



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 658 461 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 08 G 77/00
C 08 G 77/08

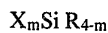
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

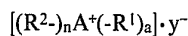
<p>⑰ Gesuchsnummer: 1116/78</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 01.02.1978</p> <p>⑳ Priorität(en): 02.02.1977 US 764817</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.11.1986</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 14.11.1986</p>	<p>⑦③ Inhaber: Minnesota Mining and Manufacturing Company, Saint Paul/MN (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Fox, Frederick Joseph, St. Paul/MN (US) Noren, Richard Walter, St. Paul/MN (US) Krankkala, George Evans, St. Paul/MN (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **Wasserfreie polymerisierbare Massen auf Basis von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen sowie ein Verfahren zur Kondensation von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen.**

⑤⑦ Wasserfreie polymerisierbare Massen auf Basis von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen enthalten mindestens ein hydrolysierbares Silan der Formel



oder aus derartigem hydrolysierbarem Silan durch Ersetzen von Paaren von nicht an dasselbe Siliciumatom gebundenen Molekülteilen X durch Siloxan-Sauerstoff erhältliches hydrolysierbares Siloxan mit mehr als einem an Silicium gebundenen Molekülteil X im Molekül sowie einen Oniumkatalysator der Formel



oder einen ähnlichen, im Anspruch 1 definierten Oniumkatalysator. Die Bedeutungen der in den Formeln enthaltenen Symbole X, R, m, A, R¹, R², y⁻, a und n sind im Anspruch 1 angegeben.

Diese Massen polymerisieren unter Einwirkung von Strahlung in Gegenwart katalytischer Mengen Feuchtigkeit; durch die Strahlung wird der Katalysator aktiviert und die Kondensationsreaktion initiiert.

Die polymerisierbaren Massen können zur Herstellung von Überzügen auf Substraten verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserfreie polymerisierbare Massen auf Basis von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein hydrolysierbares Silan der allgemeinen Formel



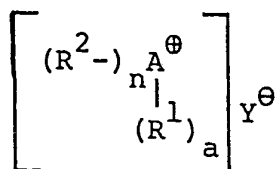
in welcher Formel

X einen vom Siliciumatom unter Bildung einer an dasselbe gebundenen Hydroxylgruppe abhydrolysierbaren Molekülteil bedeutet,

R für einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und aus Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Schwefel bestehenden Organylrest, der unsubstituiert oder nichtbasisch substituiert ist, steht, und

m den Wert 2, 3 oder 4 hat,

oder aus derartigem hydrolysierbarem Silan durch Ersetzen von Paaren von nicht an dasselbe Siliciumatom gebundenen Molekülteilen X durch eine Siloxanbindung knüpfenden Sauerstoff erhältliches hydrolysierbares Siloxan mit mehr als einem an Silicium gebundenen Molekülteil X im Molekül enthalten, und dass sie ausserdem einen Oniumkatalysator der allgemeinen Formel

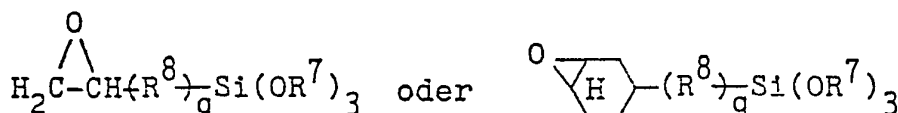


R² eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die zumindest dieselbe elektronenabziehende Wirkung wie der Phenylrest hat, bedeutet,

R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest darstellt,

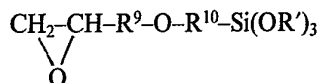
A ein Atom der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems ist und

Y[⊖] ein Anion ist, und in der n eine ganze Zahl von 1 bis 4, a eine ganze Zahl von 0 bis 3 und die Summe n + a = 4 ist, wenn das Atom A zur Gruppe Va des Periodensystems gehört, n eine ganze Zahl von 1 bis 3, a eine ganze Zahl von 0 bis 2 und die Summe n + a = 3 ist, wenn das Atom A zur Gruppe



hat, worin R⁸ einen nicht hydrolysierbaren zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen oder eine zweiwertige Gruppe mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen, die aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und zur Klasse der Stickstoff-, Schwefel- und Äthersauerstoff-Atome gehörenden Hetero-Atomen besteht und keine direkt aneinander gebundene Heteroatome aufweist, bedeutet, q den Wert 0 oder 1 hat und R⁷ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, einen Acylrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel -(CH₂CH₂O)_kZ, wobei k eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 und Z ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom ist, darstellt.

9. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumverbindung die allgemeine Formel



Via des Periodensystems gehört, und n = 2 und a = 0 ist, wenn das Atom A zur Gruppe VIIa des Periodensystems gehört,

oder einen aus einem Oniumkation und einem Anion zusammengesetzten Katalysator, dessen Kation aus einem einfach positiv geladenen Atom A aus der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems sowie aus einem organischen Teil besteht, der mit insgesamt z Valenzen, die von z Kohlenstoffatomen ausgehen, an A[⊕] gebunden ist und aus weniger als z an A[⊕] gebundenen Liganden besteht, wobei von den genannten z Kohlenstoffatomen mindestens eines, im Falle, dass A ein Atom aus der Gruppe VIIa des Periodensystems ist, jedoch jedes ein zu einem Ring von aromatischem Charakter gehörendes Ringkohlenstoffatom ist, an welchem der Ligand, zu dem es gehört, zumindest dieselbe elektronenabziehende Wirkung wie der Phenylrest hat, und wobei z im Falle, dass das Atom A zur Gruppe Va des Periodensystems gehört, gleich 4, im Falle, dass das Atom A zur Gruppe VIa des Periodensystems gehört, gleich 3 und im Falle, dass das Atom A zur Gruppe VIIa des Periodensystems gehört, gleich 2 ist, enthalten.

2. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Atom der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Jod oder Antimon ist.

3. Massen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Oniumkatalysator ein solcher mit 2 oder 3 oder 4 an A[⊕] gebundenen Phenylgruppen ist.

4. Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion ein Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroarsenat-, Hexachloroantimonat-, Bis-(perfluoralkylsulfonyl)-methan-, Jodid-, Bromid-, Chlorid-, Fluorid-, Sulfat-, Acetat- oder Trichloracetatanion ist.

5. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a den Wert 0 hat und R² eine Phenylgruppe ist.

6. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² eine Phenyl-, Naphthyl-, Thienyl-, Furanyl- oder Pyrazolylgruppe ist.

7. Massen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ ein Alkylrest ist.

8. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrolysierbare Siliciumverbindung die allgemeine Formel

hat, in der R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Alkylengruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R⁷ ein Alkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist.

10. Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R den Rest CH₃ = CR'COO(CH₂)_p bedeutet, wobei R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und p den Wert 1 bis 8 hat, und dass m die Zahl 3 ist.

11. Verfahren zur Kondensation von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Masse, welche ein hydrolysierbares Silan der allgemeinen Formel



worin

X einen vom Siliciumatom unter Bildung einer an dasselbe gebundenen Hydroxylgruppe abhydrolysierbaren Molekülteil bedeutet,

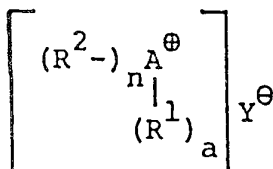
R für einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus

Kohlenstoff, Wasserstoff und aus Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Schwefel bestehenden Organylrest, der unsubstituiert oder nichtbasisch substituiert ist, steht, und

m den Wert 2, 3 oder 4 hat,

oder aus derartigem hydrolysierbarem Silan durch Ersetzen von Paaren von nicht an dasselbe Siliciumatom gebundenen Molekülteilen X durch eine Siloxanbindung knüpfenden Sauerstoff erhältliches hydrolysierbares Siloxan mit mehr als einem an Silicium gebundenen Molekülteil X im Molekül enthält,

und welche ausserdem einen Oniumkatalysator der allgemeinen Formel



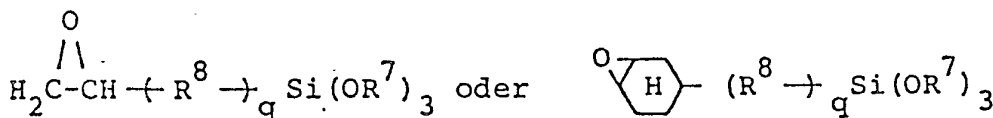
in der

R² eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe bedeutet, die zumindest dieselbe elektronenabziehende Wirkung wie der Phenylrest hat,

R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest darstellt,

A ein Atom der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems ist und

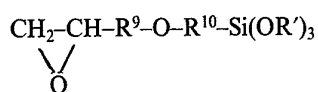
Y[⊖] ein Anion ist, und in der n eine ganze Zahl von 1 bis 4, a eine ganze Zahl von 0 bis 3 und die Summe n + a = 4 ist, wenn das Atom A zur Gruppe Va des Periodensystems gehört, n eine ganze Zahl von 1 bis 3, a eine ganze Zahl von 0 bis 2 und die Summe n + a = 3 ist, wenn das Atom A zur Gruppe VIa des Periodensystems gehört, und n = 2 und a = 0 ist, wenn das Atom A zur Gruppe VIIa des Periodensystems gehört,



enthält,

worin R⁸ einen nicht hydrolysierbaren zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen oder eine zweiwertige Gruppe mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen, die aus Kohlenstoff-, Wasserstoff- und zur Klasse der Stickstoff-, Schwefel- und Äthersauerstoff-Atome gehörenden Hetero-Atomen besteht und keine direkt aneinander gebundene Heteroatome aufweist, darstellt, q den Wert 0 oder 1 hat und R⁷ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, einen Acylrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen oder einen Rest der Formel -(CH₂CH₂O)_kZ, wobei k eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 und Z ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom ist, darstellt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Masse eine polymerisierbare Siliciumverbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R' ein Alkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass R den Rest

oder einen aus einem Oniumkation und einem Anion zusammengesetzten Katalysator, dessen Kation aus einem einfach positiv geladenen Atom A aus der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems sowie aus einem organischen Teil besteht, der mit insgesamt z Valenzen, die von z Kohlenstoffatomen ausgehen, an A[⊕] gebunden ist und aus weniger als z an A[⊕] gebundenen Liganden besteht, wobei von den genannten z Kohlenstoffatomen mindestens eines, im Falle, dass A ein Atom aus der Gruppe VIIa des Periodensystems ist, jedoch jedes ein zu einem Ring von aromatischem Charakter gehörendes Ringkohlenstoffatom ist, an welchem der Ligand, zu dem es gehört, zumindest dieselbe elektronenabziehende Wirkung wie der Phenylrest hat, und wobei z im Falle, dass das Atom A zur Gruppe Va des Periodensystems gehört, gleich 4, im Falle, dass das Atom A zur Gruppe VIa des Periodensystems gehört, gleich 3 und im Falle, dass das Atom A zur Gruppe VIIa des Periodensystems gehört, gleich 2 ist, enthält, mit Strahlung in Gegenwart katalytischer Mengen Feuchtigkeit bestrahlt, durch welche der Katalysator aktiviert und die Kondensationsreaktion initiiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Atom der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Jod oder Antimon ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Oniumkatalysator ein solcher mit 2 oder 3 oder 4 an A[⊕] gebundenen Phenylgruppen ist.

14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Masse als hydrolysierbares Silan der genannten Art eine Verbindung der allgemeinen Formel

CH₂=CR'COO(CH₂)_p- bedeutet, wobei R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und p den Wert 1 bis 8 hat, und dass m die Zahl 3 ist.

Die Erfindung betrifft wasserfreie polymerisierbare Massen auf Basis von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen sowie ein Verfahren zur Kondensation von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen. Diese hydrolysierbaren Siliciumverbindungen umfassen hydrolysierbare Silane und Siloxane. Polymerisierbare Silane sind Siliciumverbindungen, die mindestens eine labile Gruppe aufweisen. Bei einer labilen Gruppe am Siliciumatom entstehen nur Dimere. Bei zwei labilen Gruppen entsteht bei der Kondensation ein lineares Polymerisat, während bei drei oder mehr labilen Gruppen dreidimensional vernetzte Harze erhalten werden.

Unter «labilen» Gruppen werden beliebige hydrolysierbare Gruppen und das Wasserstoffatom verstanden. Beispiele für labile Gruppen sind Wasserstoff- und Halogenatome sowie Alkoxy-, substituierte Alkoxy-, Aryloxy- und Acyloxyreste. Siliciumverbindungen dieser Art sind seit langem bekannt. Die labilen Gruppen können Heteroatome enthalten sowie linear verzweigt oder cyclisch sein, solange sie hydrolysierbar sind.

Die erfindungsgemässen wasserfreien polymerisierbaren Massen auf Basis von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen

gen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein hydrolysierbares Silan der allgemeinen Formel



in welcher Formel

X einen vom Siliciumatom unter Bildung einer an dasselbe gebundenen Hydroxylgruppe abhydrolysierbaren Molekülteil bedeutet,

R für einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Schwefel bestehenden Organylrest, der unsubstituiert oder nichtbasisch substituiert ist, steht, und

m den Wert 2, 3 oder 4 hat,

oder aus derartigem hydrolysierbarem Silan durch Ersetzen von Paaren von nicht an dasselbe Siliciumatom gebundenen Molekülteilen X durch eine Siloxanbindung knüpfenden Sauerstoff erhältliches hydrolysierbares Siloxan mit mehr als einem an Silicium gebundenen Molekülteil X im Molekül enthalten, und dass sie ausserdem einen Oniumkatalysator der allgemeinen Formel



in der

R² eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die zumindest dieselbe elektronenabziehende Wirkung wie der Phenylrest hat, bedeutet,

R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest darstellt,

A ein Atom der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems ist und

Y[⊖] ein Anion ist, und in der n eine ganze Zahl von 1 bis 4, a eine ganze Zahl von 0 bis 3 und die Summe n + a = 4 ist, wenn das Atom A zur Gruppe Va des Periodensystems gehört, n eine ganze Zahl von 1 bis 3, a eine ganze Zahl von 0 bis 2 und die Summe n + a = 3 ist, wenn das Atom A zur Gruppe VIa des Periodensystems gehört, und n = 2 und a = 0 ist, wenn das Atom A zur Gruppe VIIa des Periodensystems gehört,

oder einen aus einem Oniumkation und einem Anion zusammengesetzten Katalysator, dessen Kation aus einem einfach positiv geladenen Atom A aus der Gruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems sowie aus einem organischen Teil besteht, der mit insgesamt z Valenzen, die von z Kohlenstoffatomen ausgehen, an A[⊕] gebunden ist und aus weniger als z an A[⊕] gebundenen Liganden besteht, wobei von den genannten z Kohlenstoffatomen mindestens eines, im Falle, dass A ein Atom aus der Gruppe VIIa des Periodensystems ist, jedoch jedes ein zu einem Ring von aromatischem Charakter gehörendes Ringkohlenstoffatom ist, an welchem der Ligand, zu dem es gehört, zumindest dieselbe elektronenabziehende Wirkung wie der Phenylrest hat, und wobei z im Falle, dass das Atom A zur Gruppe Va des Periodensystems gehört, gleich 4, im Falle, dass das Atom A zur Gruppe VIa des Periodensystems gehört, gleich 3 und im Falle, dass das Atom A zur Gruppe VIIa des Periodensystems gehört, gleich 2 ist, enthalten.

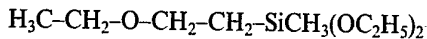
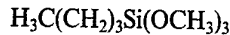
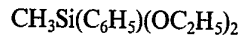
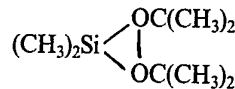
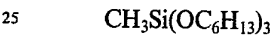
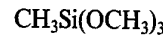
Die Reste R können Kohlenwasserstoffreste sein, sie können aber auch ein oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome als Heteroatome enthalten. Beispiele für Reste R sind aromatische Reste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, wie die Phenyl-, Naphthyl- und Benzothienylgruppe, und aliphatische Reste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die aliphatischen Reste können linear, verzweigt oder cyclisch

4

sein, wie die Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Propyl-, Cyclohexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, Ethoxyethyl-, Ethoxyethoxyethyl-, Thioethoxyethyl-, Tetrahydrofuryl-, Tetrahydrothienyl- und Dioxanylgruppe. Der Rest R kann durch eine nicht-basische funktionelle oder nicht-funktionelle Gruppe substituiert sein. Ein bevorzugter Rest R hat die Formel CH₂=CR'-COO(CH₂)_n-, in der R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und n der Wert 1 bis 8 hat.

Beispiele für Klassen von polymerisierbaren Siliciumverbindungen sind hydrolysierbare Siliciumverbindungen, die z.B. als Silane, Silanole, Siloxane, Alkoxysilane, Aryloxysilane, Acyloxysilane, Halogenalkylsilane oder Halogenarylsilane unter die weiter oben angegebene allgemeine Formel fallen. Aus der Silankondensation ist allgemein bekannt, dass beliebige funktionelle Gruppen in die Seitenkette eines alkyl- oder arylsubstituierten Silans eingeführt werden können, ohne die Funktionalität des Silans während der Kondensation zu beeinflussen, so dass eine detaillierte Beschreibung geeigneter Substituenten nicht erforderlich ist.

Spezielle Verbindungen innerhalb der breiten Klasse von polymerisierbaren Siliciumverbindungen sind z.B.:



Bekanntlich können Polymere mit mindestens einer seiten- oder endständigen polymerisierbaren Silangruppe auf verschiedene Weise gehärtet werden. Beispiele für härtbare silylsubstituierte Polymere dieser Art sind polymerisierbare Polyurethane mit Silanendgruppen (vgl. US-PS 3 632 557; insbesondere Spalte 5, Zeile 47 bis Spalte 6, Zeile 6) und radikalisch polymerisierbare Polymere von olefinisch ungesättigten Silanen und deren Copolymere mit anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren (vgl. US-PSen 3 449 293; 3 453 230; 3 542 585 und 3 706 697).

Zur Regelung der Kondensation bzw. Hydrolyse sind verschiedene Verfahren bekannt und bei der Kondensation von Silanen und Siloxanen können zahlreiche bekannte Katalysatorsysteme eingesetzt werden. Jedes dieser Verfahren und jeder dieser Katalysatoren beeinflusst in besonderer Weise die Reaktionsbedingungen und die Eigenschaften des Produkts. Beispielsweise begünstigen starke Säuren die Bildung niedermolekularer cyclischer Polymereinheiten; Silanole werden in nahezu neutralen Lösungen stabilisiert und kondensieren in Gegenwart von starken Basen vorzugsweise zu Siloxanen; Lewis-Säure-Metallsalzkatalysatoren, wie Zinn(II)-chlorid, erfordern Wärme und hydrolysierbare Metallester härten bereits bei Raumtemperatur. Durch geeignete Kombination von Katalysatoren und Reaktionsbedingungen können daher

diese Variablen auf das jeweils günstigste Gleichgewicht eingestellt werden.

Das in den erfindungsgemässen polymerisierbaren Massen enthaltene Katalysatorsystem ist ein neuer Katalysator für die Kondensation hydrolysierbarer Siliciumverbindungen.

Dieser Katalysator ist lagerstabil, wenn man ihn unter wasserfreien Bedingungen mit dem Silan bzw. Siloxan vermischt, und er wird durch Bestrahlung in Gegenwart von katalytischen Feuchtigkeitsmengen aktiviert, wobei z.B. die Luftfeuchtigkeit ausreicht. Diese Katalysatoren sind schnell wirksam und ergeben Polymere mit ausgezeichneten Eigenschaften.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Kondensation von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Masse, die ein hydrolysierbares Silan oder Siloxan und einen Oniumkatalysator enthält, wie sie in der Definition der erfindungsgemässen Massen definiert sind, mit Strahlung in Gegenwart katalytischer Mengen Feuchtigkeit bestrahlt, durch welche der Katalysator aktiviert und die Kondensationsreaktion initiiert wird. Unter «Feuchtigkeit» soll bei der Definition des erfindungsgemässen Verfahrens Wasser verstanden werden.

Zur einfacheren Beschreibung der Oniumkatalysatoren wird das Atom der Gruppe Va, VIa bzw. VIIa, auf das sich die Nomenklatur des Addukts hauptsächlich bezieht (vgl. z.B. Phosphor-Phosphonium, Schwefel-Sulfonium oder Jod-Jodonium), im folgenden als nominatives Atom bezeichnet. Bei der Beschreibung der Gruppen der genannten Katalysatoren bedeutet «aromatisch» einen aromatischen Ring, nämlich

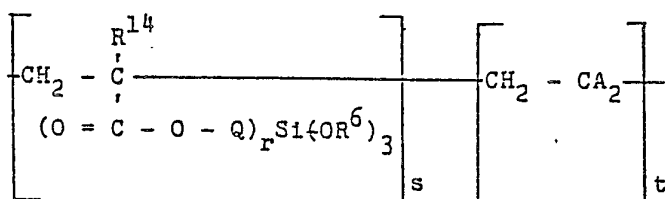
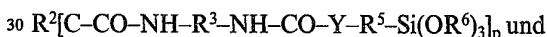
einen Kohlenstoffwasserstoffring, der an das nominative Atom gebunden ist und zumindest die gleiche Elektronen-abziehende Wirkung wie der Phenylrest hat. Spezielle Beispiele für Reste R^2 sind die Phenyl-, Naphthyl-, Thienyl-, Furanyl- und Pyrazolylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sind.

Diese Oniumverbindungen sind bereits bekannt. So ist z.B. in den BE-PSen 833 472, 828 668, 828 669 und 828 670 die Verwendung bestimmter Oniumverbindungen als Katalysatoren für die kationische Polymerisation von spezifischen Monomeren beschrieben, z.B. für cyclische Organosiliciumverbindungen, Vinylharze, cyclische Ether, cyclische Ester, cyclische Sulfide, Epoxyharze, Phenolharze, Polyamine, Lactone, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze. Auf ihre Verwendung bei der Herstellung von Silikonen geht nur die BE-PS 828 670 ein, in der cyclische Organosiliciumverbindungen durch eine katalytische Ringöffnungsreaktion, ähnlich der Polymerisation von Epoxyharzen, polymerisiert werden. Eine katalytische Silankondensation, wie sie erfindungsgemäss durchgeführt wird, ist jedoch nicht beschrieben.

Die in den erfindungsgemässen Massen enthaltenen hydrolysierbaren Silane weisen die folgende allgemeine Formel auf



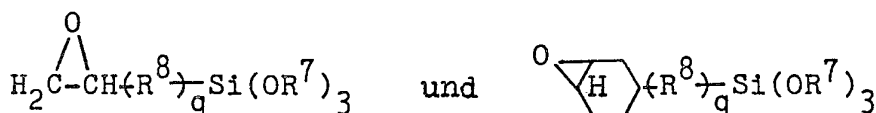
und zu bevorzugten hydrolysierbaren Verbindungen gehören solche der Formel



wobei R, X und m die vorstehende Bedeutung haben, R^2 einen mehrwertigen Rest darstellt, der durch Abspalten von p-Hydroxylgruppen aus einer Polyhydroxyverbindung mit einem Molekulargewicht von 200 bis 6000 entsteht, p eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, R^3 einen zweiwertigen Alkylenrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen aromatischen Rest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkylenrest eines Diisocyanats nach Abspaltung der Isocyanatgruppen darstellt, (R^3 kann z.B. aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch oder aromatisch sein), Y eine zweiwertige Brückengruppe: -O-, -S- oder -NR⁴- bedeutet, wobei R^4 ein Wasserstoffatom oder ein niedriger Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R^5 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoff-

rest oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffetherrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, R^6 einen niederen Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe bedeutet, R^{14} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, Q einen Alkylenrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen darstellt, A ein Wasserstoff- oder Chloratom, eine Methyl-, Phenyl- oder Nitrilgruppe oder einen Alkoxy-carbonylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei mindestens ein Rest A ein Wasserstoff- oder Chloratom oder eine Methylgruppe ist, s einen Wert von mindestens 1, (s+t) einen Wert von etwa 2 bis 40 und r den Wert 0 oder 1 haben.

Bevorzugte hydrolysierbare Siliciumverbindungen sind Silane mit Epoxyendgruppen der allgemeinen Formel



wobei R^8 einen nicht hydrolysierbaren zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest (teilweise oder ganz aliphatisch oder aromatisch) mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen Rest mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, der aus C-, H-, N-, S- und O-Atomen besteht (die Grundkette des zweiwertigen Rests enthält nur diese Atome), wobei die letztgenannten in Form von Etherbindungen vorliegen. Die Grundkette des zweiwertigen Kohlenwasserstoffrestes

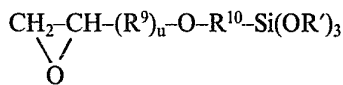
enthält keine zwei benachbarten Heteroatome. Diese Definition gilt für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste von beschriebenen verwendbaren hydrolysierbaren Silanen mit Epoxyendgruppen. q hat den Wert 0 oder 1 und R^7 ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, ein Acylrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel $(CH_2CH_2O)_kZ$, wobei k eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 und Z ein aliphati-

schers Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom ist.

Geeignete hydrolysierbare Silane mit Epoxyendgruppen, die in den erfindungsgemässen Massen enthalten sein können, sind z.B. Silane der vorstehenden Formel, wobei R^8 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, z.B. eine Methyl-, Ethyl-, Decalen-, Phenyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Methylcyclohexyl-, 2-Ethylbutyl- oder Allen-Gruppe, oder einen Etherrest darstellt, z.B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$, R^7 ist ein beliebiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Vinyl- oder Allylgruppe, ein beliebiger Acylrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Formyl-, Acetyl- oder Propionylgruppe, oder ein beliebiger Rest der Formel $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{Z}$, in der k eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1, z.B. die Zahl 2, 5 oder 8, und Z ein Wasserstoffatom oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen ist, z.B. eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Vinyl- oder Allylgruppe.

Die reaktiven Massen können gegebenenfalls andere Materialien enthalten, die mit den Silanen oder, im Fall von Silanen mit Epoxyendgruppen, mit den Epoxygruppen copolymerisierbar sind. Ferner können bei Silan- oder Siloxanmassen übliche Additive verwendet werden, z.B. Füllstoffe, Farbstoffe, Fließfähigkeitsregler, Verdickungsmittel und Strahlungsabsorbentien, z.B. UV-Absorbentien, um die Strahlungsempfindlichkeit der Katalysatoren zu verbessern.

Besonders bevorzugte Siliciumverbindungen mit Epoxyendgruppen haben die Formel



in der R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Alkylreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, R' ein Alkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist und u den Wert 0 oder 1 hat.

Die Anwesenheit von katalytischen Feuchtigkeitsmengen in Form von Wasser hat sich als notwendig erwiesen, um die Kondensation der Siliciumverbindungen zu initiieren. Hierzu reicht die Luftfeuchtigkeit gewöhnlich aus, jedoch kann man dem System Wasser zusetzen, falls dies erwünscht ist oder die Polymerisation unter Luftausschluss durchgeführt werden muss.

Spezielle Beispiele für geeignete Oniumsalze sind:

A. Oniumsalze mit einem Kation der Gruppe Va:

4-Acetophenyltriphenylammoniumchlorid
Tetra-(4-chlorphenyl)-phosphoniumjodid
Tetraphenylphosphoniumjodid
Tetraphenylphosphoniumhexafluorophosphat
(4-Bromphenyl)-triphenylphosphoniumhexafluorophosphat
Tetraphenylarsoniumtetrafluoroborat
Tetraphenylwismutoniumchlorid
Di-(1-naphthyl)-dimethylammoniumtetrafluoroborat,
Tri-(3-thienyl)-methylammoniumtetrafluoroborat.

Beispiele für diese und andere Oniumsalze sowie ihre Herstellung sind in der BE-PS 828 668 beschrieben.

B. Oniumsalze mit einem Kation der Gruppe VIa:

Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat
4-Chlorphenyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat
Triphenylsulfoniumjodid
4-Cyanphenyldiphenylsulfoniumjodid
Triphenylsulfoniumsulfat
2-Nitrophenylphenylmethylsulfoniumsulfat
Triphenylsulfoniumacetat

Triphenylsulfoniumtrichloracetat
Triphenyltelluroniumpentachlorobismutat
Triphenylselenoniumhexafluoroantimonat.

Beispiele für diese und andere Oniumsalze sowie ihre Herstellung sind in den BE-PSen 828 670 und 833 472 beschrieben.

C. Oniumsalze mit einem Kation der Gruppe VIIa:

Diphenyljodoniumjodid
4-Chlorphenylphenyljodoniumjodid
10 Diphenyljodoniumchlorid
4-Trifluormethylphenylphenyljodoniumtetrafluoroborat
Diphenyljodoniumsulfat
Di-(4-methoxyphenyl)-jodoniumchlorid
Diphenyljodoniumtrichloracetat
15 4-Methylphenylphenyljodoniumtetrafluoroborat
Diphenylbromoniumchlorid
1-(2-Carboethoxynaphthyl)-phenyljodoniumchlorid
2,2'-Diphenyljodoniumhexafluorophosphat.

Beispiele für diese und andere Halogeniumsalze und ihre Herstellung sind in den BE-PSen 828 669 und 845 746 beschrieben.

Die Menge des in den photopolymerisierbaren Massen der Erfindung verwendeten, latent photokatalytischen Oniumsalzes ist nicht kritisch, beträgt jedoch üblicherweise etwa 0,01 bis 10,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das polymerisierbare Silan, und vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der kondensierbaren Silanmasse. Die Verwendung grösserer Mengen des Oniumsalzes bewirkt im allgemeinen keine erhöhte Polymerisation, während bei Verwendung geringerer Mengen das Ausmass der Polymerisation verringert werden kann.

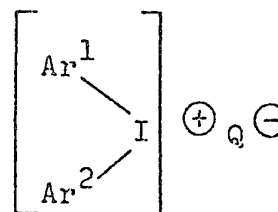
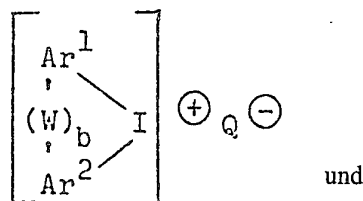
Die erfindungsgemässen Massen können dadurch hergestellt werden, dass man das Oniumsalz mit der hydrolysierbaren Siliciumverbindung vermischt, bis sich eine Lösung bildet. Da viele Oniumsalze in der Siliciumverbindung nur beschränkt löslich sind, ist es oft von Vorteil, das Oniumsalz in einem flüssigen, gegenüber den Komponenten der Masse inerten Verdünnungsmittel zu lösen und dann diese Lösung mit der Siliciumverbindung zu vermischen. Als inerte Verdünnungsmittel eignen sich z.B. Alkohole, wie Ethanol, Ester, wie Ethylacetat, Ether, wie Diethylether, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlorethan und Nitrile, wie Acetonitril. Wegen der Lagerstabilität müssen diese Lösungsmittel und Lösungen wasserfrei sein.

Die erfindungsgemässen Massen eignen sich zur Herstellung von Überzügen auf verschiedenen Substraten. Sie können jedoch auch zur Herstellung von Ölen, Grundiermitteln, z.B. Isoliergrund, Dichtungsmaterialien und Kautschuken verwendet werden, wobei sie insbesondere für Anwendungsbereiche geeignet sind, in denen diese Materialien in situ durch Bestrahlung hergestellt werden müssen. Die erfindungsgemässen Massen können durch Sprühen, Streichen, Tauchen, Walzen, Giessen oder andere übliche Beschichtungsverfahren auf Substrate aufgebracht werden.

Die erfindungsgemässen Massen können bestimmte Additive enthalten, um die Eigenschaften des polymerisierten bzw. gehärteten Produktes zu ändern. Beispielsweise kann man Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher und Füllstoffe verwenden, solange diese Materialien ein ausreichendes Eindringen von Strahlung in die Masse zum Aktivieren des photokatalytischen Oniumsalzes nicht verhindern.

Die Photopolymerisation und Aushärtung der erfindungsgemässen Massen erfolgt durch Bestrahlen mit geeigneten Strahlungsquellen, die vorzugsweise aktinische Strahlung mit einer Wellenlänge innerhalb des ultravioletten und sichtbaren Spektralbereiches, in dem der Photokatalysator Absorptionsbanden aufweist, emittieren. Geeignete Strahlungsquellen sind z.B. Quecksilber-, Xenon-, Kohlebogen- und

Wolframlampen sowie Sonnenlicht. Die Belichtungszeit kann weniger als 1 Sekunde bis zu 10 Minuten oder mehr betragen, je nach der Menge des jeweiligen hydrolysierbaren Silans und des verwendeten photokatalytischen Oniumsalzes, der Strahlungsquelle, dem Abstand der Strahlungsquelle und der Dicke des zu polymerisierenden Materials. Die Masse kann auch durch Elektronenbestrahlung polymerisiert werden. Hierbei ist im allgemeinen eine Dosis von weniger als $1 \cdot 10^4$ Gy bis zu $100 \cdot 10^4$ Gy oder mehr erforderlich, um die Polymerisation bzw. Härtung zu bewirken. Durch Elektronenbestrahlung können stark gefüllte Massen wirksamer und schneller gehärtet werden als durch Belichtung mit aktinischer Strahlung.

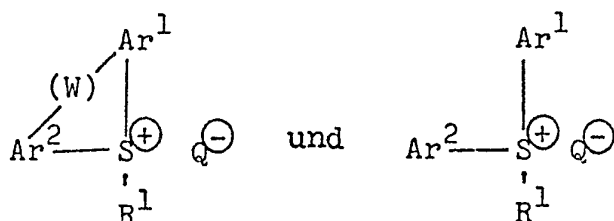


wobei Ar^1 und Ar^2 aromatische Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, z.B. Phenyl-, Naphthyl-, Thienyl-, Furanyl-

oder Pyrazolylgruppen, W eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ | \\ \text{S}=\text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array}$ oder $\text{R}^{11}-\text{N}$, wobei R^{11} ein Arylrest

mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Acylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ist (z.B. eine Phenyl-, Acyl- oder Benzoylgruppe), eine C-C-Bindung oder der Rest: $\text{R}^{12}-\text{C}-\text{R}^{13}$, wobei R^{12} und R^{13} Wasserstoffatome, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, ist, b den Wert 0 oder 1 hat und Q ein halogenhaltiges Komplexanion, z.B. ein Tetrafluorborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroarsenat-, Hexachloroantimonat- oder Hexafluoroantimonatanion, eine fluoraliphatische Sulfonsäure, ein Bis- (fluor-aliphatisch-sulfonyl)-methan oder ein Bis- (fluor-aliphatisch-sulfonyl)-imid bedeutet. Fluoraliphatische Sulfonsäuren, Methane und Imide sowie ihre Herstellung sind in der US-PS 4 049 861 beschrieben. In bevorzugten Verbindungen dieser Gruppe hat n den Wert 0. Ferner sind in bevorzugten Verbindungen Ar^1 und Ar^2 Phenylgruppen.

Bevorzugte aromatische Sulfoniumsalze haben die Formeln:



wobei Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden sind und die bei den aromatischen Jodoniumsalzen definierten aromatischen Reste bedeuten und R^1 , W und Q die vorstehende Bedeutung haben. In bevorzugten Verbindungen dieser Gruppe sind Ar^2 und R^1 Phenylgruppen.

Spezielle Beispiele für bevorzugte aromatische Oniumsalz-Photokatalysatoren sind:
Diphenyljodoniumtetrafluorborat

Die Polymerisation und Aushärtung der Masse ist eine «ausgelöste» Reaktion, d.h. wenn die Zersetzung des photokatalytischen Oniumsalzes durch Bestrahlung einmal initiiert worden ist, schreitet die Polymerisation und Aushärtung fort, selbst wenn man die Bestrahlung unterbricht. Durch Einwirken von Wärmeenergie während oder nach der Bestrahlung kann die Polymerisation und Aushärtung wesentlich beschleunigt werden.

Bevorzugte latent photokatalytische Oniumsalze für die bevorzugten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Epoxyendgruppen sind aromatische Jodonium- und Sulfoniumsalze von halogenhaltigen Komplexanionen.

Die bevorzugten aromatischen Jodoniumsalze haben die Formeln:

25 Diphenyljodoniumhexafluorophosphat

Diphenyljodoniumhexafluoroarsenat

Diphenyljodoniumhexachloroantimonat

Diphenyljodoniumhexafluoroantimonat

Diphenyljodonium-bis- (trifluormethylsulfonyl)-methan.

30 Ebenfalls bevorzugte aromatische Oniumsalz-Photokatalysatoren sind die entsprechenden Triphenylsulfoniumsalze. Andere bevorzugte Salze, z.B. Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Tritolylsulfoniumhexafluorophosphat und Methyltriphenylsulfoniumtetrafluorborat, sind in der BE-PS

35 845 746 genannt.

Die in den photopolymerisierbaren Massen der Erfindung vorzugsweise verwendbaren aromatischen Jodoniumsalz-Photokatalysatoren sind selbst nur im UV-Bereich lichtempfindlich. Sie können jedoch im nahen Ultraviolett und im sichtbaren Spektralbereich durch an sich bekannte Sensibilisatoren für photolysierbare Jodoniumverbindungen sensibilisiert werden; vgl. US-PS 3 729 313. Geeignete Sensibilisatoren sind z.B. Aminotriarylmethan-Farbstoffe und gefärbte aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe.

45 Die aromatischen Sulfoniumsalz-Photokatalysatoren sind ebenfalls im allgemeinen nur im Ultraviolett empfindlich. Sie können ebenfalls im nahen Ultraviolett und im sichtbaren Spektralbereich durch aromatische tertiäre Amine und aromatische polycyclische Verbindungen mit mindestens drei kondensierten Benzolringen und einer Ionisationsenergie von weniger als etwa 7,9 eV (berechnet nach der Methode von F.A. Matsen, J. Chem. Physics, Bd. 24, S. 602 (1956)) sensibilisiert werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Massen, die hydrolysierbare Siliciumverbindungen mit Epoxyendgruppen und ein aromatisches Jodonium- oder Sulfoniumsalz mit einem Anion, das sich von einem halogenhaltigen Komplex oder einer hochfluorierten aliphatischen Sulfon- oder Sulfonyl-Protonensäure ableitet, als Photokatalysator enthalten, können ferner zu etwa 50 Gewichtsprozent oder mehr eines Comonomers enthalten, das kationisch polymerisiert werden kann, z.B. Styrol, Methylstyrol, Vinylamide und Vinylether. Besonders bevorzugte kationisch polymerisierbare Comonomere sind jedoch Epoxyverbindungen, z.B. 1,4-Butandiol diglycidylether, der Diglycidylether von Bisphenol A, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat oder 1,4-(2,3-epoxypropoxy)-butan.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile und Pro-

zente beziehen sich auf das Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

100 Teile Dimethoxysilan werden mit 1 Teil Diphenyljodoniumchlorid versetzt. Das wasserfreie Gemisch wird gerührt, um den Katalysator zu lösen, und dann als 5 mm dicke Schicht in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit mit einer Quecksilberdampfampe in einem Abstand von 17,5 cm bestrahlt. Nach etwa 1 Minute ist das Gemisch zu einem viskosen Material mit einer Viskosität von etwa $1\,000\,000 \cdot 10^{-3}$ Pa·s polymerisiert.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man anstelle von Diphenyljodoniumchlorid, Diphenyljodoniumjodid, Diphenyljodoniumhexafluorophosphat, Triphenylsulfoniumchlorid, Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat oder Triphenylsulfoniumbis-(trifluormethylsulfonyl)-methan verwendet.

Die vorstehenden Versuche werden für jeden Photokatalysator unter Verwendung von Katalysatormengen von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent wiederholt, wobei ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Proben der jeweiligen nicht-polymerisierten wasserfreien Massen werden unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluss gelagert, wobei sie mindestens zwei Monate unpolymert bleiben.

Beispiel 2

100 Teile Phenyltriethoxysilan werden mit 2,5 Teilen Diphenyljodoniumchlorid und 0,25 Teile 2-Ethyl-9,10-dimethoxyanthracen versetzt. Die Mischung wird in einer dicht verschlossenen braunen Flasche aufbewahrt. Nach mindestens 2 Monaten ist die Mischung immer noch flüssig. Polyethylenterephthalat wird mit der Mischung beschichtet und mit einer 275 W-Sonnenlampe in einem Abstand von 12,7 cm belichtet. Nach etwa 1 Stunde erhält man einen brüchigen Überzug. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man Diphenyljodoniumjodid, Diphenyljodoniumhexafluorophosphat, Triphenylsulfoniumchlorid, Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat oder Triphenylsulfoniumbis-(trifluormethylsulfonyl)-methan anstelle von Diphenyljodoniumchlorid verwendet.

Beispiel 3

Ein mit Trialkoxysilyl-Endgruppen verkapptes Polymerisat wird durch Umsetzen von Polyoxypropylenglykol (MG 3000), Toluylendiisocyanat und γ -Aminopropyltriethoxysilan hergestellt. 100 Teile dieses Polymerisats werden mit 1 Teil Diphenyljodoniumchlorid und 0,2 Teil 2-Ethyl-9,10-dimethoxyanthracen in 15 ml Ethylacetat versetzt. Das Gemisch wird gerührt, bis die Materialien vollständig dispergiert sind und dann unter Druck in eine Presstube eingefüllt und verschlossen. Nach 2 Wochen wird ein dünner Strang des Materials aus der Tube gepresst und etwa 5 Minuten mit einer Sonnenlampe bestrahlt, wobei dieser zu einem zähen, kautschukartigen Material härtet.

Bei Verwendung von Triphenylsulfoniumbromid anstelle von Diphenyljodoniumchlorid kann das Material selbst nach 3 Monaten aus der Tube gepresst und durch etwa 5minütiges Belichten mit einer Sonnenlampe gehärtet werden.

Beispiel 4

Beispiel 2 wird unter Verwendung von Vinyltriethoxysilan anstelle von Phenyltriethoxysilan wiederholt. Nach 2minütiger Belichtung mit einer Sonnenlampe entsteht ein zusammenhängender Film, der selbsttragende Eigenschaften besitzt und vom Substrat abgezogen werden kann. Beim Auftragen des Gemisches auf Polyethylenterephthalat, das mit

Polyvinylidenchlorid grundiert worden ist, entsteht ein fest haftender Überzug mit wasserabstossenden Eigenschaften.

Bei Wiederholung des Beispiels unter Verwendung von Di-(4-tolyl)-jodoniumhexafluorophosphat als Katalysator härtet der Überzug in etwa 2 Minuten.

Beispiel 5

Ein Oligomer mit seitenständigen Trimethoxysilangruppen wird durch Erhitzen eines Gemisches aus 87,3 Teilen γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 12,7 Teilen 3-Mercaptopropandiol-1,2 und 0,5 Teil Azobisisobutyronitril in einem 80 °C heißen Ölbad hergestellt. Das Gemisch erwärmt sich schnell auf 84,5 °C, worauf man es dem Kühlbad entnimmt und abkühlen lässt. Es entsteht ein Oligomer mit seitenständigen Trimethoxysilangruppen und einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von etwa 900.

Durch Auflösen von 100 g des Oligomers in 100 g wasserfreiem Aceton und Versetzen mit 5,0 g Diphenyljodoniumhexafluorophosphat und 0,5 g 2-Chlorthioxanthon wird eine Beschichtungsmasse hergestellt. Diese trägt man in einer Dicke von etwa 5 μ m auf Celluloseacetat-butyrat auf und lässt das Aceton verdampfen. Der Überzug wird 5 Minuten mit einer Sonnenlampe belichtet, wonach er eine beträchtliche Kratzbeständigkeit gegenüber Stahlwolle aufweist.

Beispiel 6

Ein Poly-(alkylenether) mit Trimethoxysilanendgruppen wird durch Vermischen von 1 Mol Polyoxyethylendiol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 mit 2 Mol γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan und etwa 2stündiges Rühren des Gemisches unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen bei etwa 60 °C hergestellt. 40 Teile des Produkts werden mit 360 Teilen Aceton, 1 Teil Diphenyljodoniumhexafluorophosphat und 0,1 Teile 2-Ethyl-9,10-dimethoxyanthracen versetzt, worauf man das Gemisch bis zur Dispersion rührt, dann in einer Dicke von etwa 5 μ m auf eine Glasplatte aufträgt und 5 Minuten mit einer Sonnenlampe belichtet. Hierauf wird die Platte mit Wasser gespült und getrocknet. Beim Behandeln der Platte mit Wasserdampf aus einem Dampfbad bildet sich auf der beschichteten Oberfläche kein Schleier. Selbst nach mehrmaligem Spülen der Platte mit Wasser bleibt die Schleierbeständigkeit des Überzugs erhalten.

Beispiel 7

1,5 g 3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyltrimethoxysilan werden mit 0,05 g Diphenyljodoniumhexafluorophosphat versetzt, worauf man die erhaltene Lösung auf ein geeignetes Substrat, z.B. einen 100 μ m grundierten Polyester, aufbringt. Der Überzug wird 4 Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt. Hierauf bestimmt man die Abriebfestigkeit des Überzugs nach ASTM D968 und ASTM D1003. Es wird eine prozentuale Trübungszunahme (ΔH) von 4% ermittelt.

$$\Delta H = \frac{\text{Anfangstrübung} - \text{Endtrübung}}{\text{Anfangstrübung}} \times 100$$

Der Überzug besitzt ferner ausgezeichnete Abriebbeständigkeit gegenüber Stahlwolle.

Diese Werte liegen günstig im Vergleich zu Trübungswerten von handelsüblichen Beschichtungsmaterialien. Die Trübungswerte betragen bei Polyester (Polyethylenterephthalat) 78%, bei Acrylharzen 60%, bei Lexan 77% und bei Abcite AR 22%. Abriebsbeständige Überzüge, die gemäss der US-PS 4 049 861 aus dem in diesem Beispiel verwendeten Monomer hergestellt worden sind, zeigen ebenfalls Trübungswerte unterhalb 10%. Die erfindungsgemäss erzielte ausgezeichnete Abriebbeständigkeit ist angesichts der allgemeinen Schwierigkeit beim Auffinden zufriedenstellender Härtungs-

katalysatoren für Epoxysilane und der Härtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemässen Katalysatoren überraschend.

Beispiel 8

Ersetzt man das in Beispiel 7 verwendete 3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyltrimethoxysilan durch ein Vorkondensat dieses Silans, das durch Erhitzen einer Lösung von 16,5 g des Silans in 16,5 g Ethanol und 8,0 g Wasser, das einen Tropfen 0,1 n Salzsäure enthält, auf 80 °C (um den Alkohol abzustreifen) hergestellt worden ist, so beträgt die Trübungszunahme nur 1,3%. Der Überzug besitzt ausgezeichnete Abriebfestigkeit gegenüber Stahlwolle.

Beispiel 9

Wiederholt man Beispiel 7 unter Verwendung von 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan in 1,5 g Isopropanol anstelle von 3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyltrimethoxysilan, so entsteht ein kratzfester Überzug mit einer Trübung von 7,0%. Der Überzug besitzt ausgezeichnete Abriebfestigkeit gegenüber Stahlwolle.

Beispiel 10

In mehreren Versuchen wird Beispiel 8 wiederholt, wobei man die folgenden Katalysatoren anstelle von Phenyljodoniumhexafluorophosphat verwendet. Die jeweilige Trübungszunahme (ΔH) ist ebenfalls angegeben.

Katalysator	ΔH (%)
a. Diphenyljodoniumhexafluoroantimonat	2,9
b. Diphenyljodoniumtetrafluoroborat	13,7
c. Diphenyljodoniumhexafluorophosphat	1,3
d. Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat	2,8
e. Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat	1,3

Die einzelnen Proben besitzen gute Abriebfestigkeit gegenüber Stahlwolle.

Beispiel 11

Eine Lösung von 2 Teilen eines gemäss Beispiel 8 hergestellten Vorkondensats, 1 Teil Tetraethoxysilan und 0,1 Teil Diphenyljodoniumhexafluorophosphat in 3 Teilen Isopropanol wird auf eine 100 μm -Polyesterfolie aufgetragen und 30 Sekunden mit einer 140 W-UV-Lampe belichtet. Der erhaltene Überzug ergibt bei der Prüfung nach ASTM D968 und D1003 einen ΔH -Wert von 2,0.

Beispiel 12

5 g eines gemäss Beispiel 8 hergestellten Vorkondensats von 3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyldimethoxysilan, 5 g eines Vorkondensats von Tetraethoxysilan, das durch Erhitzen eines Gemisches aus 16,5 g Tetraethoxysilan, 16,5 g Ethanol und 8,0 g Wasser, das einen Tropfen 0,1 n HCl enthält, unter Rückfluss bei 80 °C (um das Ethanol abzustreifen) hergestellt worden ist, 1,65 g Isopropanol und 0,2 g Diphenyljodoniumhexafluorophosphat werden miteinander vermischt. Die erhaltene Lösung wird auf eine grundierte Polymethylmethacrylatfolie durch Fliessbeschichtung aufgetragen und 5 Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt. Es entsteht ein abriebfester Überzug mit einem ΔH -Wert von 4,5.

Beispiel 13

Beispiel 7 wird wiederholt, jedoch versetzt man die Beschichtungsmasse mit 0,4 g Tetraisopropyltitanat. Nach der Bestrahlung mit einer UV-Lampe entsteht ein Überzug, der gegenüber Sand und Stahlwolle abriebbeständig ist.

Beispiel 14

Zur Erläuterung der Photokatalysatorkonzentration zersetzt man Tetraethoxysilan mit den folgenden Katalysatormengen, trägt das Material auf Glas auf und bestrahlt den Überzug 5 Minuten mit einer 140 W-UV-Lampe in einem Abstand von etwa 20 cm.

a. 0,0%	$\text{C}_2\text{J}^+ \text{PF}_6^-$	keine Polymerisation
b. 0,05%	do.	brüchiger harter Überzug
c. 0,5%	do.	do.
d. 1,0%	do.	do.
e. 2,0%	do.	do.
f. 0,0%	$\text{C}_3\text{S}^+ \text{SbF}_6^-$	keine Polymerisation
g. 0,05%	do.	brüchiger harter Überzug
h. 0,5%	do.	do.
i. 1,0%	do.	do.
j. 2,0%	do.	do.

Beispiel 15

Die Wirksamkeit anderer Oniumsalze bei der katalytischen Photopolymerisation von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen wird dadurch erläutert, dass man Tetraethoxysilan mit 1,0 Gewichtsprozent der folgenden Oniumsalze versetzt, das Material auf Glas aufträgt und den Überzug mit einer 140 W-UV-Lampe in einem Abstand von etwa 20 cm bestrahlt. Hierbei wird die zur Bildung einer klebfreien Oberfläche erforderliche Zeit bestimmt.

Photokatalysator	Zeit bis zum klebfreien Zustand
a. $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{PF}_6^-$	15 min
b. $\text{C}_4\text{P}^+ \text{PF}_6^{-(1)}$	
c. $\text{C}_3\text{S}^+ \text{Cl}^{-(2)}$	2 h
d. $\text{C}^{\text{J}^+} \text{Cl}^{-(2)}$	16 h

(1) in Lösung
(2) plus 0,2 Gewichtsprozent 2-Ethyl-9,10-dimethoxyanthracen.

Beispiel 16

Um die Eignung der erfindungsgemässen Massen zur Herstellung kratzfester Überzüge auf photographischen Filmen zu erläutern, werden 40 Teile 1,4-Bis-(3,4-epoxypropoxy)butan, 60 Teile 3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyltrimethoxysilan und 1 Teil Diphenyljodoniumhexafluorophosphat vermischt und in einem lichtundurchlässigen Gefäss gelagert, in dem es mindestens 3 Monate zu keiner Polymerisation kommt. Streifen von entwickelten photographischen 35 mm-Filmen (sowohl Triacetat als auch Polyester) werden in einer Dicke von etwa 100 μm kontinuierlich mit der Masse beschichtet und dann 6 Sekunden mit einer 140 W-UV-Lampe bestrahlt, wobei jeweils kratzfeste Überzüge mit einem ΔH -Wert von 8 bis 10% erhalten werden.

Zum Schutz von photographischen Materialien, z.B. Mikrofilmen, Drucken oder Diapositiven, kann man nicht nur die Oberfläche der Emulsionsschichten beschichten, sondern insbesondere bei transparenten Materialien, wie Mikrofilmen und Dias, können durch Beschichten der Rückseite der Schicht oder des Trägers die Haltbarkeit des Filmes und seine Kratzfestigkeit verbessert werden.

Beispiel 17

4 g eines durch Kondensation der Silangruppen herge-

stellten Vorkondensats von 3- (2,3-Epoxypropoxy)- propyl-trimethoxysilan werden mit 0,2 g $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{Cl}^-$ und 0,02 g 2-Chlorthioxanthon sowie 2 g Ethanol versetzt, um die Löslichkeit zu verbessern. Die Lösung wird auf einen 100 μm grundierten Polyester aufgetragen, worauf man den Überzug

60 Minuten mit einer 140 W-UV-Lampe belichtet. Hierbei entsteht ein zäher abriebfester Überzug. Eine Probe der aufgetragenen Überzugsmasse, die lediglich dem Licht einer Zimmer-Leuchtstoffröhre ausgesetzt worden ist, wird nach 12
5 Stunden klebfrei, ohne jedoch abriebfest zu sein.