



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 21 922 T2** 2006.06.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 299 448 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 21 922.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/29965**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 976 732.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/000758**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.10.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 59/68** (2006.01)

G03F 7/029 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C08F 16/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

602855 26.06.2000 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**MAHONEY, S., Wayne, Saint Paul, US; WILLETT,
S., Peggy, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **BESCHLEUNIGER GEEIGNET FÜR DURCH ENERGIE POLYMERISIERBARE 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

[0001] Die Erfindung betrifft Beschleuniger, welche für durch Energie polymerisierbare Zusammensetzungen, die ein kationisch härtbares Material umfassen; für durch Energie polymerisierbare Zusammensetzungen, welche ein kationisch härtbares Material und ein Zwei-Komponenten-Initiatorsystem umfassen, wobei das Initiatorsystem mindestens ein organometallisches Komplexsalz und mindestens einen Beschleuniger umfasst, brauchbar sind; und ein Verfahren zur Härtung der Zusammensetzungen. Diese Erfindung betrifft ebenfalls die Herstellung von Gegenständen, welche die gehärteten Zusammensetzungen umfassen. Zusätzlich zu anderen Anwendungen sind die Zusammensetzungen als geformte Gegenstände, als Beschichtungszusammensetzungen, einschließlich abriebbeständigen Beschichtungen, als Klebstoffe, einschließlich Baukleber bzw. Konstruktionsklebstoffe, und als Bindemittel für Schleifmittel und magnetische Medien brauchbar. Die Erfindung betrifft ebenfalls Stoffzusammensetzungen, welche ein organometallisches Komplexsalz und mindestens eine Verbindung, die aus den hierin beschriebenen Verbindungen der Klasse 1 gewählt ist, umfassen.

[0002] Übergangsmetallsalze, die ein organometallisches Kation und ein nicht-nukleophiles Gegenion umfassen, haben sich als photochemisch aktivierte Initiatoren für die kationische Additionspolymerisation erwiesen. Diese Photoinitiatorsalze schließen (Cyclopentadienyl) (Aren) Eisen⁺-Salze der Anionen PF₆⁻ und SbF₆⁻ ein. In entsprechender Weise sind bestimmte Klassen dieser Salze dafür bekannt, thermisch aktivierte Härtungsmittel für kationische Polymerisationen zu sein.

[0003] Für viele kommerzielle Anwendungen sind die Monomere, welche polymerisiert werden, häufig multifunktionell (das heißt, sie enthalten mehr als eine polymerisierbare Gruppe pro Molekül), zum Beispiel Epoxide wie Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA). Mischungen von multifunktionellen Monomeren wie Epoxiden und Polyalkoholen (Polyolen) oder Polyepoxiden und Polyalkoholen können eine säure-katalysierte Polykondensation über einen Schritt-Wachstums-Mechanismus erfahren. Ebenfalls eingeschlossen in dieser Beschreibung sind multireaktive Monomere – jene, welche zwei oder mehrere Klassen an reaktiven Gruppen umfassen.

[0004] Bei vielen Anwendungen ist eine photoinduzierte Polymerisation unmöglich, unpraktisch oder unerwünscht. Zum Beispiel sind in vielen Situationen, in denen Polymerisationsreaktionen in einer geschlossenen Umgebung (das heißt in einer Form oder in einem laminierten Produkt) auftreten, oder in denen polymerisierbare Zusammensetzungen trübe machende beziehungsweise deckende Pigmente enthalten können, sind thermisch aktivierte Initiatoren bevorzugt. Thermisch aktivierte Initiatoren, wie bekannte organometallische Salze, können verwendet werden, um die Polymerisation in diesen Fällen zu initiieren.

[0005] Die EP-A-0 661 324 betrifft Epoxidzusammensetzungen, welche kationisch durch Initiierung mittels Licht härten, die in jedem Fall bezogen auf 100 Teile der Gesamtzusammensetzung (A) 0,0001 bis 10 Teile mindestens eines Verzögerungsmittels, (B) 0,001 bis 10 Teile mindestens eines Beschleunigers, (C) 0,1 bis 5 Teile eines Ferrocen-Komplexsalzes, (D) 10 bis 99,5 Teile mindestens einer Verbindung, die cycloaliphatische Epoxidgruppen enthält, und (E) 0 bis 60 Teile herkömmlicher Hilfsstoffe und Additive umfassen. Die Zusammensetzungen werden für das Verkleben, Verkapseln, Versiegeln oder Beschichten von Substraten verwendet.

[0006] Die WO-A-00/40 636 betrifft Beschleuniger, welche für eine durch Energie polymerisierbare Zusammensetzung, die ein kationisch härtbares Material umfasst; für durch Energie polymerisierbare Zusammensetzungen, die mindestens ein kationisch härtbares Material und ein Initiatorsystem dafür umfaßt, wobei das Initiatorsystem mindestens ein organometallisches Komplexsalz und mindestens einen Beschleuniger umfasst, brauchbar sein können; und ein Verfahren zur Härtung der Zusammensetzungen.

[0007] Es besteht ein fortschreitender Bedarf danach, in der Lage zu sein, die Rate bzw. Geschwindigkeit und Temperatur einer Polymerisation von durch Energie polymerisierbaren Zusammensetzungen zu modifizieren, um die Anforderungen von spezifischen Anwendungen zu erfüllen.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft Beschleuniger, welche verwendet werden können, um die Temperatur, mit der die Polymerisation einer durch Energie polymerisierbaren Zusammensetzung, die ein kationisch härtbares Material umfasst, auftritt, zu beeinflussen. Insbesondere können die Beschleuniger dieser Erfindung verwendet werden, um die Polymerisationstemperatur zu senken, oder eine Modifizierung der Rate oder des Grades der Polymerisation bei einer bestimmten Temperatur von kationisch polymerisierbaren Materialien, wenn Initiatoren aus organometallischem Salz in einer kationischen Polymerisation verwendet werden, zu ermöglichen.

[0009] Kurz gesagt, sieht die Erfindung in einem Aspekt ein Verfahren vor, welches den Schritt der Verwendung eines Beschleunigers und mindestens eines Salzes eines organometallischen Komplexkations umfasst, um die Rate zu erhöhen oder die Temperatur zu senken der Härtung einer durch Energie polymerisierbaren Zusammensetzung, die ein kationisch härtbares Material umfasst, wobei das Kation mindestens ein an ein Übergangsmetallatom gebundenes Kohlenstoffatom enthält, und wobei der Beschleuniger oder ein aktivierter Teil davon mindestens eine Verbindung umfasst, die aus Verbindungen der Klasse 1 gewählt ist, repräsentiert durch die Formel III, wie in Anspruch 1 definiert.

[0010] In einem anderen Aspekt liefert diese Erfindung einen durch Energie polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:

- (a) mindestens ein kationisch härtbares Material;
- (b) ein 2-Komponenten-Initiatorsystem, umfassend:
 - (1) mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations, wobei das Kation mindestens ein an ein Übergangsmetallatom gebundenes Kohlenstoffatom enthält, und
 - (2) mindestens einen Beschleuniger, oder einen aktiven Teil davon, von durch die Formel III angegebenen Verbindungen, wie in Anspruch 1 definiert.

[0011] In anderen Aspekten sieht die Erfindung eine durch Energie polymerisierbare Zusammensetzung mit einer oder mehreren der folgenden optionalen Komponenten vor:

- (a) mindestens eines aus einem Alkohol enthaltenen Material und zusätzlichen Hilfsstoffen;
- (b) stabilisierende Liganden zur Verbesserung der Lagerdauer;
- (c) mindestens ein Film bildendes thermoplastisches oligomeres oder polymeres Harz, das im Wesentlichen frei von nukleophilen Gruppen ist, wie amin-, amid-, nitril-, schwefel- oder phosphor-funktionellen Gruppen oder metallkomplexierenden Gruppen, wie Carbonsäure und Sulfonsäure; und
- (d) Kupplungsmitteln zur Modifizierung der Adhäsion.

[0012] In einem anderen Aspekt sieht die Erfindung ein Verfahren zur Regulierung oder Modifizierung der Härtung einer Zusammensetzung vor, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Bereitstellen der durch Energie polymerisierbaren Zusammensetzung der Erfindung;
- (b) Zuführen von ausreichend Energie in Form von mindestens einem aus Wärme, Strahlung und Licht in jeglicher Kombination und Reihenfolge an die Zusammensetzung, um die Zusammensetzung zu härten.

[0013] In einem anderen Aspekt sieht die Erfindung einen Gegenstand vor, der ein Substrat umfasst, das auf mindestens einer Fläche davon eine Schicht der Zusammensetzung der Erfindung aufweist. Der Gegenstand kann durch ein Verfahren vorgesehen werden, das die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Bereitstellen eines Substrats,
- (b) Beschichten des Substrats mit der härtbaren Zusammensetzung der Erfindung und gegebenenfalls Hilfsstoffen; und
- (c) Zuführen von ausreichend Energie in Form von mindestens einem aus Wärme, Strahlung und Licht in jeglicher Kombination und Reihenfolge an die Zusammensetzung, um die Zusammensetzung zu polymerisieren.

[0014] In einem anderen Aspekt sieht diese Erfindung eine Stoffzusammensetzung vor, umfassend

- (1) mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations, wobei das Kation mindestens ein an ein Übergangsmetallatom gebundenes Kohlenstoffatom enthält, und
- (2) mindestens eine Verbindung, oder ein aktives Teil davon, aus der Klasse 1, wobei die Klasse 1 Verbindungen der Formel III umfasst, wie in Anspruch 1 definiert.

[0015] Wie in dieser Anmeldung verwendet:

"Energie-induziertes Härten" bedeutet das Härten oder Polymerisieren mit Hilfe von Wärme, Licht (zum Beispiel Ultraviolett, sichtbares) oder Strahlung (zum Beispiel Elektronenstrahlung) oder Licht in Kombination mit Wärmeeinrichtungen, so dass Wärme und Licht gleichzeitig zur Anwendung kommen, oder in einer beliebigen Reihenfolge, zum Beispiel Wärme gefolgt von Licht, Licht gefolgt von Wärme, gefolgt von Licht;

"katalytisch wirksame Menge" bedeutet eine Menge, die ausreichend ist, um eine Polymerisation der härtbaren Zusammensetzung zu einem polymerisierten Produkt zumindest bis zu einem Grad zu bewirken, um eine Erhöhung in der Viskosität der Zusammensetzung unter den spezifizierten Bedingungen zu verursachen;

"organometallisches Salz" bedeutet ein ionisches Salz eines organometallischen Komplexkations, wobei das Kation mindestens ein Kohlenstoffatom einer organischen Gruppe enthält, welche an ein Metallatom der Übergangsmetallreihe des Periodensystems der Elemente gebunden ist ("Basic Inorganic Chemistry", F. A. Cotton, G. Wilkinson, Wiley. 1976, S. 497).

"Initiator" und "Katalysator" werden austauschbar verwendet und bedeuten mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations, welches die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändern kann;
 "kationisch härtbare Monomer" bedeutet mindestens ein epoxid-haltiges oder vinyl ether-haltiges Material;
 "polymerisierbare Zusammensetzung" oder "härtable Zusammensetzung", wie hierin verwendet, bedeutet eine Mischung des Initiatorsystems und des kationisch härtbaren Monomeren; Alkohole und Hilfsstoffe können gegebenenfalls vorliegen;

"Polymerisieren" oder "Härten" bedeutet, dass einer Zusammensetzung ausreichend Energie in Form von mindestens einem aus Wärme und Licht in einer beliebigen Reihenfolge oder in Kombination zugeführt wird, um den physikalischen Zustand der Zusammensetzung zu verändern, um die Umwandlung von einem Fluid zu einem weniger flüssigen Zustand zu erreichen, um von einem klebrigen Zustand in einen nicht-klebrigen Zustand überzugehen, um von einem löslichen zu einem unlöslichen Zustand überzugehen, oder um die Menge an polymerisierbarem Material bezüglich seines Verbrauchs in einer chemischen Reaktion zu verringern;

"Initiationssystem", "Initiatorsystem" oder "Zwei-Komponenten-Initiator" bedeutet mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations und mindestens ein Beschleuniger, wobei das System zur Initiierung einer Polymerisation in der Lage ist;

"Beschleuniger" oder "beschleunigendes Additiv" steht für mindestens eine der spezifizierten Klassen von Verbindungen, welche die Härtung einer Zusammensetzung der Erfindung verändern kann, indem die Polymerisationstemperatur gesenkt wird, oder indem eine Zunahme bezüglich der Rate oder des Grads der Polymerisation bei einer bestimmten Temperatur ermöglicht wird;

"Epoxy-haltig" steht für ein Material, welches mindestens ein Epoxy umfasst, und es kann ferner beschleunigende Additive, stabilisierende Additive, Füllstoffe, Diöle und andere Additive umfassen;

"Gruppe" oder "Verbindung" oder "Ligand" steht für eine chemische Spezies, welche eine Substitution ermöglicht, oder welche durch herkömmliche Substituenten, welche das gewünschte Produkt nicht beeinträchtigen, substituiert sein kann, zum Beispiel können Substituenten Alkyl, Alkoxy, Aryl, Phenyl, Halogen (F, Cl, Br, I), Cyano, Nitro etc. sein, und

"Epoxy/Polyol" und "Katalysator/Additiv" etc. bedeuten Kombinationen der Substanzen auf beiden Seiten des Schrägstriches ("/").

[0016] Ein Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der, dass das Initiatorsystem das Härten einer thermisch- oder photopolymerisierbaren Zusammensetzung bei Temperaturen initiieren können, welche niedriger als die Temperaturen sind, die für Reaktionen erforderlich sind, welche ohne die Beschleuniger der vorliegenden Erfindung initiiert werden.

[0017] Ein weiterer Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der Erfindung ist der, dass das Initiatorsystem eine verstärkte Härtung einer thermisch- oder photopolymerisierbaren Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur bereitstellen kann. Zum Beispiel kann bei einer bestimmten Temperatur die Härtungszeit im Vergleich zu Härtungszeiten für Reaktionen, die ohne die Beschleuniger der Erfindung initiiert werden, gesenkt werden.

[0018] Ein noch weiterer Vorteil von mindestens einer Ausführungsform der Erfindung ist das Vermögen, eine Farbänderung in der härtbaren Zusammensetzung bei der Aktivierung eines Katalysators in der Zusammensetzung oder bei der Änderung der Zusammensetzung von einem nicht gehärteten zu einem gehärteten Zustand zu bewirken.

[0019] Die [Fig. 1](#) veranschaulicht die Änderung in der Starttemperatur, Peaktemperatur, Endtemperatur und der exothermen Gesamtenergie für eine Zusammensetzung der Erfindung, die eine 88:6:6 Gew.-% Mischung aus EPON 828/1,6-hexandiol/1,4-CHDM, gehärtet mit einem CpFeXylSbF₆-Katalysator und 0, 1, und 2 Gew.-% Propylgallat, umfasst. Die Peaktemperaturen von 115,3 °C, 113,0 °C und 98,74 °C entsprechen den Propylgallat-Gewichtsprozenten von 0, 1 bzw. 2.

[0020] Die vorliegende Erfindung sieht eine durch Energie polymerisierbare Zusammensetzung vor, welche mindestens ein kationisch polymerisierbares Material und ein Initiierungssystem dafür umfasst, wobei das Initiierungssystem mindestens ein organometallisches Komplexsalz und mindestens einen Beschleuniger umfasst. Die gehärtete Zusammensetzung liefert brauchbare Gegenstände oder beschichtete Gegenstände.

[0021] Epoxyverbindungen, welche durch die Verfahren dieser Erfindung gehärtet oder polymerisiert werden können, sind jene, welche dafür bekannt sind, eine kationische Polymerisation zu erfahren und schließen 1,2-, 1,3- und 1,4-cyclische Ether ein (welche ebenfalls als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bezeichnet werden).

[0022] Siehe die "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 6, (1986), S. 322, für eine Beschreibung

von geeigneten Epoxyharzen. Insbesondere schließen cyclische Ether, welche brauchbar sind, die cycloaliphatischen Epoxide wie Cyclohexenoxid und Harze vom Typ der ERL-Serie, verfügbar von Union Carbide, New York, NY, wie Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexen-meta-dioxan; ebenfalls eingeschlossen sind die Epoxyharze vom Glycidylethertyp, wie Propylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Glycidol, Epoxyharze vom Typ der EPON-Serie, verfügbar von Shell Chemical Co., Houston, TX, einschließlich des Diglycidyls entweder von Bisphenol A und Ketten verlängerten Versionen dieses Materials, wie EPON 828, EPON 1001, EPON 1004, EPON 1007, EPON 1009 und EPON 2002 oder ihre Äquivalente von anderen Herstellern, Dicyclopentadiendioxid, epoxidierten pflanzlichen Ölen, wie epoxidierten Leinsamen- und Sojabohnenölen, welche als VIKOLOX- und VIKOFLEX-Harzen von der Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, PA, verfügbar sind, epoxidierte KRATON LIQUID-Polymere, wie L-207, verfügbar von Shell Chemical Co., Houston, TX, epoxidierte Polybutadiene, wie POLY BD-Harze von Elf Atochem, Philadelphia, PA, 1,4-Butandiolglycidylether, Polyglycidylether von Phenolformaldehyd, epoxidierte Phenol-Novolac-Harze wie DEN 431 und DEN 438, verfügbar von Dow Chemical Co., Midland MI, epoxidierte Cresol-Novolac-Harze wie ARALDITE ECN 1299, verfügbar von Ciba, Hawthorn, NY, Resorcinoldiglycidylether, und epoxidierte Polystyrol/Polybutadien-Mischungen, wie die EPOFRIEND-Harze, wie EPOFRIEND A1010, verfügbar von Daicel USA Inc., Fort Lee, NJ, und Resorcinoldiglycidylether.

[0023] Die bevorzugten Epoxyharze schließen die Harze von ERL-Typ ein, insbesondere 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexen-meta-dioxan und Harze vom Bisphenol-A-EPON-Typ, einschließlich 2,2-Bis-[p-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]propan und kettenverlängerte Versionen dieses Materials. Es liegt ebenfalls innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, eine Mischung von mehr als einem Epoxyharz zu verwenden.

[0024] Es liegt ebenfalls innerhalb des Umfangs dieser Erfindung ein oder mehrere zusammen vermischte Epoxyharze zu verwenden. Die unterschiedlichen Arten von Harzen können in einem beliebigen Verhältnis vorhanden sind.

[0025] Es liegt innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, Vinylethermonomere als kationisch härtbares Material zu verwenden. Vinylether-haltige Monomere können Methylvinylether, Ethylvinylether, Tert-butylvinylether, Isobutylvinylether, Triethylenglycoldivinylether (RAPI-CURE DVE-3, verfügbar von International Specialty Products, Wayne, NJ), 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether (RAPI-CURE CHVE, International Specialty Products) Trimethylolpropantrivinylether (TMPTVE, mit verfügbar von der BASF Corp., Mount Olive, NJ) und die VECTOMER-Divinyletherharze von Allied Signal, wie VECTOMER 2010, VECTOMER 2020, VECTOMER 4010 und VECTOMER 4020, oder ihre Äquivalente von anderen Herstellern sein. Es liegt innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, eine Mischung von mehr als einem Vinyletherharz zu verwenden.

[0026] Es liegt ebenfalls innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, ein oder mehrere Epoxyharze zu verwenden, welche mit einem oder mehreren Vinyletherharzen vermischt sind. Die unterschiedlichen Arten von Harzen können in einem beliebigen Verhältnis vorhanden sind.

[0027] Bifunktionelle Monomere können ebenfalls verwendet werden, und Beispiele, welche in dieser Erfindung brauchbar sind, besitzen mindestens eine kationisch polymerisierbare Funktionalität oder eine Funktionalität, welche mit kationisch polymerisierbaren Monomeren copolymerisieren, zum Beispiel Funktionalitäten, welche eine Epoxy-Alkohol-Copolymerisation erlauben.

[0028] Wenn zwei oder mehrere polymerisierbare Zusammensetzungen vorliegen, können sie in einem beliebigen Verhältnis vorhanden sein.

[0029] Geeignete Salze von organometallischen Komplexkationen des Initiatorsystems schließen jene Salze ein, welche in dem US-Patentnummer 5 089 536 (Spalte 2, Zeile 48 bis Spalte 16, Zeile 10) beschrieben sind, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

[0030] In bevorzugten Zusammensetzungen der Erfindung wird das organometallische Komplexsalz des Initiatorsystems durch die folgende Formel angegeben:



worin,

M gewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Cr, Ni, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh und Ir;

L^1 für den gleichen oder verschiedene Liganden steht, welche pi-Elektronen beisteuern, die ausgewählt werden können aus aromatischen Verbindungen und heterocyclischen aromatischen Verbindungen, und der Ligand zum Beisteuern von sechs pi-Elektronen zur Valenzschale von M in der Lage ist;

L^2 für den gleichen oder verschiedene Liganden steht, welche pi-Elektronen beisteuern, die ausgewählt werden können aus Cyclopentadienyl- und Indenyl-Anionengruppen, und der Ligand zum Beisteuern von sechs pi-Elektronen zur Valenzschale von M in der Lage ist;

q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, der restlichen Ladung des Komplexkations;

y und z ganze Zahlen mit einem Wert von 0, 1 oder 2 sind, vorausgesetzt dass die Summe von y und z gleich 2 ist;

X ein Anion ist, gewählt aus Tris(hochfluoriertes Alkyl)sulfonylmethid, Bis(hochfluoriertes Alkyl)sulfonylimid, Tris(fluoriertes Aryl)sulfonylmethid, Tetrakis(fluoriertes Aryl)borat; organischen Sulfonatanionen und halogenhaltigen Komplexanionen eines Metalls oder Metalloids; und

n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, die Zahl von Komplexanionen, die zur Neutralisierung der Ladung q des Komplexkations erforderlich ist.

[0031] Die Liganden L^1 und L^2 sind im Fachbereich der organometallischen Übergangsmetallverbindungen allgemein bekannt.

[0032] Der Ligand L^1 wird durch eine beliebige monomere oder polymere Verbindung mit einer zugänglichen aromatischen Gruppe unabhängig von dem Molekülgesamtgewicht der Verbindung versehen. Mit "zugänglich" ist gemeint, dass die Verbindung (oder die Vorläuferverbindung, aus der die zugängliche Verbindung hergestellt wird), die die ungesättigte Gruppe trägt, in einem Reaktionsmedium löslich ist, wie einem Alkohol, zum Beispiel Methanol; einem Keton zum Beispiel Methylethylketon; einem Ester, zum Beispiel Amylacetat; einem Halogenkohlenwasserstoff, zum Beispiel Trichlorethylen; einem Alkan, zum Beispiel Decalin; einem aromatischen Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Anisol; einem Ether, zum Beispiel Tetrahydrofuran; oder dass die Verbindung zu sehr feinen Teilchen mit einem großen Oberflächenbereich zerteilbar ist, sodass die ungesättigte Gruppe (das heißt die aromatische Gruppe) ausreichend nah an dem Metall ist, um eine pi-Bindung zwischen der ungesättigten Gruppe und M zu bilden. Mit polymerer Verbindung ist gemeint, wie unten erklärt, dass der Ligand eine Gruppe auf einer polymeren Kette sein kann.

[0033] Veranschaulichend für den Liganden L^1 sind substituierte und nicht substituierte carbocyclische und heterocyclische aromatische Liganden mit bis zu 25 Ringen und bis zu 100 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen, gewählt aus Stickstoff, Schwefel, Nicht-Peroxid-Sauerstoff, Phosphor, Arsen, Selen, Bor, Antimon, Tellur, Silizium, Germanium und Zinn, wie zum Beispiel Eta⁶-Benzolen, Eta⁶-Mesitylen, Eta⁶-Toluol, Eta⁶-p-Xylol, Eta⁶-o-Xylen, Eta⁶-m-Xylen, Eta⁶-Cumen, Eta⁶-Duren, Eta⁶-Pentamethylbenzol, Eta⁶-Hexamethylbenzol, Eta⁶-Fluoren, Eta⁶-Naphthalen, Eta⁶-Antracene, Eta⁶-Perylen, Eta⁶-Chrysen, Eta⁶-Pyren, Eta⁶-Triphenylmethan, Eta⁶-Paracyclophan und Eta⁶-Carbazol. Andere geeignete aromatische Verbindungen können gefunden werden, indem beliebige der vielen chemischen Handbücher zu Rate gezogen werden.

[0034] Veranschaulichend für den Liganden L^2 sind Liganden, die sich von dem substituierten und nicht substituierten Eta⁵-Cyclopentadienyl-Anion, ableiten, zum Beispiel Eta⁵-Cyclopentadienyl-Anion, Eta⁵-Methylcyclopentadienyl-Anion, Eta⁵-Pentamethylcyclopentadienyl-Anion, Eta⁵-Trimethylsilylcyclopentadienyl-Anion, Eta⁵-Trimethyltincyclopentadienyl-Anion, Eta⁵-Triphenyltincyclopentadienyl-Anion, Eta⁵-Triphenylsilylcyclopentadienyl-Anion und Eta⁵-Indenyl-Anion.

[0035] Jeder der Liganden L^1 und L^2 kann durch Gruppen substituiert sein, die die Komplexbildungswirkung des Liganden an das Metallatom nicht stören oder welche die Löslichkeit des Liganden nicht in dem Ausmaß senken, dass eine Konkurrenz mit dem Metallatom nicht stattfindet. Beispiele für substituierende Gruppen, wobei alle davon vorzugsweise weniger als 30 Kohlenstoffatome und bis zu 10 Heteroatome besitzen, gewählt aus Stickstoff, Schwefel, Nicht-Peroxidsauerstoff, Phosphor, Arsen, Selen, Antimon, Tellur, Silizium, Germanium, Zinn und Bor schließen Kohlenwasserstoffgruppen, wie Methyl, Ethyl, Butyl, Dodecyl, Tetracosanyl, Phenyl, Benzyl, Allyl, Benzyliden, Ethenyl und Ethinyl; Cyclohydrocarbyl wie Cyclohexyl; Hydrocarbyloxygruppen wie Methoxy, Butoxy und Phenoxy; Hydrocarbylmercaptogruppen wie Methylmercapto (thiomethoxy), Phenylmercapto (thiophenoxy); Hydrocarbyloxycarbonyl wie Methoxycarbonyl und Phenoxy-carbonyl; Hydrocarbylcarbonyl wie Formyl, Acetyl und Benzoyl; Hydrocarbylcarbonyloxy wie Acetoxy und Cyclohexancarboxyloxy; Hydrocarbyl-carbonamido, zum Beispiel Acetamido, Benzamido; Azo; Boryl, Halogen zum Beispiel Chlor, Jod, Brom und Fluor; Hydroxy; Cyano; Nitro; Nitroso; Oxo; Dimethylamino; Diphenylphosphino; Diphenylarsino; Diphenylstibin; Trimethylgerman; Tributylzinn; Methylseleno; Ethyltelluro; und Trimethylsiloxo ein.

[0036] Die Liganden L^1 und L^2 können unabhängig eine Einheit eines Polymers sein. L^1 kann zum Beispiel die

Phenylgruppe in Polystyrol oder Polymethylphenylsiloxan sein; oder die Carbazolgruppe in Polyvinylcarbazol. L^2 kann zum Beispiel die Cyclopentadiengruppe in Poly(vinylcyclopentadien) sein. Polymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von bis zu 1 000 000 oder mehr können verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass 5 bis 50 % der aromatischen Gruppen, die in dem Polymer vorliegen, mit metallischen Kationen komplexiert werden.

[0037] Zusätzlich zu diesen oben beschriebenen sind geeignete Anionen, X, in der Formel I, zur Verwendung als Gegenion in den ionischen Salzen des organometallischen Komplexkations in den Beschichtungszusammensetzungen jene, in welchen X durch die folgende Formel repräsentiert werden kann:

DQ_r (II)

worin

D ein Metall der Gruppe IB bis VIIB und VIII oder ein Metall oder Metalloid der Gruppen IIIA bis VA des Periodensystems der Elemente (CAS-Notation) ist,

Q ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe ist und

r eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist.

[0038] Vorzugsweise sind die Metalle Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel, und die Metalloide sind vorzugsweise Bor, Aluminium, Antimon, Zinn, Arsen und Phosphor. Vorzugsweise ist das Halogenatom, Q, Chlor oder Fluor. Veranschaulichend für geeignete Anionen sind $B(\text{Phenyl})_4^-$, $B(\text{Phenyl})_3(\text{Alkyl})^-$, worin Alkyl Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl und dergleichen, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_5^-$, SbF_5OH^- , $AlCl_4^-$, AlF_6^- , $GaCl_4^-$, InF_4^- , TiF_6^- , ZrF_6^- , $B(C_6F_5)_4^-$, $B(C_6F_3(CF_3)_2)_4^-$ sein kann.

[0039] Zusätzliche geeignete Anionen, X, in der Formel I, zur Verwendung als Gegenion in den ionischen Salzen der organometallischen Komplexkationen schließen jene ein, in welchen X ein organisches Sulfonat ist. Veranschaulichend für geeignete Sulfonat enthaltende Anionen sind $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_6H_5SO_3^-$, p-Toluolsulfonat, p-Chlorbenzolsulfonat und verwandte Isomere. Zusätzliche geeignete Anionen schließen Tris(hochfluoriertes Alkyl)sulfonylmethid, Bis(hochfluoriertes Alkyl)sulfonylimid, Tris-(fluoriertes Aryl)sulfonylmethid ein, wie in dem US-Patentnummer 5 554 664 beschrieben. Vorzugsweise sind die Anionen BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- , AsF_6^- , $SbCl_6^-$, $CF_3SO_3^-$, $C(SO_2CF_3)_3^-$ und $N(SO_2CF_3)_2^-$.

[0040] Organometallische Salze sind im Fachbereich bekannt und können hergestellt werden, wie es zum Beispiel in der EPO-Nummer 094 914, 094 915, 126 712 und US-Patentnummer 5 089 536, 5 059 701, 5 191 101 beschrieben ist. Ebenfalls können disubstituierte Ferrocen-Derivate durch gemeine Prozedur, welche in der J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 7264 beschrieben ist, hergestellt werden. Ferrocen-Derivate können oxidiert werden, um die entsprechenden Ferroceniums Salze durch die in Inorg. Chem. 1971, 10, 1559 beschriebene Prozedur herzustellen.

[0041] Die bevorzugten Salze aus organometallischen Komplexkationen, welche in den Zusammensetzungen der Erfindung brauchbar sind, sind von der Formel I abgeleitet, wobei L^1 aus der Klasse von aromatischen Verbindungen, vorzugsweise basierend auf Benzol, und L^2 aus der Klasse von Verbindungen gewählt ist, die ein Cyclopentadienylanionengruppe enthält, M Fe ist und X aus der Gruppe gewählt ist, die aus Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tris-(trifluormethylsulfonylmethid, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Hydroxypentafluorantimonat oder Trifluormethansulfonat besteht. Die am meisten bevorzugten Salze der organometallischen Komplexkationen, welche in der Erfindung brauchbar sind, sind in der Formel I eingeschlossen, wobei nur L^1 vorliegt, oder wenn sowohl L^1 als auch L^2 vorliegen, M Fe ist und X aus der Gruppe gewählt ist, die aus Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Hydroxypentafluorantimonat, Trifluormethansulfonat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid und Tris-(trifluormethylsulfonyl)methid besteht. Die organometallischen Komplexkationen können als Mischungen und isomeren Mischungen verwendet werden.

[0042] In den bevorzugten Zusammensetzungen der Erfindung schließen Salze des organometallischen Komplexkations jene ein, welche in dem US-Patent Nummer 5 089 536 beschrieben sind.

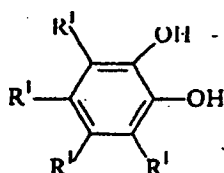
[0043] Beispiele für die bevorzugten Salze aus organometallischen Komplexkationen, welche bei der Herstellung der Zusammensetzungen der Erfindung brauchbar sind, schließen Bis(eta⁶-aren)-Eisen-Komplexkationen, Bis(eta⁵-cyclopentadienyl)-Eisen-Komplexkationen und (Eta⁵-cyclopentadienyl)-Eisen-Aren-Komplexkationen ein, wie:

Bis-(η^6 -cumen)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^6 -duren)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^6 -mesitylen)Eisen(2+)trifluormethansulfonat,
 Bis-(η^6 -mesitylen)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^6 -mesitylen)Eisen(2+)tris(trifluormethylsulfonyl)methid,
 Bis-(η^6 -hexamethylbenzen)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^6 -pentamethylbenzen)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^6 -naphthalen)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^6 -pyren)Eisen(2+)hexafluorantimonat,
 (η^6 -Naphthalen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 (η^6 -Pyren)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^5 -methylcyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^5 -indenyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 (η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)trifluormethansulfonat,
 Bis-(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 Bis-(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)tris(trifluormethylsulfonyl)methid,
 (η^6 -xylene(gemischte Isomere))(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 (η^6 -xylene(gemischte Isomere))(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorophosphat,
 (η^6 -xylene(gemischte Isomere))(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)tris-(trifluormethylsulfonyl)methid,
 (η^6 -xylene(gemischte Isomere))(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)bis-(trifluormethylsulfonyl)imid,
 (η^6 -m-xylene)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)tetrafluorborat,
 (η^6 -o-xylene)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)hexafluorantimonat,
 (η^6 -p-xylene)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)trifluormethansulfonat,
 (η^6 -toluol)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) hexafluorantimonat,
 (η^6 -cumen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) hexafluorantimonat,
 (η^6 -m-xylen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) hexafluorantimonat,
 (η^6 -hexamethylbenzen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) hexafluorantimonat,
 (η^6 -mesitylen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) hexafluorantimonat,
 (η^6 -cumen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) hexafluorophosphat,
 (η^6 -cumen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+)tris(trifluormethylsulfonyl)methid, und
 (η^6 -mesitylen)(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen(1+) pentafluorhydroxyantimonat.

[0044] In den polymerisierbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können die Initiatorsalze in einer katalytisch wirksamen Menge vorliegen, um die Polymerisation zu starten, allgemein im Bereich von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent (Gew.-%), vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% der härtbaren Zusammensetzungen; das heißt die gesamten Zusammensetzungen, ausschließlich jeglichen Lösungsmittels, welches vorliegen kann.

[0045] Beschleuniger der vorliegenden Erfindung können aus einer Klasse von Materialien gewählt werden. Der aktive Teil dieser Materialien (siehe Formel III) kann Teil eines Polymers sein oder als Teil einer beliebigen Komponente in den Zusammensetzungen der Erfindung eingeschlossen sein.

[0046] Die Klasse 1 wird durch die Formel III beschrieben, wie in Anspruch 1 definiert:



(III)

[0047] Moleküle der Klasse 1 umfassen Dihydroxyaromaten, worin jedes R¹ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe sein kann, die aus Chlor, Jod, Brom, Fluor, Cyano, Nitro, Nitrose, Carboxyl, Formyl, Acetyl, Benzoyl, Trialkylsilyl und Trialkoxysilyl gewählt ist.

[0048] Zusätzlich kann jedes R¹ unabhängig ein Radikalrest sein, der aus substituierten und nicht substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und Alkoxygruppen mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder Gruppen aus 1 bis 4 substituierten oder nicht substituierten aromatischen Ringen, worin 2 bis 4 Ringe verschmolzen oder nicht ver-

schmolzen sein können, gewählt ist, oder zwei R¹ zusammengekommen mindestens einen Ring bilden können, welcher gesättigt oder ungesättigt ist, und der Ring kann substituiert oder nicht substituiert sein. Es ist wichtig, dass die substituierenden Gruppen nicht die komplexierende Wirkung des beschleunigenden Additivs mit dem Metallkomplex stören oder nicht die kationische Polymerisation der Erfindung stören.

[0049] Beispiele für substituierende Gruppen, welche in einer beliebigen R¹-Gruppe vorliegen können, oder welche direkt an den Ring gebunden sein können, wobei alle davon vorzugsweise weniger als 30 Kohlenstoffatome und bis zu 10 Heteroatome aufweisen, wobei Heteroatome Kohlenstoffketten zum Beispiel unter Bildung von Ether- oder Thio-Verknüpfungen, gewählt aus Schwefel oder Nicht-Peroxid-Sauerstoff unterbrechen können, schließen Hydrocarbylgruppen wie Methyl, Ethyl, Butyl, Dodecyl, Tetracosanyl, Phenyl, Benzyl, Allyl, Benzyliden, Ethenyl und Ethinyl; Cyclohydrocarbylgruppen wie Cyclohexyl; Hydrocarbyloxygruppen wie Methoxy, Butoxy und Phenoxy; Hydrocarbylmercaptogruppen wie Methylmercapto (thiomethoxy), Phenylmercapto (thiophenoxy); Hydrocarbyloxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Propoxycarbonyl und Phenoxy-carbonyl; Hydrocarbylcarbonyl wie Formyl, Acetyl und Benzoyl; Hydrocarbylcarbonyloxy wie Acetoxy und Cyclohexancar-bonyloxy; Perfluorhydrocarbylgruppen wie Trifluormethyl und Pentafluorphenyl; Azo; Boryl; Halogen, zum Beispiel Chlor, Jod, Brom und Fluor; Hydroxy; Cyano; Nitro; Nitroso; Trimethylsiloxyl; und aromatische Gruppen wie Cyclopentadienyl, Phenyl, Naphthyl und Indenyl. Darüber hinaus können die R¹ eine Einheit eines Polymeren sein. Beispiele dieses Typs wären Caechol-Novolak-Harze oder Polymere vom Polystyrol-Typ, wobei der Phenylring mit mindestens Ortho-Dihydroxygruppen substituiert ist.

[0050] Beschleuniger der Klasse 1 können in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 10,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gewichtsprozent der gesamten polymerisierbaren Zusammensetzung vorliegen.

[0051] Es sollte angemerkt werden, dass Beschleuniger von unterschiedlichen Klassen, oder selbst innerhalb einer Klasse, mit jedem beliebigen vorgelegten Initiator nicht gleich wirksam sein können.

[0052] Es kann ebenfalls bevorzugt sein und innerhalb des Umfangs dieser Erfindung liegen, Mono- oder Polyalkohole als Zähigmacher oder Flexibilisierungsmittel der polymerisierbaren Zusammensetzung hinzuzusetzen. Der Alkohol oder Polyol hilft bei der Kettenverlängerung und Verhinderung einer Übervernetzung von einem Epoxid während des Härtens.

[0053] Repräsentative Monoalkohole 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 einschließen.

[0054] Die in der vorliegenden Erfindung brauchbaren Polyole weisen zwei bis fünf, vorzugsweise zwei bis vier, nicht-phenolische Hydroxylgruppen auf. Beispiele für brauchbare Polyole schließen 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 und 2-Ethyl-1,6-hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglycol, Glycerol, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylolethan, Pentaerythritol, Quinitol, Mannitol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Glycerin, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-methyl-1,3-propandiol, Pentaerythritol, 2-Ethyl-1,3-pentandiol, und 2,2-Oxydiethanol, Sorbitol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Benzendimethanol, 2-Buten-1,4-diol, und polyalkoxylierte Bis-phenol-A-Derivate ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Andere Beispiele für brauchbare Polyole sind in dem US-Patentnummer 4 503 211 beschrieben.

[0055] Polyole mit höherem Molekulargewicht schließen die Polyethylen- und Polypropylenoxid-Polymere in einem Molekulargewichtsbereich von 200 bis 20 000, wie die CARBOWAX-Polyethylenoxidmaterialien, vertrieben von Union Carbide, Caprolactonpolyole in einem Molekulargewichtsbereich von 200 bis 5 000, wie TONE-Polyolmaterialien, vertrieben von Union Carbide, Polytetramethylenetherglycol im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 4 000, wie TERATHANE-Materialien, vertrieben von Dupont (Wilmington, DE), hydroxyl-terminierte Polybutadienharze wie POLY BD vertrieben von Elf Atochem, hydroxyl-terminierte Polyester-materialien, wie DYNAPOL-Copolyester-materialien von Creanova Inc., Somerset, NJ, oder äquivalente Materialien, die von anderen Herstellern vertrieben werden, ein.

[0056] Die alkohol-funktionelle Komponente kann als eine Mischung von Materialien vorliegen und kann mono- oder poly-hydroxyl-haltige Materialien enthalten. Der Alkohol liegt vorzugsweise in einer Menge vor, die ausreichend ist, um ein Epoxy- bis Hydroxy-Verhältnis in der Zusammensetzung zwischen etwa 1:0,1 und 1:1, stärker bevorzugt zwischen etwa 1:0,2 und 1:0,8, und am meisten bevorzugt zwischen etwa 1:0,2 und 1:0,6

bereitzustellen.

[0057] Es liegt ebenfalls innerhalb der Umfangs der Erfindung, thermoplastische Oligomere oder polymere Harze einzubringen, um bei der Herstellung von film-basierten Zusammensetzungen zu helfen. Diese thermoplastischen Stoffe können es leichter machen, Filme zu bilden, d. h. sie werden als Filmbildner verwendet, und in einigen Fällen erlauben sie die Aufarbeitung einer Bindung unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels. Die thermoplastischen Harze schließen jene ein, welche vorzugsweise Glasübergangstemperaturen und/oder Schmelzpunkte von weniger als 120 °C besitzen. Brauchbare thermoplastische Harze sind im Wesentlichen frei von Gruppen, welche die kationische Polymerisation der kationisch härtbaren Monomeren stören würden. Insbesondere sind brauchbare thermoplastische Harze im Wesentlichen frei von nukleophilen Gruppen, wie amin-, amid-, nitril-, schwefel- oder phosphor-funktionellen Gruppen. Ferner sind geeignete thermoplastische Harze in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) oder Methylethylketon (MEK) löslich und zeigen Kompatibilität mit dem verwendeten Epoxyharz.

[0058] Diese Kompatibilität ermöglicht der Mischung von Epoxyharz und thermoplastischen Harz, ohne Phasentrennung Lösungsmittel-gegossen zu werden. Nicht einschränkende Beispiele an thermoplastischen Harzen mit diesen Charakteristika und die in dieser Erfindung brauchbar sind, schließen Polyester, Copolyester, Acryl- und Methacrylharze, Polysulfone, Phenoxyharze wie die PAPHEN-Materialien, verfügbar von Phenoxy Associates, Rock Hill, SC, und Novolac-Harze ein. Es liegt ebenfalls innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, eine Mischung von mehr als einem thermoplastischen oligomeren oder polymeren Harz bei der Herstellung von Zusammensetzungen zu verwenden.

[0059] Wenn es erwünscht ist, die Topfzeit von Zusammensetzungen dieser Erfindung zu erhöhen, kann es brauchbar sein, ein stabilisierendes Additiv einzuschließen. Brauchbare die Topfzeit stabilisierende Additive schließen Lewis-Basen, Stickstoff-Chelat-Liganden wie 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Dipyridyl, und 2,4,6-Tripyridyl-triazine, Trialkyl, Triaryl, Tricycloalkyl, und Trialkarylamin, Phosphine, Phosphinoxide, Phosphite, Arsine, und Stibine einschließlich Triphenylphosphin, Triphenylstibin, Triphenylarsin, Diethyl-o-toluid und Triphenylphosphit; makrocyclische Kryptanden und Kronenether wie 12-CROWN-4, 15-CROWN-5, 18-CROWN-6, 21-CROWN-7, KRYPTOFIX 211 und KRYPTOFIX 222, alle von der Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, verfügbar; und Derivate von Schiffscher Base, welche im Allgemeinen durch die Kondensation eines Ketons oder Aldehyds mit einem primären Amin hergestellt werden, ein. Geeignete stabilisierende Additive sind in dem US-Patentnummer 5 494 943 beschrieben.

[0060] Ein geeignetes Initiationssystem, welches organometallische ionische Komplexsalze, beschrieben durch die Formel I, und mindestens einen von der Klasse 1 genommenen Beschleuniger einschließt, enthält jene Kombinationen, welche bei Anwendung von ausreichender Energie, im Allgemeinen in Form von Wärme und/oder Licht, die Polymerisation der Zusammensetzungen der Erfindung katalysieren. Das Ausmaß der katalytischen Aktivität hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der Wahl von Liganden und Gegenionen in dem organometallischen Salz und der Wahl des Typs und der Menge des mindestens einen Beschleunigers.

[0061] Die Temperatur der Polymerisation und die Menge an Initiatorsystem variiert in Abhängigkeit von der bestimmten polymerisierbaren eingesetzten Zusammensetzung und der gewünschten Anwendung des polymerisierten Produkts.

[0062] Die Zugabe eines Silan-Kupplungsmittels ist bei der Herstellung von gehärteten Zusammensetzungen der Erfindung optional. Vorzugsweise wird das Silan-Kupplungsmittel der polymerisierbaren Zusammensetzung hinzugesetzt, um die Adhäsion zu verbessern, wenn mindestens eine Substratfläche Glas, ein Oxid oder irgendeine andere Oberfläche, welche von der Zugabe eines Silan-Kupplungsmittels Vorteil ziehen würde, ist. Sofern vorhanden, enthält ein Silan-Kupplungsmittel eine funktionelle Gruppe, welche mit einem Epoxyharz, zum Beispiel 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, reagieren kann.

[0063] Lösungsmittel, vorzugsweise organisch, können verwendet werden, um bei der Auflösung des Initiatorsystems in den polymerisierbaren Polymeren und als ein Prozessierhilfsstoff zu helfen. Es könnte vorteilhaft sein, eine konzentrierte Lösung des organometallischen Komplexsalzes in einer kleinen Menge an Lösungsmittel herzustellen, um die Herstellung der polymerisierbaren Zusammensetzung zu vereinfachen. Brauchbare Lösungsmittel sind Lactone, wie gamma-Butyrolacton, gamma-Valerolacton; und epsilon-Caprolacton; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon; Sulfone wie Tetramethylensulfon, 3-Methylsulfolan, 2,4-Dimethylsulfolan, Butadiensulfon, Methylsulfon, Ethylsulfon, Propylsulfon, Butylsulfon, Methylvinylsulfon, 2-(Methylsulfonyl)ethanol, 2,2'-Sulfonyldiethanol; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, cyclische Carbonate wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat und Vinylencarbonat; Carbonsäureester

wie Ethylacetat, Methylcellosolveacetat, Methylformiat; und andere Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Nitromethan, Acetonitril, Glycolsulfit und 1,2-Dimethoxyethan (Glyme). In einigen Anwendungen kann es vorteilhaft sein, den Initiator auf einem inerten Träger wie Silica, Aluminiumoxid, Tone, zu adsorbieren, wie in dem US-Patentnummer 4 677 137 beschrieben.

[0064] Geeignete Wärmequellen, um die Zusammensetzungen der Erfindung zu härten, schließen Induktionsheizspulen, Öfen, heiße Platten, Wärmepistolen, Infrarotquellen, einschließlich Laser, Mikrowellenquellen ein. Geeignete Quellen von Licht und Strahlung schließen Ultraviolett-Lichtquellen, Quellen an sichtbarem Licht und e-Strahl-Quellen ein.

[0065] Geeignete Substrate, die zur Bereitstellung von Gegenständen der Erfindung brauchbar sind, schließen zum Beispiel Metalle (zum Beispiel Aluminium, Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Stahl, Eisen, Silber), Glas, Papier, Holz, verschiedene thermoplastische Filme (zum Beispiel Polyethylenterephthalat, weich gemachtes Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyethylen), wärmehärtbare Filme (zum Beispiel Polyimid), Tuch bzw. Stoffe, Keramiken und Zellulosestoffe, wie Zelluloseacetat, ein.

[0066] Hilfsstoffe können gegebenenfalls den Zusammensetzungen hinzugesetzt werden, wie Färbemittel, Scheuerkörnern, Antioxidationsstabilisatoren, Stabilisatoren gegen den thermischen Abbau, Lichtstabilisatoren, leitfähige Teilchen, Klebrigmacher, Fließmittel, körperbeziehungsweise volumenbildende Mittel, Egalisierungsmittel, inerte Füllstoffe, Bindemittel, Treibmittel, Fungizide, Bakterizide, Tenside, Weichmacher, Kautschuk-Zähigmacher und andere Additive, die jenen im Fachbereich Erfahrenen bekannt sind. Sie können ebenfalls im Wesentlichen nichtreaktiv sein, wie Füllstoffe, sowohl anorganisch als auch organisch. Diese Hilfsstoffe, sofern sie vorhanden sind, werden in einer Menge hinzugesetzt, die für ihren gewünschten Zweck wirksam sind.

[0067] Zusammensetzungen dieser Erfindung sind brauchbar, um abriebbeständige oder schützende Beschichtungen bei Gegenständen bereitzustellen, und sie sind brauchbar als geformte Gegenstände und als Haftstoffe, einschließlich Heißschmelz- und Bauklebstoffen, und als Bindemittel für Scheuermittel. Zusammensetzungen dieser Erfindung können ebenfalls eine Farbänderung bei der Aktivierung eines Katalysators in der Zusammensetzung oder bei der Härtung der Zusammensetzung zeigen. Zusätzliche Beispiele von Zusammensetzungen, welche eine solche Farbänderung zeigen können, sind in der gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldung Seriennummer 09/224 421 (Anwaltsakte Nr. 54529USA1A) beschrieben.

[0068] Im Allgemeinen werden die physikalischen Eigenschaften einer Zusammensetzung, das heißt Härte, Steifheit, Modul, Dehnung, Festigkeit etc., durch die Wahl des Epoxyharzes bestimmt, und wenn ein Alkohol enthaltendes Material verwendet wird, durch das Verhältnis von Epoxy zum Alkohol und die Natur des Alkohols. In Abhängigkeit von der besonderen Verwendung besitzt jede dieser physikalischen Eigenschaften des Systems einen besonderen optimalen Wert. Im Allgemeinen ist das gehärtete Material von einem höheren Epoxy/Alkohol-Verhältnis steifer als von einem niedrigeren Epoxy/Alkohol-Verhältnis. Im Allgemeinen ergibt für eine Epoxy/Alkohol-Zusammensetzung ein Polyol mit kürzerer Kette eine gehärtete Zusammensetzung, die steifer ist, als wenn ein Polyol mit längerer Kette zur Anwendung kommt. Die Steifigkeit einer Zusammensetzung kann ebenfalls erhöht werden durch die Verwendung eines monofunktionellen Alkohols mit kürzerer Kette zum Ersatz eines Polyols. Epoxy/Alkohol-Mischungen härten im Allgemeinen schneller als Zusammensetzungen nur mit Epoxy. Cycloaliphatische Epoxide härten schneller als Glycidyletherepoxide. Mischungen dieser zwei Typen von Epoxiden können verwendet werden, um die Härtungsrate auf ein gewünschtes Niveau einzustellen.

[0069] Um einen beschichteten Scheuergegenstand unter Verwendung der Materialien der vorliegenden Erfindung herzustellen, müssen Scheuerteilchen der härtbaren Zusammensetzung hinzugesetzt werden. Die allgemeine Prozedur ist, ein geeignetes Substrat wie Papier, Tuch, Polyester etc. zu wählen, dieses Substrat mit der "Beschichtungsherstellungsmasse", welche aus der härtbaren Zusammensetzung besteht, zu beschichten, die Scheuerteilchen einzubringen und dann durch die Anwendung einer Energiequelle zu härten. Eine "Schlichtungsbeschichtung", welche zu einem härteren Material als die Beschichtungsherstellungsmasse härtet, wird dann der Beschichtungsherstellungsmasse aufbeschichtet und gehärtet. Die Schlichtungsbeschichtung dient dazu, die Scheuerteilchen vor Ort zu befestigen. Hierzu und für andere Anwendungen wird die Beschichtung vorzugsweise mittels Verfahren, wie einem (bzw. einer) Stab, Messer, Umkehrwalze, Extrusionswerkzeug, Rändelwalze oder mittels des Spinnbeschichtens oder durch Sprühen, Bürsten oder Laminieren vorgesehen.

[0070] Um einen Konstruktions/Semi-Konstruktions-Klebstoff herzustellen, könnte die härtbare Zusammen-

setzung zusätzliche Hilfsstoffe wie Silicafüllstoffe, Glasblasen und Zähigkeitsmittel enthalten. Diese Hilfsstoffe fügen Zähigkeit der gehärteten Zusammensetzung hinzu und verringern die Dichte davon. Im Allgemeinen würden Polyole mit kürzerer Kette verwendet werden, um Zähigkeit durch Kettenverlängerung des gehärteten Epoxy zu erhalten. Ein Kettendiol, welches zu lang ist, würde im Allgemeinen eine zu weiche gehärtete Zusammensetzung hervorrufen, welche nicht die Festigkeit haben würde, welche für Konstruktions/Semi-Konstruktions-Anwendungen erforderlich wäre. Unter Verwendung von Polyolen mit einer hohen Hydroxylfunktionalität von mehr als drei könnte zu einem zu stark vernetzten Material führen, was zu einem spröden Klebstoff führt.

[0071] Um magnetische Medien unter Verwendung der Materialien der vorliegenden Erfindung herzustellen, müssen magnetische Teilchen der härtbaren Zusammensetzung hinzugesetzt werden. Magnetische Medien müssen auf einem geeigneten Substrat, im Allgemeinen einem polymeren Substrat wie Polyester, beschichtet werden. Im Allgemeinen sind die Beschichtungen sehr dünn, so dass ein ausreichendes Trägerlösungsmittel hinzugesetzt werden muss, um die Herstellung einer geeigneten dünnen, gleichmäßigen Beschichtung zu ermöglichen. Die Beschichtung muss schnell aushärten, so dass ein schnelleres Initiatorsystem und härtbare Materialien gewählt werden müssen. Die gehärtete Zusammensetzung muss einen mäßig hohen Modul besitzen, sodass die härtbaren Materialien in geeigneter Weise gewählt werden müssen.

[0072] Um eine klare abriebbeständige Beschichtung aus den Materialien der vorliegenden Erfindung herzustellen, sind zwei wichtige Kriterien für die Auswahl der Zusammensetzung Klarheit und Zähigkeit der gehärteten Zusammensetzung. Im Allgemeinen würden teilchenförmige Hilfsstoffe nicht hinzugesetzt werden, da sie den Glanz und die Klarheit der gehärteten Zusammensetzung verringern würden. Gegebenenfalls könnten Pigmente oder Farbstoffe hinzugesetzt werden, um einen gefärbten Film zu produzieren.

[0073] Um einen elektrisch leitfähigen Klebstoff herzustellen, wird die härtbare Zusammensetzung mit leitfähigen Teilchen bis zu einem Ausmaß angefüllt, welcher Leitung durch den Klebstoff zwischen den gewünschten Kontaktpunkten bietet. Eine Klasse von leitfähigen Klebstoffen wird häufig als "z-Achse-Klebstoffe" oder als "anisotrop leitfähige Klebstoffe" bezeichnet. Diese Klasse von Klebstoffen wird mit leitfähigen Teilchen bis zu einem Ausmaß angefüllt, welcher Leitungen zwischen Kontaktpunkten in der z-Achse, jedoch nicht der x-y-Ebene des Klebstoffes liefert. Solche z-Achsen-Klebstoffe werden häufig als Dünnschichtklebstoffe auf einem Trägersubstrat, wie einem Polymerfilm, erzeugt. Eine Beschreibung von Materialien, die für z-Achsen-Klebstoffe geeignet sind, ist in dem US-Patent Nummer 5 362 421 beschrieben.

[0074] Geformte Gegenstände werden mit Hilfe jener Mittel hergestellt, die jenen im Fachbereich Erfahrenen bekannt sind, wie zum Beispiel durch das Reaktionsspritzgießen, Gießen etc.

[0075] Ziele und Vorteile dieser Erfindung werden weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, jedoch sollten sie nicht als beschränkend für die Erfindung ausgelegt werden.

BEISPIELE

[0076] In den Beispielen beziehen sich alle Teile, Verhältnisse und Prozentangaben auf das Gewicht, wenn nicht speziell in anderer Weise angegeben. Alle verwendeten Materialien sind kommerziell im Handel von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, erhältlich, wenn nicht anders angegeben. Alle Beispiele wurden in einer Umgebungsatmosphäre (in Gegenwart von normalen Mengen an Sauerstoff und Wasserdampf) hergestellt, wenn nicht anders angegeben.

[0077] Die allgemeine Probenherstellungsprozedur war wie folgt: Die gewünschte Menge an Beschleunigungsadditiv wurde mit der Epoxy-haltigen Zusammensetzung gemischt; die resultierende Mischung wurde, sofern erforderlich, erwärmt, um eine vollständige Auflösung der Komponenten sicherzustellen; die Mischung wurde sich auf Raumtemperatur (23 °C) vor dem Einsatz abkühlen gelassen. Härtbare Mischungen wurden hergestellt, indem die gewünschte Menge des kationischen organometallischen Katalysators abgemessen wurde, die gewünschte Menge an Lösungsmittel zur Auflösung des Katalysators hinzugesetzt wurde, dann die geeignete Menge der Epoxy- und Beschleuniger-haltigen Mischung hinzugesetzt wurde, gefolgt von einem gründlichen Mischen mit der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes.

Differenzialscanningkalorimetrie (DSC)

[0078] Eine Differenzialscanningkalorimetrie (DSC) wurde mittels eines TA Instruments Inc. (New Castle, DE) 912 DSC durchgeführt, und verwendet um die exotherme Reaktionswärme, die mit der thermischen Härtung des kationisch polymerisierbaren Monomeren assoziiert ist, zu messen. DSC-Proben betragen üblicherweise

6 bis 12 mg. Das Testen wurde in verschlossenen Flüssigkeitsproben-Tellern aus Aluminium bei einer Rate von 10 °C/min von Raumtemperatur (23 °C) bis 300 °C durchgeführt. Die Daten aus dem Reaktionsprozess wurden grafisch auf einem Diagramm, das den Wärmefluss versus Temperatur zeigt, dargestellt. Die integrierte Fläche unter einem exothermen Peak repräsentiert die gesamte exotherme Energie, die während der Reaktion erzeugt wurde, und wird in Joule/Gramm (J/g) gemessen; die exotherme Energie ist proportional zu dem Ausmaß der Härtung, das heißt Polymerisationsgrad. Das exotherme Profil, das heißt die Starttemperatur (die Temperatur, bei der die Reaktion anfängt aufzutreten), die Peaktemperatur und die Endtemperatur, liefert Informationen über die erforderlichen Bedingungen, um das Material zu härten. Für jede besondere Reaktion gibt eine Verschiebung in Richtung auf eine niedrigere Start- und/oder Peaktemperatur für die Exotherme an, dass das reagierende Material bei den niedrigeren Temperaturen polymerisiert wird, was mit kürzeren Gelierzeiten korreliert.

Differenzialphotokalorimetrie (DPC)

[0079] Die Differenzialphotokalorimetrie wurde verwendet, um die exotherme Reaktionswärme, die mit der photoinitierten Härtung eines kationisch polymerisierbaren Monomeren während der Belichtung mit Licht assoziiert wird, zu messen. DPC-Probengrößen lagen üblicherweise bei 6 bis 12 mg. Das Testen wurde in offenen Aluminiumtellern unter Stickstoffspülung in einer TA Instruments Inc. 912 DSC-Basis, ausgestattet mit einem TA Instruments Inc. 930-Differenzialphotokalorimeter (TA Instruments Inc. New Castle, DE), durchgeführt. Eine Quecksilberlampe mit 200 Watt wurde für den Photolyseschnitt verwendet. In einem typischen Experiment wird die Probe isothermisch bei der gewünschten Temperatur während des gesamten DPC-Experiments gehalten. Die Probe wird 2 Minuten lang dunkel gehalten, dann wird eine Schließöffnung geöffnet, damit die Probe 5 Minuten lang bestrahlt wird, wonach die Schließöffnung geschlossen wird und die Probe weitere 2 Minuten im Dunkeln gehalten wird. Die Daten aus dem DPC-Experiment wurden grafisch auf einem Diagramm, das den exothermen Wärmefluss versus Zeit zeigt, aufgetragen. Die Fläche unter dem exothermen Peak repräsentiert die gesamte exotherme Energie, die während der Bestrahlung erzeugt wird, und sie wird in Joule/Gramm (J/g) gemessen. Die exotherme Energie ist proportional zu dem Ausmaß der Härtung, und für jedwede besondere Reaktion würde eine Steigerung in der gesamten exothermen DPC-Energie einen höheren Grad der Härtung während der Bestrahlung anzeigen. Sofort nach dem DPC-Experiment wurden die Proben mit Deckeln versehen und bei 10 °C/Minute in einem DSC-Experiment, wie es oben beschrieben wurde, erhitzt. Die gesamte exotherme Energie ist die Kombination aus den DPC- und DSC-Energien und ist die gesamte exotherme Energie der Polymerisation.

GLOSSAR

Identifizierung von in den Beispielen verwendeten Komponenten

ERL 4221	3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL 4221, verfügbar von Union Carbide Corp., Danbury, CT)
EPON 828	Diglycidylether von Bisphenol A (EPON 828 available from Shell Chemical Co., Houston, TX)
CHDM	1,4-Cyclohexandimethanol
THBP	2,3,4-Trihydroxybenzophenon
THAP	2,3,4-Trihydroxyacetophenon

Initiatoren

(Mesitylen) ₂ Fe(SbF ₆) ₂	Bis- (eta ⁶ -mesitylen) Eisen(+1) bis-hexafluorantimonat
CpFeXylSbF ₆	(Eta ⁶ -Xylene (eta ⁵ -cyclopentadienyl) Eisen(+1) hexa-fluorantimonat
Cp	Cyclopentadienyl
Xyl	Xylene (gemischte Isomere)

Vergleichsbeispiel C1

[0080] Um die Gelzeit einer Epoxy-haltigen Zusammensetzung, welche kein beschleunigendes Additiv enthielt, zu bestimmen, wurden 0,02 g (Mesitylen)₂Fe(SbF₆)₂ in eine Wiegeschale aus Aluminium (VWR/Scientific Products Inc., West Chester, PA) eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonat Lösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes (Puritan-Marke, verfügbar von Hardwood Products Company, Guilford, ME) gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g einer EPON 828/1,6-Hexandiol/CHDM-Mischung (88:6:6 Gew.-%-Verhältnis, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (w/w)) hinzugesetzt, im Nachfolgenden als "Monomermischung" bezeichnet. Die Monomermischung wurde hergestellt, indem zuerst eine Mischung mit einem Gewichtsverhältnis von 50:50 von 1,6-Hexandiol und CHDM bei 60 °C erhitzt wurde, dann die resultierende Flüssigkeit auf Raumtemperatur abkühlen konnte, dann 12 Gew.-% dieser Flüssigkeit zu einer geeigneten Menge an EPON 828 hinzugesetzt wurde. Die resultierende Mischung wurde 30 Minuten lang bei 80 °C erhitzt, dann kräftig 30 Sekunden lang geschüttelt, um eine homogene Lösung zu erhalten, welche beim Kühlen auf Raumtemperatur während eines Zeitraums von 30 Minuten milchigweiß wurde. Nach der Zugabe der Monomermischung zu der Katalysatorlösung folgte ein gründliches Mischen mit der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes. Um die Gelzeit zu messen, wurde die Pfanne dann auf eine heiße Platte gestellt, welche auf 125 °C vorgeheizt worden war. Die Proben wurden bezüglich der Härtung periodisch getestet, indem die Probe mit dem Ende eines hölzernen Applikatorstabes gekratzt wurde. Die Gegenwart eines Gels zeigte sich durch die Verfestigung des flüssigen Harzes. Die Gelzeit und Härungszeit sah man als die Zeit an, zu der die Probe nicht länger flüssig war. In diesem Beispiel bildete sich Gel nach 1:27 (min:s).

Referenzbeispiele 1 – 7

[0081] Die Wirkung der Zugabe von 1 Gew.-% eines beschleunigenden Additivs der Klasse I zu einer thermisch härtbaren Zusammensetzung wurde untersucht. Stammlösungen von beschleunigenden Additiven ("Additive") und Epoxyharz wurden hergestellt, indem in einem Glasgefäß 0,1 g des Additivs mit 10 g einer EPON 828/1,6-Hexandiol/1,4-CHDM (88:6:6 w/w)-Mischung (hergestellt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel C1 beschrieben) vereinigt wurde. Das Glasgefäß, welches die Epoxy/Beschleuniger-Mischung enthielt, wurde mit einem Deckel versehen und in einen Despatch LFD 1-42-3-Ofen (Despatch Industries, Inc. Minneapolis, MN) gestellt, welcher auf 80 °C vorgeheizt worden war, und zwar für etwa 30 Minuten, um die vollständige Auflösung der Komponenten sicherzustellen; nach dem Erhitzen wird das Gefäß kräftig 15 Sekunden lang geschüttelt, und dann konnte sich die Mischung auf Raumtemperatur (23 °C) vor dem Einsatz abkühlen. Dies erzeugte eine 1%ige w/w-Lösung des Additivs in der Epoxy-haltigen Zusammensetzung.

[0082] Für jedes Beispiel wurden 0,02 g (Mesitylen)₂Fe(SbF₆)₂ in einer Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g der geeigneten Stammlösung hinzugesetzt, gefolgt von einem gründlichen Mischen mittels der Hand und zwar unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes.

[0083] Gelzeiten wurden bei 125 °C bestimmt, gefolgt von der Prozedur, die im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben ist. Die Daten von Tabelle 1 zeigen, dass unter den verwendeten Bedingungen die Einbringung eines beschleunigenden Additivs vom Typ der Klasse 1 die Gelzeit der Formulierung verringerte, und zwar im Vergleich zu der Gelzeit, die im Vergleichsbeispiel 1 erhalten wurde. Für jedes Beispiel sollte festgehalten werden, dass die Farbe der Formulierungen sich von blass-orange zu dunkelviolet während der thermischen Härtung än-

derte.

TABELLE 1

Gelzeitexperimente mit 1 % beschleunigendem Additiv

Bsp.	Additiv	Gelzeit (min:s)
1	THBP	0:35
2	THAP	0:40
3	Pyrogallol	1:06
4	Propylgallat	1:10
5	Tanninsäure	1:14
6	4-Nitrocatechol	1:16
7	Catechol	1:25

Referenzbeispiele 8 – 14

[0084] Die Wirkung der Zugabe von 2 Gew.-% eines beschleunigenden Additivs der Klasse 1 zu einer thermisch härtbaren Zusammensetzung wurde untersucht. Stammlösungen von beschleunigenden Additiven und Epoxyharz wurden hergestellt, indem in einem Glasgefäß 0,2 g Additiv mit 10 g einer EPON 828/1,6-Hexandiol/1,4-CHDM (88:6:6 w/w)-Mischung (hergestellt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel C1 beschrieben) vereinigt wurden. Das Glasgefäß, welches die Epoxy/Beschleuniger-Mischung enthielt, wurde mit einem Deckel versehen und in einen Despatch LFD 1-42-3-Ofen (Despatch Industries, Inc. Minneapolis, MN), der auf 80 °C vorgeheizt worden war, etwa 30 Minuten lang gestellt, um die vollständige Auflösung der Komponenten sicherzustellen; nach dem Erhitzen wurde das Gefäß kräftig geschüttelt, und dann konnte sich die Mischung auf Raumtemperatur (23 °C) vor dem Einsatz abkühlen. Dies erzeugte eine 2%ige w/w-Lösung des Additivs in dem Epoxy.

[0085] Für jedes Beispiel wurden 0,02 g (Mesitylen)₂Fe(SbF₆)₂ in einer Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g geeignete Stammlösung gegeben, gefolgt von einer gründlichen Mischung mittels der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes.

[0086] Gelzeiten wurden bei 125 °C bestimmt, gefolgt von der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Prozedur. Die Daten der Tabelle 2 zeigen, dass unter den angewandten Bedingungen die Einbringung eines beschleunigenden Additivs vom Typ der Klasse 1 die Gelzeit der Formulierung verringerte, und zwar im Vergleich zu der im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Gelzeit. Wenn darüber hinaus ein Vergleich mit den Beispielen 1–7 erfolgte, zeigen die Daten in der Tabelle 2, dass die Einbringung von 2 % beschleunigendem Additiv schnellere Gelzeiten als bei Formulierungen lieferten, die 1 beschleunigendes Additiv enthielten. So wie es in den Beispielen 1–7 gesehen wurde, änderte sich die Farbe der Formulierungen von orange zu dunkelviolett während der thermischen Härtung.

TABELLE 2

Gelzeitexperimente mit 2 % beschleunigendem Additiv

Bsp.	Additiv	Gelzeit (min:s)
8	THBP	0:31
9	THAP	0:34
10	4-Nitrocatechol	0:59
11	Pyrogallol	1:01
12	Propylgallat	1:05
13	Tanninsäure	1:05
14	Catechol	1:17

Vergleichsbeispiele C2–C5

[0087] Meta- und Para-Dihydroxy-substituierte Benzolverbindungen wurden als beschleunigende Additive evaluiert. Stammlösungen der Additive wurden hergestellt, gefolgt von der allgemein für die Beispiele 2 bis 14 beschriebenen Prozedur.

[0088] Für jedes Vergleichsbeispiel wurden 0,02 g (Mesitylen)₂Fe(SbF₆)₂ in eine Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g geeignete Stammlösung hinzugesetzt, gefolgt von einem gründlichen Mischen mittels der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes. Die Gelzeiten wurden bei 125 °C bestimmt, die im Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Prozedur nachvollziehend, und zwar mit den in Tabelle 3 aufgelisteten Ergebnissen. Wenn man die Daten vom Vergleichsbeispiel 1 und den Beispielen 1–14 vergleicht, zeigen die Daten von Tabelle 3, dass diese Additive mit nur Meta- oder Para-Dihydroxygruppen im Gegensatz zu den Ortho-Dihydroxygruppen der Beschleuniger der vorliegenden Erfindung nicht als beschleunigende Additive wirksam waren.

TABELLE 3

Vgl.-Bsp.	Additiv	Gelzeit (min:s)
C2	1 % Resorcinol	1:51
C3	2 % Resorcinol	2:02
C4	1 % Hydroquinon	2:17
C5	2 % Hydroquinon	2:28

Referenzbeispiele 15–16 und Vergleichsbeispiele C6–C7

[0089] Die Wirkung der Zugabe eines beschleunigenden Additivs der Klasse 1 zu einer photohärtbaren Zusammensetzung wurde unter Anwendung der Differenzialphotokalorimetrie (DPC) untersucht. Sowohl für die Vergleichsbeispiele als auch die Beispiele wurde die photoinitierte Polymerisation einer Epoxyzusammensetzung mit oder ohne eines beschleunigenden Additivs unter Anwendung der Differenzialphotokalorimetrie (DPC) bei 40°C, gefolgt von der Differenzialscanningkalorimetrie (DSC) untersucht. Für die Vergleichsbeispiele wurden 0,02 g des gewählten Photoinitiators in einer Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g 3-Methylsulfolanlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g ERL 4221 hinzugesetzt, gefolgt von einem gründlichen Mischen mit der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes. Die resultierende Lösung wurde Licht, dann Wärme gemäß den hierin beschriebenen DPC- und DSC-Testverfahren ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt. Nach Beendigung der DPC- und der DSC-Tests für die Vergleichsbeispiele wurden die Proben für die Beispiele 15–16 hergestellt durch Zugabe von 0,08 g 3-Methoxycatechol zu jeder Formulierung der Vergleichs-

beispiele und gründliches Mischen bei Raumtemperatur, bis das 3-Methoxycatechol vollständig gelöst war. Die resultierende Zusammensetzung wurde unter Anwendung von DPC und DSC untersucht, wobei die Ergebnisse in der Tabelle 4 gezeigt sind. Die Daten in der Tabelle 4 zeigen, dass die Zugabe des beschleunigenden Additivs den Polymerisationsgrad während dem Aussetzen mit Licht sich erhöhte, wie es durch die Zunahme in der exothermen DPC-Energie bei Zugabe der Beschleuniger zeigt.

TABELLE 4

DPC- und DSC-Messungen bei der Photopolymerisation

Bsp.	Photoinitiat	Beschleunigen des Additiv	DPC- Energie (J/g)	DSC- Energie (J/g)	Gesamtexotherme (J/g)
C6	(Mes) ₂ Fe(SbF ₆) ₂	Kein	126	366	492
15	(Mes) ₂ Fe(SbF ₆) ₂	4 % Methoxycatechol	363,6	21	384
C7	CpFeXylSbF ₆	Kein	0	404	404
16	CpFeXylSbF ₆	4 % Methoxycatechol	79	363	442

Vergleichsbeispiel C8

[0090] Um die Gelzeit für eine photoinitierte Epoxyzusammensetzung, welche kein beschleunigendes Additiv enthält, zu bestimmen, wurden 0,02 g CpFeXylSbF₆ in eine Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g einer EPON 828/1,6-Hexandiol/CHDM (88:6:6 w/w)-Mischung (hergestellt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel C1 beschrieben) hinzugegeben, gefolgt von einem gründlichen Mischen mit der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes. Die resultierende Probe wurde dann unter eine 500 Watt starke Wolfram-Halogen-Lampe gestellt, wobei die Probe 12 cm (4,72 Inch) weg von der Lichtquelle positioniert wurde und kontinuierlich so lange bestrahlt wurde, bis eine Gelierung festgestellt wurde. Die Gegenwart eines Gels zeigte sich durch die Verfestigung des flüssigen Harzes. In diesem Vergleichsbeispiel bildete sich Gel nach 3:35 (min:s).

Referenzbeispiel 17 – 23

[0091] Die Gelzeit für eine photoinitierte Epoxyzusammensetzung die ein beschleunigendes Additiv der Klasse 1 enthielt, wurde bestimmt. Stammlösungen von unterschiedlichen Beschleunigeradditiven der Klasse 1 und Epoxyharz wurden hergestellt, indem in einem Glasgefäß 0,1 g Additiv mit 10 g einer EPON 828/1,6-Hexandiol/1,4-CHDM (88:6:6 w/w)-Mischung (hergestellt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel C1 beschrieben) vereinigt wurden. Das Glasgefäß, das die Epoxy/Beschleuniger-Mischung enthielt, wurde mit einem Deckel versehen und in einen Despatch LFD 1-42-3-Ofen (Despatch Industries, Inc. Minneapolis, MN) der auf 80 °C vorgeheizt war, etwa 30 Minuten lang gestellt, um eine vollständige Auflösung der Komponenten sicherzustellen; nach dem Erhitzen wurde das Gefäß kräftig 15 Sekunden lang geschüttelt, und dann konnte sich die Mischung auf Raumtemperatur (23 °C) vor dem Einsatz abkühlen. Dies erzeugte eine 1%ige w/w-Lösung des Additivs in dem Epoxy.

[0092] Für jedes Beispiel wurden 0,02 g CpFeXylSbF₆ in einer Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g geeignete Stammlösung hinzugesetzt, gefolgt von einem gründlichen Mi-

schen mit der Hand und zwar unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes.

[0093] Gelzeiten wurden bestimmt unter Verwendung der im Vergleichsbeispiel 8 beschriebenen Prozedur, mit den in Tabelle 5 gezeigten Ergebnissen. Die Daten von Tabelle 5 zeigen, dass die Einbringung von beschleunigenden Additiven vom Typ der Klasse 1 in eine Epoxy-haltige Formulierung die Gelzeit verringert.

TABELLE 5

Gelzeitexperimente mit 1 % beschleunigendem Additiv

Bsp.	Additiv	Gelzeit (min:s)
17	Tanninsäure	1:08
18	THBP	1:13
19	THAP	1:20
20	Propylgallat	1:18
21	4-Nitrocatechol	1:29
22	Pyrogallol	3:08
23	Catechol	3:25

Referenzbeispiele 24–25 und Vergleichsbeispiele C9

[0094] Die Wirkung der Zugabe von verschiedenen Anteilsmengen eines beschleunigenden Additivs der Klasse 1 zu einer photoinitierten Zusammensetzung wurde untersucht. Für diese Beispiele wurde die photoinitierte Polymerisation einer Epoxyzusammensetzung, mit und ohne eines beschleunigenden Additivs, unter Anwendung der Differenzialphotokalorimetrie (DPC), gefolgt von der Differenzialscanningkalorimetrie (DSC) untersucht. Stammlösungen mit 1 % und 2 % Propylgallat im Epoxyharz wurden hergestellt, indem in einem Glasgefäß 0,1 bzw. 0,2 g des Additivs mit 10 g EPON 828/1,6-Hexandiol/1,4-CHDM (88:6:6 w/w)-Mischung (hergestellt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel C1 beschrieben) vereinigt wurden. Das Glasgefäß, welches die Epoxy/Beschleuniger-Mischung enthielt, wurde mit einem Deckel versehen und in einen Despatch LFD 1-42-3-Ofen der auf 80 °C vorgeheizt war, etwa 30 Minuten lang gestellt, um eine maximale Auflösung des Beschleunigers sicherzustellen; nach dem Erhitzen wurde das Gefäß kräftig 15 Sekunden lang geschüttelt, und die Mischung ließ man auf Raumtemperatur (23 °C) vor dem Einsatz abkühlen. Dies erzeugte eine 1%ige w/w-Lösung bzw. 2%ige w/w-Lösung des Additivs in dem Epoxy.

[0095] Für jedes Beispiel wurden 0,02 g CpFeXylSbF₆ in eine Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g der gewünschten Stammlösung gegeben, gefolgt von einem gründlichen Mischen mit der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes. Für das Vergleichsbeispiel wurden 0,02 g CpFeXylSbF₆ in einer Aluminiumschale eingewogen, gefolgt von der Zugabe von 0,04 g Propylencarbonatlösungsmittel. Um die Auflösung des Initiators in dem Lösungsmittel zu unterstützen, wurde die Mischung unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes gerührt. Zu der resultierenden Katalysatorlösung wurden 2,0 g einer EPON 828/1,6-Hexandiol/1,4-CHDM (88:6:6 w/w)-Mischung (hergestellt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel C1 beschrieben) gegeben, gefolgt von einem gründlichen Mischen mit der Hand unter Verwendung eines Holz-Applikator-Stabes.

[0096] Die resultierenden Lösungen für die Beispiele und das Vergleichsbeispiel wurden Licht, dann Wärme gemäß den hierin beschriebenen DPC- und DSC-Testverfahren ausgesetzt und zwar mit den in Tabelle 6 gezeigten Ergebnissen. Die DPC-Tests wurden bei 40 °C laufen gelassen. Es wurde keine exotherme weder für die Beispiele, noch für die Vergleichsbeispiele im DPC festgestellt; gleichwohl kann der Effekt des beschleunigenden Additivs aus den nachfolgenden DSC-Tests ersehen werden. Die Daten in der Tabelle 6 zeigen, dass die exotherme Peaktemperatur sich zu niedrigeren Temperaturen nach Zugabe von 1 Propylgallat verschieben und sich sogar zu noch niedrigeren Temperaturen verschieben, wenn 2 Propylgallat in die Epoxyformulierung eingebracht wird. Die Daten werden grafisch in der [Fig. 1](#) dargelegt. Die exotherme DSC-Energie wurde bestimmt, indem die Energie unter der Kurve zwischen 43 °C und 200 °C integriert wurde. Die Menge an integrierter exothermer Energie sowohl oberhalb als auch unterhalb der Peakmaximaltemperatur des Vergleichs-

beispiels C10 (115,3 °C) wurde dann berechnet. Je größer die Fläche der gesamten exothermen DSC-Energie unterhalb der Peaktemperatur des Vergleichsbeispiels, desto höher der Härungsgrad. Es kann aus der Tabelle 6 ersehen werden, dass bei Zugabe von steigenden Mengen an beschleunigenden Additiv signifikant höhere Härungsgrade erhalten wurden, wenn größere Mengen an Additiv vorlagen.

TABELLE 6

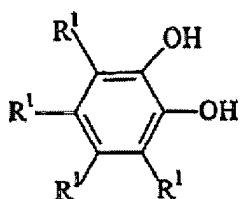
DSC-Experimente mit verschiedenen Mengen an Propylgallat

Bsp.	% Propylgallat	Exotherme Peak- Temperatur (°C)	Gesamte exotherme DSC- Energie (J/g)	DSC- Energie unter 115 °C (J/g)
Vergleichs- beispiel C9	0	115	424	208
24	1 %	113	417	301
25	2 %	99	376	306

[0097] Verschiedene Modifikationen und Abänderungen dieser Erfindung werden jenen im Fachbereich Erfahrenen ersichtlich werden, ohne dass vom Umfang und Geist dieser Erfindung abgewichen wird, und es versteht sich, dass diese Erfindung nicht in unangemessener Weise auf die hierin dargelegten veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend das Zugeben eines Beschleunigers zu einer durch Energie polymerisierbaren Zusammensetzung zur Erhöhung der Rate oder zur Verringerung der Temperatur der Härtung der Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung ein kationisch härtpbares Material und mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations umfasst, wobei das Kation mindestens ein an ein Übergangsmetallatom gebundenes Kohlenstoffatom enthält, und wobei der Beschleuniger mindestens eine Verbindung umfasst, die ausgewählt ist aus aromatischen Dihydroxyverbindungen der folgenden Formel



(III)

wobei jeder Rest R¹ unabhängig ein Wasserstoff-, Chlor-, Iod-, Brom-, Fluoratom, Cyano, Nitro, Nitroso, Carboxyl, Formyl, Acetyl, Benzoyl, Tralkylsilyl, Trialkoxysilyl oder eine Einheit sein kann, die ausgewählt ist aus substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und Alkoxygruppen mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder Gruppen von einem bis vier substituierten oder unsubstituierten aromatischen Ringen, wobei zwei bis vier Ringe kondensiert oder unkondensiert sein können, oder zwei Reste R¹ zusammengekommen mindestens einen Ring bilden können, der gesättigt oder ungesättigt ist, und der Ring substituiert oder unsubstituiert sein kann; mit der Maßgabe, dass nicht alle Reste R¹ unabhängig Wasserstoff oder eine Einheit sein können, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und Alkoxygruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen von einem bis vier substituierten oder unsubstituierten aromatischen Ringen, wobei zwei bis vier Ringe kondensiert oder unkondensiert sein können, oder zwei Reste R¹ zusammengekommen mindestens einen Ring bilden können, der gesättigt oder ungesättigt ist, und der Ring substituiert oder unsubstituiert sein kann; und mit der Maßgabe, dass die Verbindung kein Nitrocatechol ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend das Zuführen von ausreichend Energie in Form von mindestens einem aus Wärme, Strahlung und Licht, in jeglicher Kombination oder Reihenfolge, um das kationisch härtpbare Material zu härten.

3. Durch Energie polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

a) mindestens ein kationisch härtbares Material,

b) ein Zwei-Komponenten-Initiator-System, umfassend

(1) mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations, wobei das Kation mindestens ein an ein Übergangsmetallatom gebundenes Kohlenstoffatom enthält, und

(2) mindestens einen Beschleuniger der Formel (III), wie in Anspruch 1 definiert.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, ferner umfassend mindestens einen Mono- oder Polyalkohol.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, ferner umfassend mindestens ein die Verarbeitungszeit stabilisierendes Additiv.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das Salz eines organometallischen Komplexkations die Formel



aufweist, wobei,

M ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Cr, Ni, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh und Ir;

L^1 keinen, einen oder zwei der gleichen oder verschiedenen Liganden darstellt, welche pi-Elektronen beisteuern, die ausgewählt werden können aus aromatischen Verbindungen und heterocyclischen aromatischen Verbindungen, und der Ligand zum Beisteuern von sechs pi-Elektronen zur Valenzschale von M in der Lage ist;

L^2 für keinen, einen oder zwei der gleichen oder verschiedenen Liganden darstellt, welche pi-Elektronen beisteuern, die ausgewählt werden können aus Cyclopentadienyl- und Indenyl-Anionengruppen, und der Ligand zum Beisteuern von sechs pi-Elektronen zur Valenzschale von M in der Lage ist;

q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, der restlichen Ladung des Komplexkations;

y und z ganze Zahlen mit einem Wert von 0, 1 oder 2 sind, vorausgesetzt, dass die Summe von y und z gleich 2 ist;

X ein Anion ist, ausgewählt aus Tris(hochfluoriertes Alkyl)sulfonylmethid, Bis(hochfluoriertes Alkyl)sulfonylimid, Tris(fluoriertes Aryl)sulfonylmethid, Tetrakis(fluoriertes Aryl)borat; organischen Sulfonatanionen und halogenhaltigen Komplexanionen eines Metalls oder Metalloids; und

n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, die Zahl von Komplexanionen, die zur Neutralisierung der Ladung q des Komplexkations erforderlich ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Salz gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Bis(eta⁶-aren)-Eisen-Komplexkationen, Bis(eta⁵-cyclopentadienyl)-Eisen-Komplexkationen und (eta⁵-cyclopentadienyl)-Eisen-Aren-Komplexkationen.

8. Verfahren, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen der härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 3, und

b) Zuführen von ausreichend Energie in Form von mindestens einem aus Wärme, Strahlung und Licht, in jeglicher Kombination oder Reihenfolge, an die Zusammensetzung, um die Zusammensetzung zu härten.

9. Artikel, umfassend ein Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche davon eine Schicht der Zusammensetzung nach Anspruch 3 aufweist.

10. Artikel nach Anspruch 9, ferner umfassend ein thermoplastisches Harz.

11. Materialzusammensetzung, umfassend

(1) mindestens ein Salz eines organometallischen Komplexkations, wobei das Kation mindestens ein Kohlenstoffatom gebunden an ein Übergangsmetallatom enthält, und

(2) mindestens einen Beschleuniger der Formel (III), wie in Anspruch 1 definiert.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

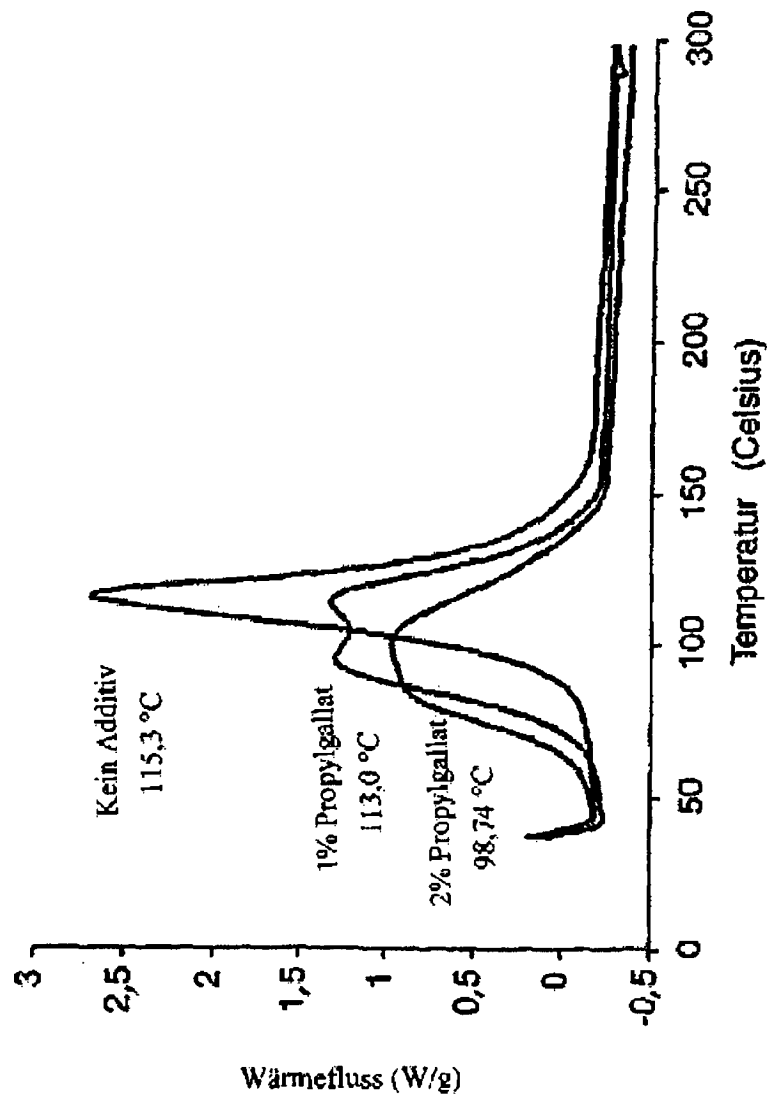


Fig. 1