



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 861 A3**4(51) C 09 J 3/14
C 03 C 27/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 09 J / 247 567 8	(22)	31.01.83	(45)	25.09.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Carl Zeiss JENA, 6900 Jena, Carl-Zeiss-Straße 1, DD
(72)	Märtin, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Wolf, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Riesenberg, Evelyne, Dipl.-Chem.; Klemm, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Haase, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem.; Rudolph, Ute, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen, die insbesondere zum Verkleben optischer Bauelemente in der Kombination Glas/Glas oder Glas/Metall geeignet sind. Ziel der Erfindung ist es, die Verklebungen dauerhaft, klimastabil, spannungsarm und mit hoher Präzision zu gestalten. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, den Härteprozeß bei Klebstoffen so zu beeinflussen, daß sowohl eine schnelle Fixierung mit Korrekturmöglichkeit als auch eine langsame vollständige Aushärtung steuerbar sind. Sie wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren auf der Basis eines Polymerisationssystems dadurch gelöst, daß in der Reaktionslösung einer flüssigen Methacrylat-Komponente in einem Masseanteil von 10–50% ein radikalbildender Photoinitiator mit einem Masseanteil von 0,5–5% und einer Diepoxid-Komponente mit einem Masseanteil von 90–50% ein kationenbildender Photoinitiator in einem Masseanteil von 0,5–5% zugesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen auf der Basis eines Methacrylat-Dieoxid-Polymerisationssystems.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe eignen sich besonders zum Verkleben von optischen Bauelementen in der Kombination Glas/Glas bzw. Glas/Metall untereinander zu optischen Systemen unter Einhaltung hoher Genauigkeitsforderungen.

Sie finden deshalb vorrangig in der feinmechanisch-optischen Industrie Verwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der Literatur sind bereits Mischungen aus difunktionalen Epoxidharzen und Methacrylsäuremethylester für die Verwendung als nicht toxischer Klebstoff bekannt. (M. S. Ischumratowa, L. W. Sergejew, L. A. Gerasunowa, Optiko-mech. Promys'l. 39 (1972), 30) Die Härtung erfolgt hier durch Dibenzoylperoxid in Gegenwart von Dimethylanilin bzw. Phenylbutazon bei Raumtemperatur ohne Lichteinwirkung. Nachteilig für die Anwendung ist hierbei die kurze Verarbeitungszeit von 45 - 55 Minuten nach Vorbereitung der Klebstoffmischungen. Problematisch ist weiter, daß bei dem genannten Kleb-

stoff nur radikalbildende Initiatoren eingesetzt werden und daß deshalb das difunktionelle Epoxidharz nicht an der Polymerisation teilnimmt, sondern gewissermaßen nur als Füllstoff für das Polymethacrylat dient. (H. Jahn, Epoxidharze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie). Eine Reaktion der Epoxidgruppen mit den Estergruppen des Polymethylmethacrylats zu Esterethern findet nur in ganz untergeordnetem Maße statt. (L. I. Komarova, J. Polymer Sci. 16 (1) 1643). Derartige Klebstoffe weisen beim Übergang des flüssigen Klebstoffs zur ausgehärteten Klebeverbindung eine beträchtliche Volumenkontraktion zwischen 18 - 20 % auf. (H. G. Häusler, E. Klemm, K. Fricke, J. Benne: Plaste und Kautschuk 27 (1980) 678).

Für die Verwendung als Optikklebstoff zum spannungsarmen Verkleben von optischen Bauelementen mit hoher Präzision sind sie deshalb ungeeignet.

Es sind ferner photoempfindliche Epoxide als Basismaterial für lichthärtende Filme bekannt (W. R. Watt, ACS Symposium Serie 114, Epoxy Resin Chemistry, Editor: Ronald S. Bauer, Washington DC 1979 S. 1 - 46). Als geeignete Photoinitiatoren, die aus ökonomischer Sicht eine Applikation ermöglichen, haben sich Aryliodoniumsalze erwiesen.

Nach G. H. Smith und M. Saint Paul, DOS 2639396, kann dabei die Geschwindigkeit der Photohärtung durch Farbstoffsensibilisatoren gesteigert werden.

Gemäß US-PS 4.026.705 und GB-PS 2.065.124 werden den Epoxidharzen auch viscositätsmodifizierende Agentien wie monofunktionelle Epoxide, Glycidylmethacrylat u. ä. zugesetzt. Außerdem können organische Vinylmonomere, die kationisch polymerisierbar sind und dabei zu thermoplastischen Polymeren führen, als Komposite beigefügt werden.

Genannt werden: Styren, Vinylacetamid, α -Methylstyrene, Isobutylvinylether, n-Octylvinylether, Acrolein, 1,1-Diphenylethylene, Vinylarene, Vinylcycloaliphaten, Diene usw. Darüber hinaus werden andere cyclische Ether als weitere

Monomere zugefügt. Durch Zugabe von Aryliodoniumsalzen und Farbstoffsensibilisatoren werden nach Bestrahlungszeiten von 15 s bis > 120 s ausgehärtete Polymerfilme erhalten. Als Farbstoffe eignen sich besonders Acridinorange, Acridingelb, Haematoporphyrin, Michlers-Keton und Benzoflavin. Insgesamt tritt bei einer solchen Verfahrensweise der Übergang von der flüssigen Monomerenmischung in den festen Polymerfilm in einem photoinitierten Reaktionsschritt ein. Diese einstufig härtbaren Systeme ergeben vernetzte Polymerschichten. Durch sie verbundene Optikteile lassen sich im Falle fehlerhafter Verklebungen thermisch nicht ohne weiteres trennen. Falls eine Trennbarkeit erreicht wird, ~~so~~ lassen sich die Optikteile nur schwer von anhaftendem unlöslichen Polymerkitt-Film vollständig befreien. Hierdurch wird die Ökonomie des Verfahrens stark beeinträchtigt.

Aus der DE-PS 3107353 A 1 sind polymerisierbare Gemische bekannt, bei denen die Polymerisation bevorzugt zweistufig erfolgt, zuerst photochemisch und anschließend thermisch oder umgekehrt.

Die bei dieser technischen Lösung verwendeten Monomere sind Epoxide ggf. im Gemisch mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die nach einem kationischen Mechanismus polymerisierbar sind.

Als Initiator wird eine Dreierkombination verwendet, bestehend aus: Aryliodoniumsalz, einem Photoinitiator aus der Reihe der aromatischen Carbonylverbindungen und einem thermischen Radikalbildner. Die Epoxide können auch im Gemisch mit radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen verwendet werden. Diese zweistufig ohne zeitlich festgelegte Reihenfolge photochemisch als auch thermisch härtbaren Gemische haben insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Prepregs erlangt.

Ihre denkbare Anwendung als Optikklebstoff für Bauteile hoher Präzision bringt den entscheidenden Nachteil mit sich, daß es bei der thermischen Polymerisation in dem angegebenen Temperaturbereich von 100 - 160 °C während der Polyme-

risation und des anschließenden Abkühlungsprozesses auf Raumtemperatur zu Spannungen in der Polymerschicht kommt. Darüber hinaus treten durch die Polymerisation der ethylenischen Doppelbindung Volumenschrumpfungen ein, die ebenfalls zur Vergrößerung der Spannungen in der Klebstoffschicht beitragen.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, diese Nachteile weitestgehend durch eine zweistufige photochemische Polymerisation des (2-Dimethyl-dioxolan-4-yl)methylmethacrylats einzuschränken. Dabei kann die in der ersten Stufe durch radikalische Polymerisation der ethylenischen Doppelbindung auftretende Volumenschrumpfung in der zweiten Stufe bei der kationischen Ringöffnungspolymerisation durch Copolymerisation mit Spiroorthoester kompensiert werden.

Ferner ist bekannt, daß Epoxidharze eine ausgezeichnete Adhäsion auf Glas besitzen, ihre geringe Flexibilität und hohe Sprödigkeit jedoch eine geringe Bruchfestigkeit des Polymer und eine geringe Beständigkeit der Klebeverbindung gegenüber großen Temperaturänderungen bewirken.

Es wurde bereits vorgeschlagen, diesen Nachteil durch gezielten Einbau von Polyesterether-Segmenten auf dem Wege der Copolymerisation mit Spiroorthoester zu beheben. Die kationische Ringöffnungspolymerisation erfolgt hier thermisch mit Oxoniumsalzen als Initiator und führt zu transparenten elastifizierten Epoxidharzen.

Durch den Einsatz des Spiroorthoesters gelingt es außerdem, die im Härteprozeß stattfindende Volumenkontraktion auf ein Minimum von 2 - 4 %, je nach Masseverhältnis der eingesetzten Monomere, zu reduzieren. Aufgrund dieser Eigenschaften erfüllen solche Polymere die an einen Optikklebstoff gestellten Ansprüche relativ gut.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Klebstoffe herzustellen, die dauerhafte, klimastabile und spannungsarme Verklebungen mit hoher Präzision in hoher Gutausbeute ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Beibehaltung der an sich bekannten vorteilhaften Eigenschaften von Epoxidharzen auf der Basis eines Methacrylat-Diepoxyd-Polymerisationssystems ein Verfahren zur Herstellung eines Optikklebstoffes zu schaffen, der eine technologische Beeinflussung seines Härtungsprozesses in der Weise gestattet, daß sowohl eine schnelle Teilhärtung zur Lagefixierung der justierten Optikbauteile mit eingeschlossener Korrekturmöglichkeit als auch eine anschließende langsame und vollständige Aushärtung steuerbar ist.

Außerdem soll eine gute Verträglichkeit aller Klebstoffkomponenten auch mit eventuellen Zusatzstoffen zur Modifizierung der Klebstoffeigenschaften, insbesondere Spannungsarmut, Elastizität und Härtungszeit, gewährleistet sein.

Die Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen auf der Basis eines Methacrylat-Diepoxyd-Polymerisationssystems erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in der Reaktionslösung der flüssigen Methacrylat-Komponente, wie vorzugsweise Methacrylsäuremethylester oder (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-)methylester, mit einem Masseanteil von 10 - 50 % zu einer schnellen photochemischen Fixierbarkeit durch radikalische Polymerisation ein radikalbildender Photoinitiator in einem Masseanteil von 0,5 - 5 % und der Diepoxyd-Komponente, wie vorzugsweise Diandiglycidylether, in einem Masseanteil von 90 - 50 % ein kationenbildender Photoinitiator zu einer der Fixierung nachfolgenden photoinitiierten Klebstoffaushärtung durch kationische Ringöffnungspolymerisation in einem Masseanteil von 0,5 - 5 % zugesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, als radikalbildenden Photoinitiator vorzugsweise Benzoin oder Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether oder Benzildimethylketal, und als kationenbildenden Photoinitiator vorzugsweise Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze, die als Gegenionen komplexe Anionen wie z. B. BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- oder SbF_6^- enthalten, verwendet werden.

Weiterhin ist von Vorteil, wenn in dem Methacrylat-Diepoxid-Polymerisationssystem zur Erhöhung der Klebstoffelastizität und Verminderung der Volumenkontraktion eine Spiroorthoesterkomponente, wie vorzugsweise 2,2-Bis(1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan-2-methyloxyphenyl)-propan, 2-Phenyl-oxymethyl-1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan oder 2-Isobutyloxymethyl-1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan, in einem Masseanteil bis zu 50 % enthalten ist.

Von Vorteil ist außerdem, wenn dem Methacrylat-Diepoxid-Polymerisationssystem oligomere mehrfunktionelle Methacrylate wie vorzugsweise das Additionsprodukt von Diandiglycidylether mit Methacrylsäure in einem Masseanteil bis zu 5 %, bezogen auf die Methacrylatmenge, zur Beschleunigung der radikalischen Polymerisation der Methacrylatkomponente beigelegt werden.

Die vorteilhaften Eigenschaften und Verarbeitungsbedingungen des erfindungsgemäßen Klebstoffes resultieren aus der Art seiner Zusammensetzung.

Es wurde überraschend gefunden, daß der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Klebstoff eine homogene Lösung darstellt, deren Härteprozeß zu einer optisch klaren Klebstoffschicht mittels Photoinitiation in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden und weitestgehend unabhängigen Stufen gesteuert werden kann.

Durch die erste Härtestufe wird zunächst nur eine schnelle photochemische Fixierung des Klebstoffes realisiert.

Die aufgrund einer photoinitierten radikalischen Polymerisation der Methacrylatkomponente erreichten Fixierung gestattet bereits den Transport der miteinander verklebten Bauteile, ohne ihre Justierung zu stören. Außerdem ist im Fixierstadium noch in einem Zeitraum von mehreren Tagen eine problemlose Trennung fehlerhafter Verklebungen durch thermische Behandlung einschließlich der vollständigen Entfernung der Klebstoffreste von den Teileoberflächen mit Hilfe organischer Lösungsmittel möglich.

Erst mit der zweiten Härtestufe (photochemisch initiiert)

setzt der Aushärtungsprozeß im vollen Umfang ein. In dieser Stufe führt eine kationische Ringöffnungspolymerisation der Diepoxid-Komponente zu einer Vernetzung der Polymere und damit zu einer vollständigen Klebstoffaushärtung.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Klebstoff hergestellt, der in seinem zweistufigen Härteprozeß eine Justierung und Korrektur der zu verklebenden Bauteile zuläßt und dennoch eine klimastabile Verklebung durch Vernetzung der Polymere ermöglicht und der aufgrund der genannten Eigenschaften besonders als Optikklebstoff zum Verkleben optischer Bauelemente unter Einhaltung hoher Qualitätsparameter geeignet ist.

Durch Variation der Initiatormenge, der Lichtintensität und der Bestrahlungszeit ist eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der radikalischen Polymerisation je nach den technologischen Erfordernissen möglich.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgend aufgeführten Beispiele sollen die Herstellung und Anwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffes näher erläutern, ohne die Erfindung in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1

In 2 g Methacrylsäuremethylester (MMA) werden 20 mg Benzil-dimethylketal, 0,3 g Diphenyliodoniumhexafluorophosphat sowie 5 g Diandiglycidylether (DDGE) und 5 g 2,2-Bis(1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan-2-methyloxyphenyl)-propan gegebenfalls unter kurzzeitigem, etwa 10minütigem Rühren und Erwärmen bis 80 °C gelöst.

Die gebrauchsfertige Klebstofflösung wird nun zwischen die zu verklebenden Optikbauelemente gebracht. Nach exakter optischer Justierung der Teile zueinander erfolgt mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilberhochdrucklampe in einem Abstand von 20 - 30 cm die Bestrahlung der Klebstoffschicht

durch das Glas der Optikteile hindurch für die Dauer von 60 s. Damit wird die Optikteile in ihrer Lage fixiert und können, ohne daß die Justierung gestört wird, transportiert werden.

Fehlerhaft verklebte Teile können durch thermische Behandlung für 120 s im Trockenschrank bei 80 °C wieder getrennt und die Klebstoffschicht mit einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, Methylenchlorid oder Trichlorethylen, von der Teileoberfläche entfernt werden. Der Wiedereinsatz der zurückgewonnenen Optikteile bei der Wiederholung des Justier- und Fixiervorganges ist möglich.

Kann von vornherein auf die vollständige Löslichkeit der fixierten Klebstoffschicht verzichtet werden, so kann der Klebstofflösung zusätzlich 0,1 g DDGE-bis-MMA zugesetzt werden, um eine raschere Fixierung zu erzielen.

Durch nochmalige Bestrahlung nach der Fixierung für 120 s kann die Klebstoffaushärtstufe eingeleitet werden, die nach ca. 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur beendet ist. Auf diese Weise erzeugte Klebeverbindungen zeichnen sich durch hohe Präzision, Spannungsarmut und Klimastabilität aus.

Beispiele 2 - 5

Ein Grundansatz für die Verklebung von Optikbauteilen wird aus folgenden Substanzen analog Beispiel 1 hergestellt und verarbeitet:

2,0 g Methacrylsäuremethylester

5,0 g Diandiglycidylether

5,0 g 2,2-Bis-(1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan-2-methoxyphenyl)-propan

0,3 g Diphenyliodoniumsalz (Tab. 1)

0,02 g Benzildimethylketal

Die Bestrahlungszeit bis zum Erreichen des Fixierzustandes beträgt 60 s.

Für die vollständige Aushärtung der Klebstoffschicht ist eine Bestrahlungszeit von 90 - 150 s erforderlich. Die Polymerisationszeit bis zur Verwendungsfähigkeit der verklebten Optikteile ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1: Polymerisationszeit (Klebstoffaushärtstufe) [h]
für unterschiedliche Gegenionen X^- bei Diphenyl-
iodonium- bzw. Di-(4-tert.-butyl-benzen)-iodo-
niumsalzen

Beispiel	X^-	Polymerisa- tionszeit /h/
2	BF_4	48
3	AsF_6	20
4	SbF_6	12
5	PF_6	24

Die Gesamtvolumenschrumpfung der Klebstoffschicht in den Beispielen 2 - 5 beträgt nach vollständiger Aushärtung 3,8 %.

Beispiel 6

Kann von vornherein auf die vollständige Löslichkeit der fixierten Klebstoffschicht verzichtet werden, so kann der Klebstofflösung zusätzlich 0,1 g DDGE-bis-MMA zugesetzt werden, um eine raschere Fixierung zu erzielen.

Dem Grundansatz der Beispiele 2 - 5 wird 0,4 g DDGE-bis-MMA beigelegt. Die Verarbeitung erfolgt wiederum analog Beispiel 1, wobei die Fixierzeit 15 s beträgt und die Zeiten für die Aushärtstufe denen der Tabelle 1 entsprechen.

Beispiel 7

1 g Methacrylsäuremethylester
0,02 g Benzildemethylketal
5 g Diandiglycidylether
0,2 g Diphenyliodoniumsalz (Tab. 1)

Die Verarbeitung der homogenisierten Klebstofflösung ist analog Beispiele 1 - 5 vorzunehmen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen auf der Basis eines Methacrylat-Dieoxid-Polymerisationssystems gekennzeichnet dadurch, daß in der Reaktionslösung der flüssigen Methacrylat-Komponente, wie vorzugsweise Methacrylsäuremethylester oder (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat, mit einem Masseanteil von 10 - 50 % zu einer schnellen photochemischen Fixierbarkeit durch radikalische Polymerisation ein radikalbildender Photoinitiator in einem Masseanteil von 0,5 - 5 % und der Dieoxid-Komponente, wie vorzugsweise Diandiglycidylether, in einem Masseanteil von 90 - 50 % ein kationenbildender Photoinitiator zu einer der Fixierung nachfolgenden photoinitierten Klebstoffaushärtung durch kationische Ringöffnungspolymerisation in einem Masseanteil von 0,5 - 5 % zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß als radikalbildender Photoinitiator vorzugsweise Benzoin oder Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether oder Benzildimethylketal, und als kationenbildender Photoinitiator vorzugsweise Diaryliodonium- oder Triarylsulfoniumsalze, die als Gegenionen komplexe Anionen wie z. B. BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- oder SbF_6^- enthalten, verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß in dem Methacrylat-Dieoxid-Polymerisationssystem zur Erhöhung der Klebstoffelastizität und Verminderung der Volumenkontraktion eine Spiroorthoesterkomponente, wie vorzugsweise 2,2-Bis(1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan-2-methyloxyphenyl)propan, 2-Phenyl-oxymethyl-1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan oder 2-Isobutyloxymethyl-1,4,6-trioxa-spiro-[4,4]-nonan in einem Masseanteil bis zu 50 % enthalten ist.

4. Verfahren nach Punkt 2 dadurch gekennzeichnet, daß dem Methacrylat-Dieoxid-Polymerisationssystem oligomere mehrfunktionelle Methacrylate wie vorzugsweise das Additionsprodukt von Diandiglycidylether mit Methacrylsäure in einem Masseanteil bis zu 5 % zur Beschleunigung der radikalischen Polymerisation der Methacrylatkomponente beigefügt werden.