	hellgelb	127	3,33

[0090] Die Daten in Tabelle 9 zeigen, dass die Zugabe des Salzes eines beschleunigenden Anions zu einem Salz eines photochemisch aktiven, beschleunigenden Anions keine Auswirkung auf Farbe, restliches Epoxid

oder T_g der gehärteten Zusammensetzung hatte. Diese Zugabe verringerte jedoch die Wärmebeständigkeit der gehärteten Systeme, wie durch die TGA-Daten in Tabelle 9 gezeigt wird. Vergleichsproben T-W mit verschiedenen Mengen an zugesetzten beschleunigenden Anionen verloren mehr Gewicht als Vergleichsbeispiel S, das keine zugesetzten Anionen enthielt.

Beispiel 5 – Formulierung mit Photohärtungsmittel A (Tetraphenylborat-Anion)

[0091] Individuelle Proben aus härthbarer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die gewünschte Menge TBA^+TBP^- (Tetraphenylborat), UVI-6974, Tone 0201 und ERL-4221 in ein braunes Gefäß abgewogen wurden, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt wurden, und gründlich gemischt wurde. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde. Die verwendeten Mengen sind in der folgenden Tabelle 10 beschrieben.

Tabelle 10

Epoxidformulierungen mit Photohärtungsmittel A (Tetraphenylborat-Anion)

Probe	nicht photochemisch aktives Salz	UVI-6974	Polyol	Epoxid
X	Keins	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
6	0,10 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
7	0,08 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
8	0,06 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
9	0,04 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
10	0,02 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
11	0,01 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
12	0,005 g TBA^+TBP^-	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221

[0092] Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Zusammensetzungen erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die gehärteten Zusammensetzungen wurden visuell auf Farbe bewertet, die T_g wurde gemäß DMA bestimmt, und das nicht umgesetzte Epoxid wurde gemäß IR bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11

Physikalische Eigenschaften von gehärteten Zusammensetzungen mit Photohärtungsmittel A (Tetraphenylborat-Anion)

Probe	% Umwandlung gemäß IR	Farbe	T _g , °C	% Gewichts- verlust bei 275°C (TGA)
X	100%	braun	103	3,00
6	100%	sehr helles braun	119	2,31
7	100%	hellbraun	112	2,45
8	100%	braun	105	2,77
9	100%	braun	104	2,81
10	100%	braun	103	2,80
11	100%	braun	104	2,96
12	100%	braun	110	2,78

[0093] Die obigen Daten aus Tabelle 11 zeigen, dass die Verwendung von Photohärtungsmittel A, wobei Tetraphenylborat das inhibierende Anion war, im Vergleich mit Probe X die Farbe in Probe 6 und 7 reduzierte und die T_g der gehärteten Zusammensetzung der Proben 6-9, 11 und 12 erhöhte. Die Wärmestabilität der Proben 6-12 nahm zu (weniger Gewichtsverlust bei 275°C).

Beispiel 6 – Formulierungen mit Photohärtungsmittel A (p-Toluolsulfonat-Anion)

[0094] Individuelle Proben der härtbaren Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die Menge von TBA⁺PTS⁻ (p-Toluolsulfonat), UVI-6974, Tone 0201 und ERL-4221, wie in der folgenden Tabelle 12 gezeigt, in ein braunes Gefäß abgewogen wurden, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt, und gründlich gemischt wurde. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde.

Tabelle 12

Epoxidformulierungen mit Photohärtungsmittel A (p-Toluolsulfonat-Anion)

Probe	Menge an TBA ⁺ ·PTS ⁻	CD-1010	Polyol	Epoxid
13	0,10 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221
14	0,08 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221
15	0,04 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221
16	0,02 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221
17	0,01 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221
18	0,005 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221
Y	Keine	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL- 4221

[0095] Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Zusammensetzungen erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die gehärteten Zusammensetzungen wurden visuell auf Farbe bewertet, die T_g wurde gemäß DMA bestimmt, und das nicht umgesetzte Epoxid wurde gemäß IR bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13 Physikalische Eigenschaften von gehärteten Zusammensetzungen mit Photohärtungsmittel A (p-Toluolsulfonat-Anion)

Probe	Härtungsgrad gemäß IR	Farbe	T _g , °C
13	100%	farblos	143
14	100%	sehr helles gelb	127
15	100%	sehr helles gelb	116
16	100%	gelb	123
17	100%	gelb	122
18	100%	gelb	120
Y	100%	gelb	120

[0096] Die obigen Daten aus Tabelle 13 zeigen, dass die Verwendung von Photohärtungsmittel A, das p-Toluolsulfonat als inhibierendes Anion umfasste, im Vergleich mit Probe Y die Farbe in Probe 13-15 reduzierte und die T_g der gehärteten Zusammensetzung der Proben 13-17 beibehielt oder erhöhte.

Beispiel 7 – Formulierungen mit Photohärtungsmittel A (Tetrafluorborat-Anion)

[0097] Individuelle Proben aus härthbarer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die Mengen an $\text{TBA}^+\text{BF}_4^-$, CD-1010, Tone 0201, ERL-4221, wie in der folgenden Tabelle 14 gezeigt, in ein braunes Gefäß abgewogen wurden, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt wurden, und gründlich gemischt wurde. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde.

Tabelle 14 Epoxidformulierungen mit Photohärtungsmittel A (Tetrafluorborat-Anion)

Probe	$\text{TBA}^+\text{BF}_4^-$	CD-1010	Polyol	Epoxid
Z	0,2 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
19	0,1 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
20	0,09 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
21	0,08 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
22	0,07 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
23	0,06 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
24	0,05 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221
25	0,025 g	0,4 g	4 g Tone 0201	16 g ERL-4221

[0098] Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Zusammensetzungen erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die gehärteten Zusammensetzungen wurden visuell auf Farbe untersucht, die T_g wurde gemäß DMA bestimmt und nicht umgesetztes Epoxid wurde gemäß IR bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15

Physikalische Eigenschaften von gehärteten Zusammensetzungen mit Photohärtungsmittel A (Tetrafluorborat-Anion)

Probe	geschätzter Här- tungsgrad gemäß IR	Farbe	T _g , °C
Z	im Wesentlichen keine Härtung	farblos	zu klebrig für den Versuch
19	75%	farblos	1,139
20	70%	farblos	-14 (Probe zerbrochen)
21	90%	sehr helles gelb	136
22	100%	sehr helles gelb	137
23	100%	sehr helles gelb	127
24	100%	hellbraun	122
25	100%	hellbraun	116

[0099] Die Daten aus der obigen Tabelle 15 zeigen, dass die Verwendung von Photohärtungsmittel A mit Tetrafluorborat als inhibierendes Anion mit optimalen Mengen an Tetrafluorborat-Anion (Proben 25-21) den Härungsgrad erhöhte und den gehärteten Zusammensetzungen in den Proben 25-21 und 19 befriedigende T_g -Werte verlieh. Die Zugabe großer Mengen an Tetrafluorborat-Anion hatte schädliche Auswirkungen auf den Härungsgrad (Proben 19 und 20). Vergleichsprobe Z mit der höchsten Menge an Tetrafluorborat-Anion produzierte beispielsweise eine Zusammensetzung mit schlechten physikalischen Eigenschaften.

Beispiel 8 – Formulierungen mit Photohärtungsmittel A und verschiedene Epoxidformulierungen

[0100] Individuelle Proben aus härthbarer Zusammensetzung wurden hergestellt, indem die Mengen an $TBA^+PF_6^-$, UVI-6974, Polyol und Epoxid, wie in der folgenden Tabelle 16 gezeigt, in ein braunes Gefäß abgewogen wurden, die Gefäße in einem Ofen auf 100°C erwärmt wurden, und gründlich gemischt wurde. Die Zusammensetzungen wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor weitergemacht wurde.

Tabelle 16 Formulierungen mit Photohärtungsmittel A und verschiedenen Polyolen und Epoxiden

Probe	$TBA^+PF_6^-$	UVI-6974	Polyol	Epoxid
AA	-	0,4 g	4 g Polypropylen-glykol 425	16 g ERL-4221
26	0,12 g	0,4 g	4 g Polypropylen-glykol 425	16 g ERL-4221
BB	-	0,4 g	4 g PolyTHF 250	16 g ERL-4221
27	0,12 g	0,4 g	4 g PolyTHF 250	16 g ERL-4221
CC	-	0,4 g	4g Synfac 8017	16 g ERL-4221
28	0,12 g	0,4 g	4 g Synfac 8017	16 g ERL-4221

DD	-	0,4 g	2 g MPDIOL	18 g ERL-4221
29	0,12 g	0,4 g	2 g MPDIOL	18 g ERL-4221
EE	-	0,4 g	4 g Polypropylen-glykol 425	16 g Epon 828
30	0,12 g	0,4 g	4 g Polypropylen-glykol 425	16 g Epon 828
FF	-	0,4 g	4 g PolyTHF 250	16 g Epon 828
31	0,12 g	0,4 g	4 g PolyTHF 250	16 g Epon 828

[0101] Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Zusammensetzungen erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt

beschrieben. Die gehärteten Zusammensetzungen wurden visuell auf Farbe bewertet, die T_g wurde gemäß DMA bestimmt, und die Menge an nicht umgesetztem Epoxid wurde gemäß IR bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle 17 wiedergegeben.

Tabelle 17

Physikalische Eigenschaften von Formulierungen mit Photohärtungsmittel A

Probe	Farbe	geschätzter Härungs- grad gemäß IR	T_g , °C
AA	dunkelbraun	100%	109
26	farblos	100%	65,122
BB	braun	100%	104
27	farblos	100%	64,116
CC	braun	100%	133
28	farblos	>90%	36,147
DD	hellbraun	100%	143
29	farblos	>90%	74,158
EE	dunkelbraun/grau	100%	67

30	farblos	95%	66
FF	sehr helles braun	100%	56
31	farblos	99%	67

[0102] Die Daten aus der obigen Tabelle 17 zeigen, dass die Verwendung von Photohärtungsmittel A in verschiedenen Epoxidzusammensetzungen die Farbe reduzierte und in den meisten Fällen die T_g der gehärteten Zusammensetzungen erhöhte, verglichen mit Vergleichsproben ohne Zugabe des Salzes eines nicht photochemisch aktiven, inhibierenden Salzes. Der Härungsgrad bleibt in einigen Proben gleich.

Beispiel 9 – Zugabe eines nicht photochemisch aktiven Salzes, das ein beschleunigendes Anion enthält, zu einer Formulierung mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein inhibierendes Anion enthält (Photohärtungsmittel B)

[0103] Nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Probenherstellungsverfahren wurden härtbare Zusammensetzungen hergestellt. Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Proben erhielten insgesamt eine Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die verwendeten Materialmengen und die Ergebnisse der DMA-, TGA-, IR- und visuellen Farbbewertungstests sind nachfolgend in Tabelle 18 gezeigt.

Tabelle 18

Eigenschaften von Epoxyformulierungen mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein inhibierendes Anion enthält, und einem nicht photochemisch aktiven Salz, das ein beschleunigendes Anion enthält (Photohärtungsmittel B)

Probe	ERL4221/ Tone 0201	UVI- 6990	TBA ⁺ SbF ₆ ⁻	T_g , °C	Farbe	Här- tungs- grad	% Ge- wichts- verlust
-------	-----------------------	--------------	--	---------------	-------	------------------------	-----------------------------

						gemäß IR	bei 275°C (TGA)
GG	16 g/4 g	0,4 g	keins	45,1	farb- los	68%	11
32	16 g/4 g	0,4 g	0,04 g	56,2	farb- los	86%	7
33	16 g/4 g	0,4 g	0,08 g	84,5	farb- los	88%	6,5
34	16 g/4 g	0,4 g	0,12 g	101,2	farb- los	95%	5,5
35	16 g/4 g	0,4 g	0,16 g	121,5	farb- los	98%	5

[0104] Die Daten in Tabelle 18 zeigen, dass ohne Verwendung von Photohärtungsmittel B eine farblose, jedoch unvollständig gehärtete Zusammensetzung mit niedriger T_g (Vergleichsbeispiel GG) erhalten wurde. Die Daten zeigen ferner, dass die Zugabe einer Quelle für beschleunigendes Anion zu einem photochemischen Salz eines inhibierenden Anions ein farbloses System mit einer hohen T_g produzierte. Es gab bei der Zugabe der Quelle für beschleunigendes Anion weitere Vorteile auf dem Gebiet der Wärmestabilität der gehärteten Zusammensetzungen. Die Wärmestabilität der oben hergestellten gehärteten Zusammensetzungen wurde unter Verwendung von TGA bewertet, und die Daten der obigen Tabelle 18 zeigen erhöhte Wärmestabilität, wenn sich Photohärtungsmittel B in der Zusammensetzung befand.

Beispiel 10 – Formulierungen mit zugesetztem beschleunigendem Anion

[0105] Nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Probenherstellungsverfahren wurden härtbare Zusammensetzungen hergestellt. Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Proben erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die verwendeten Materialmengen sind in der folgenden Tabelle 19 gezeigt.

Tabelle 19

Formulierungen mit und ohne Photohärtungsmittel B

Probe	ERL-4221	Tone 0201	UVI-6974	UVI-6990	TBA ⁺ Methid ⁻
HH	16 g	4 g	0,4 g	keins	0,0
II	16 g	4 g	0,4 g	keins	0,2
JJ	16 g	4 g	0,4 g	keins	0,4
KK	16 g	4 g	0,4 g	keins	0,6
LL	16 g	4 g	0,4 g	keins	0,8
MM	16 g	4 g	0,4 g	keins	1,0
NN	16 g	4 g	0,4 g	keins	1,2
00	16 g	4 g	keins	0,4 g	0,0
36	16 g	4 g	keins	0,4 g	0,2
37	16 g	4 g	keins	0,4 g	0,4
38	16 g	4 g	keins	0,4 g	0,6
39	16 g	4 g	keins	0,4 g	0,8
40	16 g	4 g	keins	0,4 g	1,0
41	16 g	4 g	keins	0,4 g	1,2

[0106] Die Eigenschaften der gemäß der obigen Tabelle 19 formulierten Proben sind in den folgenden Tabellen 20 und 21 gezeigt.

Tabelle 20

Physikalische Eigenschaften von gehärteten Zusammensetzungen mit photochemisch aktiven Salzen, die ein beschleunigendes Anion und ein zugesetztes beschleunigendes Anion (Methid) enthalten.

Probe	T _g °C	% Gewichtsverlust bei 275°C (TGA)	Farbe
HH	110,3	2,5	bernstein
II	105,4	2,5	bernstein

JJ	102,1	2,5	bernstein
KK	102,2	2,5	bernstein
LL	102,8	2,5	bernstein
MM	101,8	2,5	bernstein
NN	104,1	2,5	bernstein

[0107] Die Daten in Tabelle 20 zeigen die Eigenschaften von gehärteten Zusammensetzungen eines photochemisch aktiven Salzes, das ein beschleunigendes Anion enthält (UVI-6974), mit zugesetztem beschleunigenden Anion (Methid-Anion). Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe des beschleunigenden Anions zu schlechter Farbe und einer gewissen Abnahme der T_g führte.

Tabelle 21 Physikalische Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzungen mit Photohärtungsmittel B (Methid)

Probe	T _g , °C	% Gewichtsverlust bei 275°C (TGA)	Farbe
00	35,8	12,0	farblos
36	44,8	11,5	farblos
37	49,0	8,0	farblos
38	78,2	8,5	farblos
39	51,9	8,5	farblos
40	60,0	5,5	farblos
41	64,1	6,5	farblos

[0108] Die Daten in Tabelle 21 zeigen, dass ohne Verwendung von Photohärtungsmittel B eine farblose, jedoch unvollständig gehärtete Zusammensetzung mit niedriger T_g erhalten wurde (siehe Vergleichsbeispiel 00). Die Daten zeigen, dass durch Verwendung eines optimalen Gehalts der zugesetzten Quelle für beschleunigendes Anion mit einem photochemischen Salz mit inhibierendem Anion ein farbloses System mit verbesserten physikalischen Eigenschaften erhalten wurde. (Probe 36-41, verglichen mit Vergleichsprobe 00).

Beispiel 11 – Formulierungen mit Photohärtungsmittel B (Trifluormethylsulfonat-Anion)

[0109] Nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Probenherstellungsverfahren wurden härtbare Zusammensetzungen hergestellt. Diese Zusammensetzungen wurden mit der 600 W Fusion D gehärtet und erhielten eine Dosis von 1 J/cm², gefolgt von der Standard-Nachhärtung von 15 Minuten bei 50, 75, 100, 120 und 140°C. Die verwendeten Materialmengen und die Ergebnisse der TGA-, IR- und visuellen Farbbewertungstests sind nachfolgend in Tabelle 22 und 23 gezeigt.

Tabelle 22

Formulierungen mit Photohärtungsmittel B (Trifluormethylsulfonat-Salz)

Probe	photochemisch aktives Salz 1	photochemisch aktives Salz 2	Additiv	20% Tone 0201/ 80% UVR-6110
PP	keins	0,4 g UVI-6990	Keins	20 g
42	keins	0,4 g UVI-6990	0,03g FC-122	20 g
43	keins	0,4 g UVI-6990	0,04g FC-122	20 g
44	keins	0,4 g UVI-6990	0,08g FC-122	20 g
45	keins	0,4 g UVI-6990	0,12g FC-122	20 g
QQ	0,4 g UVI-6974	keins	keins	20 g

Tabelle 23

Physikalische Eigenschaften von Formulierungen mit Photohärtungsmittel B (Trifluormethylsulfonat-Anion) nach Einwirkung von 1 Joule/cm² UV-Strahlung (Fusion D)

Probe	Farbe	% Gewichtsverlust bei 275°C (TGA)	% Härtung gemäß IR
PP	farblos	26	70
42	farblos	4	85
43	farblos	3	100
44	hellgelb	3,5	100
45	gelb	4	100
QQ	gelb	3,5	100

[0110] Die Daten aus der obigen Tabelle 23 zeigen, dass ohne Verwendung von Photohärtungsmittel B entweder farblose, jedoch unvollständig gehärtete Zusammensetzungen mit niedriger T_g (Vergleichsbeispiel PP) oder vollständig gehärtete Zusammensetzungen mit hoher T_g erhalten wurden, die farbig waren (Vergleichsbeispiel QQ). Die Wärmestabilität der oben hergestellten gehärteten Zusammensetzungen wurde unter Verwendung von TGA getestet. Die Ergebnisse dieser Bewertungen zeigen, dass die Proben mit zugesetztem Trifluormethylsulfonatanion größere Wärmestabilität als Probe PP ohne zugesetztes Trifluormethylsulfonat hatten.

Beispiel 12 – Formulierungen mit Photohärtungsmittel B und verschiedene Epoxidformulierungen

[0111] Nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Probenherstellungsverfahren wurden härtbare Zusammensetzungen hergestellt. Es wurden DMA-Formen verwendet, und die Proben erhielten insgesamt eine UVA-Dosis von 4 J/cm² mit dem 600 W Fusion D System und eine Nachhärtung, wie im Probenherstellungsabschnitt beschrieben. Die verwendeten Materialmengen und die Ergebnisse der DMA- und IR-Bewertungen sind nachfolgend in Tabelle 24 gezeigt.

Tabelle 24

Physikalische Eigenschaften von Formulierungen mit Photohärtungsmittel B

Probe	TBA ⁺ SbF ₆ ⁻	UVI- 6990	Epoxid	Polyol	T _g °C	% Gewichts- verlust bei 275°C (TGA)
RR	kein Additiv	0,4 g	16 g ERL-4221	4 g Polypro- pylenglykol 425	27,5	18
46	0,16 g	0,4 g	16 g ERL-4221	4 g Polypro- pylenglykol 425	87,4	6
SS	kein Additiv	0,4 g	16 g ERL-4221	4 g PolyTHF 250	69,6	6,5
47	0,16 g	0,4 g	16 g ERL-4221	4 g PolyTHF 250	122,9	3,5
TT	kein Additiv	0,4 g	16 g ERL-4221	4 g Synfac 8017	54,5	8,5
48	0,16 g	0,4 g	16 g ERL-4221	4 g Synfac 8017	129,5	5,5
UU	kein Additiv	0,4 g	16 g ERL-4221	2 g MPDIOL	60,5	10
49	0,16 g	0,4 g	16 g ERL-4221	2 g MPDIOL	135,6	5

[0112] Die Daten der obigen Tabelle 24 zeigt, dass die Verwendung von Photohärtungsmittel B mit vielen verschiedenen Formulierungen die Wärmestabilität verbesserte und die T_g der gehärteten Materialien erhöhte.

Beispiel 13 – Zugabe eines photochemisch aktiven Salzes, das ein beschleunigendes Anion enthält, zu einer Formulierung mit einem photochemisch aktiven Salz, das ein inhibierendes Anion enthält

[0113] Nach dem allgemeinen, oben beschriebenen Probenherstellungsverfahren wurden härtbare Zusammensetzungen hergestellt. Diese Zusammensetzungen wurden mit einem 600W Fusion D UV-Belichtungssystem gehärtet. Die Proben erhielten eine Dosis von 4 J/cm², gefolgt von der Standard-Nachhärtung von 15 Minuten bei 50, 75, 100, 120 und 140°C. Die verwendeten Materialmengen und die Ergebnisse der TGA- und visuellen Farbbewertungstests sind nachfolgend in Tabelle 24 gezeigt.

Tabelle 25

Formulierungen und Eigenschaften von Epoxidsystemen

Probe	ERL-4221	Tone 0201	UVI-6974	UVI-6990	% Gewichtsverlust bei 275°C (TGA)	Farbe
W	16 g	4 g	0,4 g	0 g	3,5	bernstein
WW	16 g	4 g	0,4 g	0,1 g	3,5	bernstein
XX	16 g	4 g	0,4 g	0,2 g	4	bernstein
YY	16 g	4 g	0,4 g	0,3 g	4	bernstein
ZZ	16 g	4 g	0,4 g	0,4 g	5	bernstein
AAA	16 g	4 g	0,3 g	0,4 g	5,5	bernstein
BBB	16 g	4 g	0,2 g	0,4 g	6	gelb
CCC	16 g	4 g	0,1 g	0,4 g	7	hellgelb
DDD	16 g	4 g	0 g	0,4 g	10,5	farblos

[0114] Diese Daten zeigen, dass Epoxidzusammensetzungen, die sowohl ein photochemisch aktives Salz eines inhibierenden Anions als auch ein photochemisch aktives Salz eines beschleunigenden Anions enthielten, keine farblosen, wärmostabilen gehärteten Zusammensetzungen produzierten. Nur die PF_6^- enthaltende Zusammensetzung (Vergleich DDD) produzierte ein farbloses Material, seine Wärmestabilität war jedoch die schlechteste.

Patentansprüche

1. Photohärtbare Zusammensetzung, umfassend:

- a) mindestens ein kationisch härtbares Monomer und
b) ein Härtungsmittel, das Photohärtungsmittel A oder Photohärtungsmittel B umfasst, wobei Photohärtungsmittel A umfasst:

- 1) eine wirksame Menge eines beschleunigenden, photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion, und
- 2) eine wirksame Menge eines inhibierenden, nicht photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein nicht photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion, und

Photohärtungsmittel B umfasst:

- 1) eine wirksame Menge eines inhibierenden, photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion, und
- 2) eine wirksame Menge eines beschleunigenden, nicht photochemisch aktiven Salzes, umfassend ein nicht photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion,

wobei die inhibierenden und beschleunigenden Anionen durch Photo-Differentialscanningkalorimetrie (pDSC) und thermische Differentialscanningkalorimetrie (tDSC) so definiert werden, dass Anionen von Triarylsulfoni-

umsalzen, die einen gesamten DSC-Exothermenenergiewert von 0 bis 300 Joule pro Gramm (J/g) haben, als inhibierende Anionen klassifiziert werden und Anionen von Triarylsulfoniumsalzen, die einen gesamten DSC-Exothermenenergiewert von mehr als 300 bis 750 Joule pro Gramm (J/g) haben, als beschleunigende Anionen klassifiziert werden.

2. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das kationisch härtbare Monomer aus der Gruppe bestehend aus cyclischen 1,2-, 1,3- und 1,4-Ethern (auch als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bezeichnet), Vinylthern, N-Vinylverbindungen, ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, cyclischen Formalen und cyclischen Organosiloxanen ausgewählt ist.

3. Härtbare Zusammensetzung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, wobei das kationisch härtbare Monomer ein Epoxidmonomer ist.

4. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Zusammensetzung ferner ein radikalisch polymerisierbares Monomer und ein oder mehrere Mono- oder Polyalkohole oder Gemische davon und gegebenenfalls einen Radikalinitiator umfasst.

5. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend ein bifunktionales Monomer, umfassend mindestens eine kationisch polymerisierbare Funktionalität oder eine Funktionalität, die mit einem kationisch härtbaren Monomer copolymerisiert, wobei das bifunktionale Monomer gegebenenfalls mindestens eine radikalisch härtbare Funktionalität umfasst.

6. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das beschleunigende, photochemisch aktive Salz von Photohärtungsmittel A, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion, aus der Gruppe bestehend aus Iodonium-, Sulfonium- und kationischen organometallischen Salzen von AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, Tetra(pentafluorphenyl)borat und Tetra(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat ausgewählt ist, wobei das inhibierende, nicht photochemisch aktive Salz, umfassend ein nicht photoaktives Kation und ein inhibierendes Anion, aus der Gruppe bestehend aus Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Pyridinium-, Benzothiazolium-, Benzooxazolium-, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ und Ca^{2+} -Salzen von BF_4^- , PF_6^- , p-Toluolsulfonat und Tetraphenylboraten ausgewählt ist; wobei das inhibierende, photochemisch aktive Salz von Photohärtungsmittel B, umfassend ein photochemisch aktives Kation und ein inhibierendes Anion, aus der Gruppe bestehend aus Iodonium-, Sulfonium- und organometallischen Salzen von BF_4^- , PF_6^- , p-Toluolsulfonat und Tetraphenylboraten ausgewählt ist, und wobei das beschleunigende, nicht photochemisch aktive Salz von Photohärtungsmittel B, umfassend ein nicht photochemisch aktives Kation und ein beschleunigendes Anion, aus der Gruppe bestehend aus Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Pyridinium-, Benzothiazolium-, Benzooxazolium-, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ und Ca^{2+} -Salzen von AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, Tetra(pentafluorphenyl)borat und Tetra(3,5-bistrifluormethylphenyl)borat ausgewählt ist.

7. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das photochemisch aktive Salz im Bereich von 0,01 bis 20 % vorhanden ist, bezogen auf das Gewicht des gesamten Monomers.

8. Härtbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die zu einem farblosen oder schwachfarbigen Hochleistungspolymer mit einer gemäß DMA bei 1 Hz gemessenen T_g gehärtet worden ist, die mindestens 10°C höher als diejenige eines entsprechenden Polymers ist, das durch ein Triarylsulfoniumphosphorhexafluoridsalz gehärtet worden ist.

9. Härtungsmittel für die Polymerisation eines kationischen Monomers, umfassend Photohärtungsmittel A oder Photohärtungsmittel B nach einem der Ansprüche 1, 6 und 8.

10. Verfahren zum Polymerisieren einer kationisch polymerisierbaren Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend die Stufen:

- Vermischen von mindestens einem kationisch härtbaren Monomer und einem Härtungsmittel, umfassend Photohärtungsmittel A oder Photohärtungsmittel B, unter Bildung einer Mischung und
- Einwirken von Photohärtungsbedingungen auf die Mischung, um Polymerisation der Zusammensetzung zu bewirken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen