

5

10

15

Sulfidhaltiges Stabilisatorsystem für Thiol-En- und Thiol-In- Zusammensetzungen

Die Erfindung betrifft ein Stabilisatorsystem gemäß Anspruch 1, die Verwendung des Stabilisatorsystems gemäß Anspruch 9 sowie eine strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung gemäß Anspruch 11.

Die Umsetzung von Thiolen mit ungesättigten organischen Verbindungen wurde erstmals im Jahr 1905 von Theodor Posner in der Literatur beschrieben. Bis zum heutigen Tage wurden zahlreiche umfassende Artikel zu diesem Thema veröffentlicht. Gerade die photochemische Umsetzung der Thiole mit ungesättigten organischen Verbindungen ist bis zum heutigen Tage aktuell, da sie eine kurzfristige Aushärtung von Systemen bei niedrigem Energieeinsatz gestattet.

EP 2 588 448 B1 beschreibt die Verwendung von Thiol-En und Thiol-In Zusammensetzungen zur Erzeugung von Filmen die lichtemittierende Nanopartikel enthalten. EP 3 131 952 B1 beschreibt die Verwendung von Thiolen zusammen mit Alkinen für druckbare UV-vernetzbare Harzsysteme. Weitere Anwendungsbereiche für strahlungshärtbare Thiol-En und Thiol-In Zusammensetzungen sind beispielsweise die Herstellung von Gelnägeln, Tinten, Beschichtungen, Klebstoffen und in der Herstellung von 3D-Objekten durch Stereolithographie oder 3D-Druck.

Im Gegensatz zu einer Homopolymerisation von Acrylaten oder Methacrylaten zeichnen sich die Thiol-En und Thiol-In Reaktionen dadurch aus, dass es sich um eine Stufenwachstums- und nicht um eine Kettenwachstumsreaktion handelt. Bedingt hierdurch entstehen homogenere

Netzwerke und damit verbunden, weniger Schrumpfung und Inhomogenitäten im Polymer. Der Umsetzungsgrad der Monomere ist im Falle der Thiol-En und Thiol-In Polymerisationen höher. Ein weiterer Vorteil ist die Unempfindlichkeit des radikalischen Polymerisationsprozesses gegenüber Sauerstoff.

5

Die thioetherbasierten Polymerstrukturen weisen weitere interessante Eigenschaften auf, die durch die Photopolymerisation von Acrylaten und Methacrylaten nicht in dem Maße zugänglich sind. So beschreibt zum Beispiel US 8 440 736 B2 die besonderen Barriereigenschaften von Thiol-En Filmen.

10

Thiole können durch eine radikalische Reaktion an ungesättigten organischen Verbindungen wie Alkene oder Alkine addiert werden. Diese Art der Reaktion wird im Falle der Alkene auch als Thiol-En und im Fall der Reaktion mit Alkinen als Thiol-In Reaktion bezeichnet. Beide Reaktionen werden unter dem Begriff der Thiol-Klick Reaktion zusammengefasst. Die radikalische Polymerisation kann hierbei thermisch als auch photochemisch, insbesondere unter Zusatz eines oder mehrerer entsprechender Photoinitiatoren, ausgelöst werden. Es ist auch eine Initiierung nur durch Licht ohne Zusatz eines Photoinitiators möglich.

15

Eine Alternative zur radikalischen Addition von Thiolen an ungesättigte organische Verbindungen ist die ionisch-verlaufende Thiol-Michael-Addition. Das Produkt ist ebenfalls ein Thioether, wie er aus dem radikalischen Mechanismus hervorgeht. Die Thiol-Michael-Addition wird durch Basen oder Nukleophile katalysiert. Elektrophile ungesättigte Doppelbindungen, wie sie beispielsweise bei Acrylaten und Methacrylaten enthalten sind, begünstigen die Thiol-Michael-Addition.

20

Ein Nachteil der Thiol-En und Thiol-In Zusammensetzungen ist es, dass sie nur schwierig zu stabilisieren sind, insbesondere um eine langfristige Lagerstabilität zu erreichen. Alle Thiol-En- und Thiol-In-Reaktionen zeigen spontane Dunkelreaktionen, die in Abwesenheit eines Initiators Polymere oder zumindest Oligomere ergeben, sofern kein wirksamer Stabilisator zugesetzt wird. Diese unerwünschten Reaktionen bei der Lagerung von Thiol-En und Thiol-In Zusammensetzungen, die insbesondere als vorgemischte Einkomponentensysteme bevorratet werden, können zu einem Anstieg der Viskosität oder aber bis zu einer Aushärtung des Systems führen.

25

WO 2011 155 239 A1 beschreibt die Verwendung von substituierten Naphthalinen als Stabilisatoren für Thiol-En Zusammensetzungen. WO 2012 126 695 A1 offenbart die Kombination von Phosphonsäure oder sauren Phosphonsäureestern in Kombination mit

substituierten Benzen- oder Naphthalinderivaten als Stabilisatorsystem für Thiol-En-Zusammensetzungen. Nachteilig bei diesen Stabilisatoren oder Stabilisatorsystemen ist, dass keine hinreichende Stabilisierung einer Thiol-En-Zusammensetzung für eine handelsübliche Lagerung erzielt werden kann, ohne die gewünschte Reaktion bei Applikation der jeweiligen Zusammensetzung zu hindern. Die Thiol-En Zusammensetzungen sind dann zwar lagerstabil, lassen sich aber mit den gewählten Methoden nicht hinreichend aushärten. Dieses behindert die kommerzielle Einsetzbarkeit der verwendeten Stabilisatorsysteme.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und ein Stabilisatorsystem für eine Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzung bereitzustellen, welche diese ausreichend stabilisiert und die Applikation der Zusammensetzung nicht hindert. Das Stabilisatorsystem sowie eine Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung mit dem Stabilisatorsystem sollen einfach und kostengünstig herstellbar sein.

Hauptmerkmale der Erfindung sind in Anspruch 1 angegeben. Ausgestaltungen sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 12.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Stabilisatorsystem, insbesondere für Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzungen, umfassend:

- wenigstens eine radikalfangende Komponente (A)
- wenigstens eine saure Komponente (B), wobei die saure Komponente (B) eine oder mehrere organische Säure umfasst, und
- wenigstens eine sulfidische Komponente (C) ausgewählt aus der Gruppe der organischen Sulfide

Sofern im Folgenden von einzelnen Substanzen, Verbindungen oder Komponenten gesprochen wird, ist selbstverständlich von einer Vielzahl von Molekülen auszugehen.

Eine Thiol-En- oder Thiol-In Zusammensetzung umfasst zumindest eine Thiolkomponente (D), welche insbesondere ein Dithiol und/oder Polythiol umfasst, und eine Komponente mit zumindest einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung (E). Ungesättigte organische Verbindungen, die mindestens eine Doppelbindung zwischen zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen aufweisen, werden als Alkene bezeichnet. Ungesättigte organische Verbindungen mit mindestens einer Dreifachbindung zwischen zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen werden als Alkine bezeichnet. Insbesondere umfasst somit eine Thiol-En Zusammensetzung zumindest eine Thiolkomponente und eine Alken-Komponente. Eine Thiol-In Zusammensetzung umfasst zumindest eine Thiolkomponente und eine Alkin-Komponente.

Zusätzlich kann eine Thiol-En und Thiol-In Zusammensetzung weitere Inhaltsstoffe, wie beispielweise ein Stabilisatorsystem und/oder einen oder mehrere Photoinitiatoren aufweisen.

- Das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem stabilisiert eine Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzung, so dass vorzeitige Reaktionen bei der Lagerung gehindert oder sogar unterbunden werden, ohne dass die gewollte Reaktion bei Applikation nachteilig beeinflusst wird. Die Kombination aus der radikalfangenden Komponenten (A), der sauren Komponente (B) in Form einer organischen Säure und der sulfidischen Komponente (C), welche aus einem organischen Sulfid besteht, bewirkt einen Synergismus, so dass eine verbesserte Stabilisierung einer insbesondere photoreaktiven Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzung erzielt werden kann. Zusätzlich werden gewollte Reaktionen, in Form eines Aushärtens durch Polymerisation nach der Applikation der Thiol-En nicht behindert.

- Vorzugsweise umfasst die **radikalfangende Komponente (A)** einen oder mehrere Radikalfänger ausgewählt aus folgender Gruppe: sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Naphthaline und sterisch gehinderte Amine.

- Sterisch gehinderte Phenole als Radikalfänger weisen als Basis zumindest einen Phenolring in ihrer Struktur auf. Sie kennzeichnen sich durch einen oder mehrere weitere Substituenten, wie beispielweise Hydroxyl-, tert-Butyl- oder auch Methylgruppen, an zumindest einem Phenolring. Zur Gruppe der sterisch gehinderten, phenolischen Radikalfänger gehören unter anderem Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol) und seine Ester, Gallussäure und seine Ester, Tocopherole und tert-Butylhydroxychinon.

- Sterisch gehinderte Naphthaline als Radikalfänger weisen als Basis ein kondensiertes Ringsystem in ihrer Struktur auf. Ebenso wie die sterisch gehinderten Phenole trägt zumindest ein Benzolring einen oder mehrere weitere Substituenten, wie beispielweise Hydroxyl-, tert-Butyl- oder auch Methylgruppen.

- Bevorzugt umfasst die **radikalfangende Komponente (A)** ein oder mehrere der folgenden Phenole: 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethyl benzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), Pentaerythritol-Tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], Tetrakis [methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionat)] methan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzol, Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Hexamethylen bis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, alpha-Tocopherol, 2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 4,4'-Butylidenebis(6-tert-butyl-m cresol), 4,4',4''-(1-

Methylpropanyl-3-yliden)tris[6-tert-butyl-m-cresol], 2,2'-Methylenbis[6-(1-methylcyclohexyl)-p-cresol], Ethylenbis(oxyethylen)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat], Poly(dicyclopentadiene-co-p-cresol), 6-Tert-butyl-2,4-xilenol, 2,2'-(2-Methylpropylidene)bis[4,6-xilenol], 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol), Propylgallat
 5 (3,4,5-Trihydroxybenzoesäurepropylester), C7-9-alkyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (CAS 125643-61-0).

Besonders bevorzugt ist die radikalfangende Komponente (A) 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion (CAS 40601-76-1), Pyrogallol (1,2,3-
 10 Trihydroxybenzol - CAS 87-66-1), Propylgallat (3,4,5-Trihydroxybenzoesäurepropylester - CAS 121-79-9) oder eine Kombination hiervon.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die eine oder mehrere organischen Säuren der sauren Komponente (B) einen pKa-Wert im Bereich von 1 bis 5,5 bei 25 °C auf. Dieses ist eine
 15 ausreichende Säurestärke, um einen synergistischen Effekt bei der Stabilisierung einer Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung durch das Stabilisatorsystem zu erzielen. In einer Ausführungsform weisen die organischen Säuren einen pKa-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 auf. Geeignete Säuren sind beispielsweise Acrylsäure (pK_a 4,256), Methacrylsäure (pK_a 4,66), Milchsäure (pK_a 3,9), Ameisensäure (pK_a 3,8), Essigsäure (pK_a 4,75) und Propionsäure (pK_a
 20 4,87). In einer weiteren Ausführungsform weisen die organischen Säuren bevorzugt einen pKa-Wert im Bereich von 1 bis 3 auf. Geeignete Säuren sind beispielweise organische Säureester der Phosphorsäuren, Methacrylsäureester der Phosphorsäuren oder saure Acrylat- und Methacrylatderivate.

25 Vorzugsweise umfasst die **saure Komponente** (B) ein oder mehrere organische Säuren, insbesondere ein oder mehrere ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate, wie z.B. Carbonsäuren mit Phosphonsäure Gruppen. Besonders bevorzugt umfasst die saure Komponente (B) eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus folgender Gruppe: Methacrylsäure, Acrylsäure, sowie Derivate hiervon und Ebecryl® 168, erhältlich von Allnex
 30 USA Inc., welches ein saures Methacrylat aufweist, Miramer SC1400, ein Phosphorsäureester von einem Methacrylsäurederivat, von Miwon Specialty Chemical. Besonders bevorzugt ist die saure Komponente (B) Methacrylsäure, Acrylsäure, Ebecryl®168, Miramer® SC1400 oder eine Mischung hiervon.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das eine oder die mehreren organischen Sulfide der sulfidischen Komponente (C) weitere funktionelle Einheiten in der Struktur auf, insbesondere Esterfunktionen. Diese haben sich als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Insbesondere weisen die organischen Sulfide keine freien Thiole, Säuren und/oder Hydroxyfunktionen auf.

- Vorzugsweise wird als **sulfidische Komponente (C)** ein oder mehrere organische Sulfide ausgewählt aus folgender Gruppe verwendet: Ditridecylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Dimethylthiodipropionat, Octadecyl 3-[[3-(dodecyloxy)-3-oxopropyl]thio]propionat, Dimyristylthiodipropionat, 2,2-Bis[[3-(dodecylthio)-1-oxopropoxy]methyl]propan-1,3-diylbis[3-(dodecylthio)propionat],. Besonders bevorzugt ist die sulfidische Komponente (C) Ditridecylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat oder eine Kombination hiervon.

- In einer Weiterentwicklung umfassen die wenigstens eine radikalfangende Komponente (A) und die wenigstens eine sulfidische Komponente (C) die gleiche Substanz, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe: Thiodiethylen-bis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionat], 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-p-cresol), 4,4'-Thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol), 4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-cresol.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Stabilisatorsystem die radikalische Komponente (A), die saure Komponente (B) und die sulfidische Komponente (C) jeweils zu 10 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisatorsystems.

Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem

- 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, radikalfangende Komponente (A),
 - 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, saure Komponente (B) und
 - 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, sulfidische Komponente (C),
- wobei sich die Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen

Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem

- als radikalfangende Komponente (A) ein oder mehrere der folgenden Phenole: 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), Pentaerythritol-Tetrakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], Tetrakis [methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] methan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Hexamethylen bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, alpha-Tocopherol, 2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 4,4'-Butylenbis(6-tert-butyl-m

- cresol), 4,4',4''-(1-Methylpropanyl-3-yliden)tris[6-tert-butyl-m-cresol], 2,2'-Methylenbis[6-(1-methylcyclohexyl)-p-cresol], Ethylenbis(oxyethylen)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionat], Poly(dicyclopentadien-co-p-cresol), 6-Tert-butyl-2,4-xilenol, 2,2'-(2-Methylpropyliden)bis[4,6-xilenol], 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol), Propylgallat (3,4,5-Trihydroxybenzoesäurepropylester), C7-9-alkyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und
- 5 - als saure Komponente (B) eine oder mehrere organische Säuren ausgewählt aus folgender Gruppe: Methacrylsäure, Acrylsäure, sowie Derivate hiervon, Ebecryl® 168 und Miramer® SC1400 und
- 10 - als sulfidische Komponente (C) ein oder mehrere organische Sulfide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ditridecylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Dimethylthiodipropionat, Octadecyl-3-[[3-(dodecyloxy)-3-oxopropyl]thio]propionat, Dimyristylthiodipropionat, 2,2-Bis[[3-(dodecylthio)-1-oxopropoxy]methyl]propan-1,3-diyl bis[3-(dodecylthio)propionat],
- 15 Dimercaptodiethylsulfidimethacrylat, 2,3-Di((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthioldiacrylat, 2,2'-Thioethandithioldiacrylat und Mischungen hiervon.

Besonders bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem

- 20 - als radikalfangende Komponente (A) 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-demethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, Pyrogallol, Propylgallat oder eine Kombination hiervon,
- als saure Komponente (B) Methacrylsäure, Acrylsäure, Ebecryl® 168, Miramer® SC1400 oder eine Mischung hiervon und
- 25 - als sulfidische Komponente (C) Ditridecylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat oder eine Kombination hiervon.

Das Stabilisatorsystem wird in strahlungshärtbaren oder thermisch härtbaren Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzungen, besonders bevorzugt in einer Thiol-En Zusammensetzung, verwendet. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem in einer

30 strahlungshärtbaren oder thermisch härtbaren Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung in einer Menge von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 0,5 Gew. %, bezogen auf das Polythiol verwendet.

Zudem betrifft die Erfindung eine strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung

35 umfassend mindestens ein erfindungsgemäßes Stabilisatorsystem, zumindest eine Thiol-Komponente (D), eine Komponente mit zumindest einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung (E) und einen Photoinitiator (F).

Vorzugsweise weist die Thiol-Komponente (D) ein Thiol oder mehrere Thiole mit jeweils zwei oder mehr freien Thiol-Funktionen auf.

- Ein Thiol mit zwei freien Thiol-Funktionen wird als Dithiol bezeichnet. Zudem werden Thiole mit
- 5 zwei und mehr Thiolefunktionen als Polythiole oder auch Polymercaptane bezeichnet. Kommerziell gut verfügbar, beispielweise von Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH&Co. und Evans Chemetics LP, sind Ester verschiedener Mercaptocarbonsäuren und polyfunktioneller Alkohole. Bei den Mercaptocarbonsäuren kommen insbesondere aber nicht ausschließlich Thioglykolsäure, 2-Mercaptopropionsäure, 3-Mercaptopropionsäure und auch die 3-
- 10 Mercaptobuttersäure zum Einsatz. Bei den Veresterungspartnern, den polyfunktionellen Alkoholen werden Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Ditrimehtylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Tris(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazintrion sowie polymere Polyole, beispielweise auf Basis der ethoxylierten Versionen der zuvor genannten Polyole, eingesetzt.
- 15 Neben esterbasierten Polythiolen können auch weitere esterbindungsfreie Polythiole verwendet werden. Beispiele hierfür sind Dimercaptodiethylsulfid, 2,3-bis((2-mercaptoethyl)thio)-1-propanthiol, 1,8-Dimercapto-3,6-dioxaoctan (CAS 14970-87-7), aber auch Polysulfide. Weitere esterbindungsfreie Polythiole resultieren beispielweise aus der Umsetzung primärer und sekundärer Amine mit Estern der Mercaptocarbonsäuren und durch Umsetzung von Epoxiden
- 20 mit Schwefelwasserstoff.

- Vorzugsweise umfasst die Thiol-Komponente (D) ein Thiol oder mehrere Thiole ausgewählt aus folgender Gruppe: Glykoldimercaptoacetat (CAS 123-81-9), Trimethylolpropan-tris(2-mercaptoacetat) (CAS 10193-96-1 - 1,1,1), Pentaerythritoltetramercaptoacetat (CAS 10193-99-
- 25 4), Glykoldi(3-mercaptopropionat) (CAS 22504-50-3), Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat) (CAS 33007-83-9), Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurat (CAS 36196-44-8), Ethoxyliertes Trimethylpropan-tri(3-mercaptopropionat) mit einer mittleren Molmasse von 700 oder 1300 g/mol (CAS 674786-83-5 oder 345352-19-4), Pentaerythritoltetra(3-mercapto-propionat) (CAS 7575-23-7), Polycaprolacton-tetra-3-
- 30 mercaptopropionat mit einer mittleren Molmasse von 1350 g/mol (CAS 1622079-69-9), Di-Pentaerythritolhexakis(3-mercaptopropionat) (CAS 25359-71-1), Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutylate) (CAS 31775-89-0), Polypropylenglycol(3-mercaptopropionat) mit einer mittleren Molmasse von 800 oder 2200 g/mol, die allesamt von Bruno Bock Chemische Fabrik und Evans Chemetics unter dem Markennamen Thiocure® mit entsprechender Kennung
- 35 erhältlich sind. Zudem umfasst die Gruppe weiterhin: Capcure ® 3-800 von dem Hersteller Gabriel (CAS 72244-98-5), GABEPRO GPM 800 von dem Hersteller Gabriel, POLYTHIOL™ QE-340M von dem Hersteller Toray, Trimercaptotriazin (CAS 638-16-4) vom Hersteller EVONIK, und die von Bruno Bock unter den Bezeichnungen Thiocure

1200, Thiocure 1200V vertriebenen Thiole (Thiocure 1200 =Poly[oxy(methyl-1,2-ethandiyl)],
alpha.-hydro.-omega.-hydroxy-, ether mit 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (4:1), 2-
hydroxy-3-mercaptopropylether (CAS 72244-98-5; Thiocure1200V = Poly[oxy(methyl-1,2-
ethandiyl)], alpha.-hydro.-omega.-hydroxy-, ether mit 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol
5 (4:1), 2-hydroxy-3-mercaptopropyl ether - CAS 72244-98-5).

Bevorzugt ist die Thiol-Komponente (D) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Pentaerythritoltetramercaptoacetat, Glykoldi(3-mercaptopropionat) , Trimethylolpropantri(3-
mercaptopropionat), Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurat, Pentaerythritoltetra(3-
10 mercaptopropionat), Di-Pentaerythritolhexakis(3-mercaptopropionat), Pentaerythritol tetrakis(3-
mercaptobutylate) oder Mischungen hiervon. Diese Thiole sind beispielsweise unter den
Markennamen Thiocure® und Evabotec® von Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG
oder Evans Chemetics LP erhältlich

15 Zu den mehrfach funktionell ungesättigten organischen Verbindungen zählen Verbindungen mit
wenigstens einer Kohlenstoffdoppelbindung, sogenannte Alkene, und/oder mit wenigstens einer
Dreifachbindung - sogenannte Alkine. Bei diesen Verbindungen kann es sich um reine
Kohlenwasserstoffe und solche Verbindungen handeln, die auch Heteroatome enthalten.
Insbesondere kommerziell gut verfügbar und in vielen Anwendungen genutzt sind Alkene in
20 Form von Acrylaten, Methacrylaten, Allylethern und Vinylethern.

Vorzugsweise umfasst die ungesättigte Kohlenstoffverbindung (E) eine derartige mehrfach
funktionell ungesättigte organische Verbindung, insbesondere ein oder mehrere Acrylate,
Methacrylate, Urethanacrylate, Polyesteracrylate, Allylether oder Vinylether, besonders
25 bevorzugt ein Acrylat oder Methacrylat.

Besonders bevorzugt sind Acrylate, beispielweise Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) (CAS
15625-89-5), Butandioldiacrylat (BDDA) (CAS 1070-70-8), Hexandioldiacrylat (HDDA) (CAS
13048-33-4), Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) (CAS 42978-66-5), Dipropylenglykoldiacrylat
30 (DPGDA) (CAS 57472-68-1), Ethyldiglycolacrylat (EDGA) (CAS 7328-17-8), Methacrylate,
beispielweise Trimethylolpropantrimethacrylat (z.B. Miwon MIRAMER® M3000 vom Hersteller
Miwon), Triallylisocyanurat , das beispielsweise unter der Marke TAICROS® erhältlich ist (CAS
1025-15-6), Triallylcyanurat (TAC) (CAS 101-37-1), Vinylether, beispielweise Triethylenglycol
divinyl ether (DVE), (CAS 765-12-8), 1,4-Butandioldivinylether (CAS 3891-33-6),
35 Diethylenglykoldivinylether (CAS 764-99-8) oder 1,4-Cyclohexandimethandivinylether (CAS
17351-75-6) oder Allylether wie z.B. Allylpentaerythritol (CAS 91648-24-7) oder
Trimethylolpropandiallylether (CAS 682-09-7).

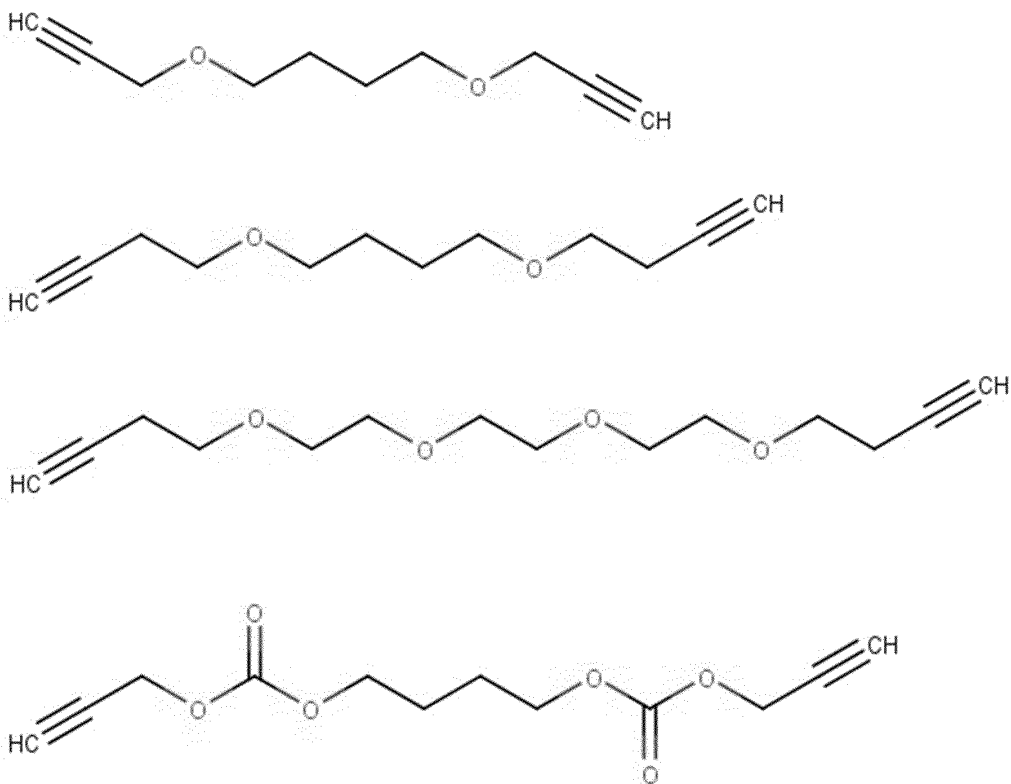
- Weitere geeignete ungesättigte Kohlenstoffverbindung (E) sind Diallylpyrocarbonat, Diallyldiglycolcarbonat, Diallyl (2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat, Allylacetat, Allylbenzylether, Allylbutylether; Allylcynoacetat; Allylether; Allylethylether; Allylmethylcarbonat; 2-Allyloxybenzaldehyd; 2-Allyloxyethanol; 4-Allyloxy-2-
- 5 hydroxybenzophenon; 3-Allyloxy-1,2-propandiol; Allylphenylether; Allylphosphonsäuremonoammoniumsalz; 2,2'-Diallylbisphenol; 2,2'-diallyl-bisphenol A-diacetatether; Diallylcarbonat; Diallylmalat; Diethylallylmalonat; 5-methyl-5-allyloxycarbonyl-1,3-dioxan-2-on; Pentaerythritolallylether; 2,4,6-triallyloxy-1,3,5-triazin; 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion; Trimethylolpropanallylether; Trimethylolpropaniallylether; 1,4-
- 10 Butandioldivinylether; 1,4-Butandiolvinylether; Butylvinylether; tert-Butylvinylether; 2-Chloroethylvinylether; 1,4-Cyclohexandimethandivinylether; 1,4-Cyclohexandimethanolvinylether; Cyclohexylvinylether; Di(ethylenglycol) divinylether; Di(ethylenglycol)vinylether; Diethylvinylorthoformat; Dodecylvinylether; Ethylenglycolvinylether; 2-Ethylhexylvinylether; Ethylvinylether; Isobutylvinylether; Phenylvinylether; Propylvinylether;
- 15 Vinylacetat; Vinylbenzoat; Vinylcinnamat; Vinyldecanoat; Vinylneodecanoat; Vinylneononanoat; Vinylpivalat; Vinylpropionat; Vinylstearat; Hexandioldivinylolester; Hexandioldivinylcarbonat; Butandioldivinylcarbonat; N-Vinyl-pyrrolidon; N-Vinyl-caprolactam; N-Vinyl-imidazol; N-Vinyl-N-methylacetamid; 1,4-Butandioldivinylether; Diethylenglycoldivinylether; Triethylenglycoldivinylether; 1,4-Cyclohexandimethandivinylether; Hydroxybutylvinylether; 1,4-
- 20 Cyclohexandimethanolmonovinylether; 1,2,4-Trivinylcyclohexan; Diallyl(2,2,4-trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat.

- In einer Ausführungsform ist die ungesättigte Kohlenstoffverbindung (E) ausgewählt aus Verbindungen mit wenigsten einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einer
- 25 (Meth)Acrylgruppe, wie beispielsweise 1,4-Butandioldiacrylat; 1,4-Butandioldimethacrylat; Isobutylmethacrylat; 1,3-Butylenglycoldiacrylat; Ditrithymolpropanetraacrylat; Hexandioldiacrylat; Ethoxy(3)cyclohexandimethandiacrylat; 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat; Dipentaerythritolpentaacrylat; Tripropylenglycoldiacrylat; Ethoxy-
- (3)cyclohexandimethandiacrylat; 2-phenoxyethylacrylat; propoxyliertes
- 30 (3)trimethylolpropantriacrylat; Dipropylenglycoldiacrylat; propoxyliertes (3)cyclohexandimethandiacrylat; cyclisches Trimethylolpropanformalacrylat; ethoxyliertes (5) Pentaerythritoltetraacrylat; Ethoxy (3) hexandioldiacrylat; Ethoxy (3)phenoxyethylacrylat; Ethoxy (6)trimethylolpropantriacrylat; Ethoxy(5)hexandioldiacrylat; propoxyliertes (6) Trimethylolpropantriacrylat; Propoxyliertes (3) Hexandioldiacrylat; propoxyliertes (3)
- 35 Glyceryltriacrylat; Propoxyliertes (2) Neopentylglycoldiacrylat; 2(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat; Isodecylacrylat; Octyl/decylacrylat; Laurylacrylat; Tridecylacrylat; Caprolactonacrylat; Diethylenglycolbutyletheracrylat; Isobornylacrylat; Tetrahydrofurfurylacrylat; cyclisches Trimethylolpropan Formalacrylat; Isophorylacrylat; 2-Phenoxyethylacrylat; ethoxyliertes (4)

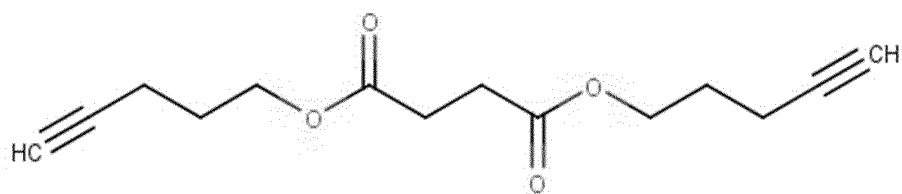
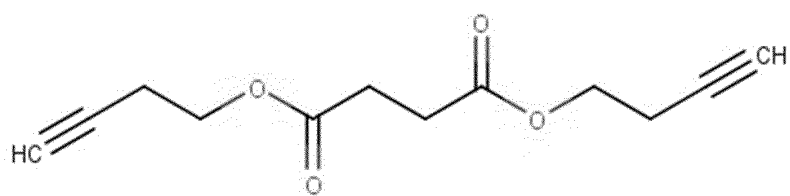
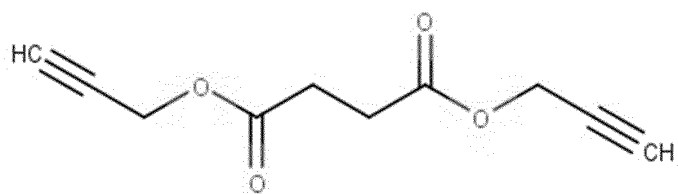
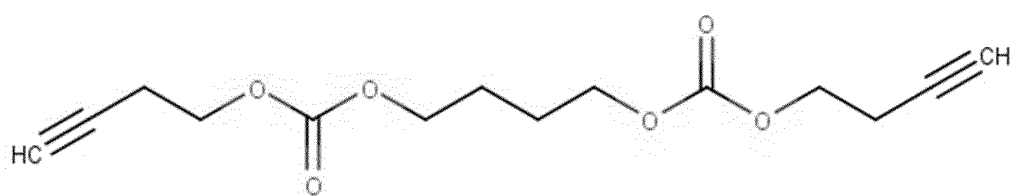
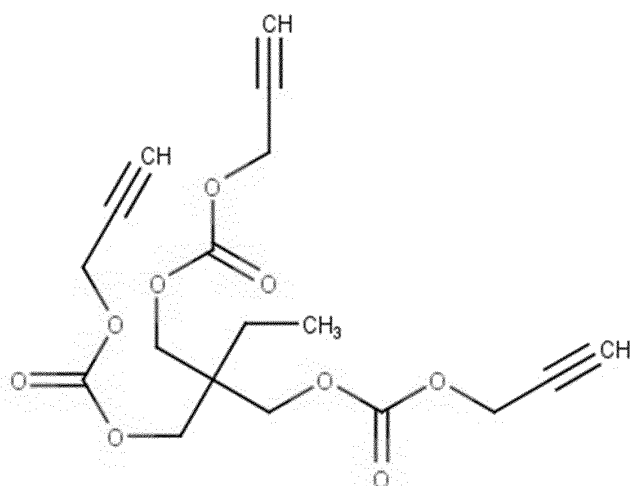
- Phenolacrylat; ethoxyliertes (4) Nonylphenolacrylat; Hexandioldiacrylat;
 Tricyclodecandimethanoldiacrylat; Dioxanglycoldiacrylat; Dipropylenglycoldiacrylat;
 Tripropylenglycoldiacrylat; Polyethylenglycol (200) diacrylat; ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat;
 propoxyliertes (2) Neopentylglycoldiacrylat; Trimethylolpropantriacyrat; propoxyliertes (3)
 5 Trimethylolpropantriacyrat; ethoxyliertes (3) Trimethylolpropantriacyrat; propoxyliertes
 Glyceroltriacyrat; tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacyrat; Dipentaerythritol-penta/hexa-acrylat;
 alkoxyliertes Pentaerythritoltetraacyrat; Di(trimethylol)propantetraacyrat; Epoxyacrylat;
 Urethanacrylat; Polyesteracrylat; 4-Acetoxyphenethylacrylat; 4-acryloylmorpholin; (4-Benzoyl-3-
 hydroxyphenoxy)ethylacrylat; Benzyl-2-propylacrylat; Butylacrylat; tert-Butylacrylat; 2-
 10 Carboxyethylacrylat; 2-Carboxyethylacrylat; 2-Chloroethylacrylat; 2-(Diethylamino)ethylacrylat;
 Di(ethylenglycol)ethyletheracrylat; 2-(Dimethylamino)ethylacrylat; 3-
 (Dimethylamino)propylacrylat; Dipentaerythritolpenta-/hexaacrylat; Ethylacrylat; Ethyl-2-
 (bromomethyl)acrylat; Ethyl-cis-(β -cyano)acrylat; Ethylenglycoldicyclopentenyletheracrylat;
 Ethylenglycolmethyletheracrylat; Ethylenglycolphenyletheracrylat; Ethyl-2-ethylacrylat; 2-
 15 Ethylhexylacrylat; Ethyl-2-propylacrylat; Ethyl 2-(trimethylsilylmethyl)acrylat; Hexylacrylat; 4-
 Hydroxybutylacrylat; 2-Hydroxyethylacrylat; 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat;
 Hydroxypropylacrylat; Isobornylacrylat; Isobutylacrylat; Isodecylacrylat; Isooctylacrylat;
 Laurylacrylat; Methyl-2-acetamidoacrylat; Methylacrylat; Methyl 2-(bromomethyl)acrylat; Methyl
 2-(chloromethyl)acrylat; Methyl-3-hydroxy-2-methylenbutyrat; Methyl-2-(trifluoromethyl)acrylat;
 20 Octadecylacrylat; Pentabromobenzylacrylat; Pentabromophenylacrylat;
 Pentafluorophenylacrylat; Poly(ethylenglycol)diacrylat; Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat; N-
 propylacrylamid; epoxidiertes soybean oil Acrylat; Tetrahydrofurfurylacrylat; 2-
 Tetrahydropyranylacrylat; 3-(Trimethoxysilyl)propylacrylat; 3,5,5-Trimethylhexylacrylat; 10-
 Undecenylacrylat; Urethanacrylatmethacrylat; Allylmethacrylat; 2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-
 25 hydroxyphenyl]ethylmethacrylat; Benzylmethacrylat; Bis(2-methacryloyl)oxyethyldisulfid;
 Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, 9H-Carbazol-9-ethylmethacrylat;
 Cyclohexylmethacrylat; 1,10-Decamethylenglycoldimethacrylat; 2-5
 (diethylamino)ethylmethacrylat; Diethylenglycolbutylethermethacrylat;
 Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat; 2-(diisopropylamino)ethylmethacrylat; 2-
 30 (Dimethylamino)ethylmethacrylat; 2-Ethoxyethylmethacrylat; Ethylenglycoldimethacrylat;
 Ethylenglycoldicyclopentenylethermethacrylat; Ethylenglycolmethylethermethacrylat;
 Ethylenglycolphenylethermethacrylat; 2-Ethylhexylmethacrylat; Ethylmethacrylat;
 Furfurylmethacrylat; Glycidylmethacrylat; Glycosyloxyethylmethacrylat; Hexylmethacrylat;
 Hydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat; 2-Hydroxyethylmethacrylat;
 35 Hydroxypropylmethacrylat; 2-Hydroxypropyl-2-(methacryloyloxy)ethylphthalat; 2-Hydroxy-3-{3-
 [2,4,6,8-tetramethyl-4,6,8-tris(propylglycidylether)- 2-cyclotetrasiloxanyl]propoxy}propyl
 methacrylat; Isobornylmethacrylat; Isobutylmethacrylat; 2-Isocyanatoethylmethacrylat;
 Isodecylmethacrylat; Laurylmethacrylat; Methylmethacrylat; 2-(Methylthio)ethylmethacrylat;

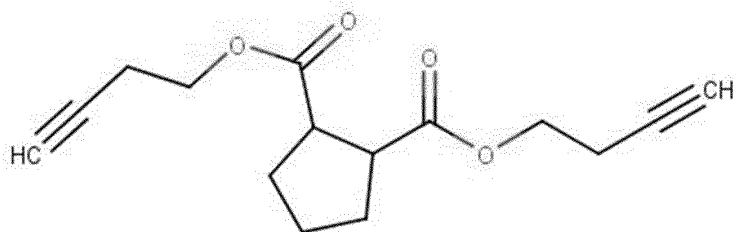
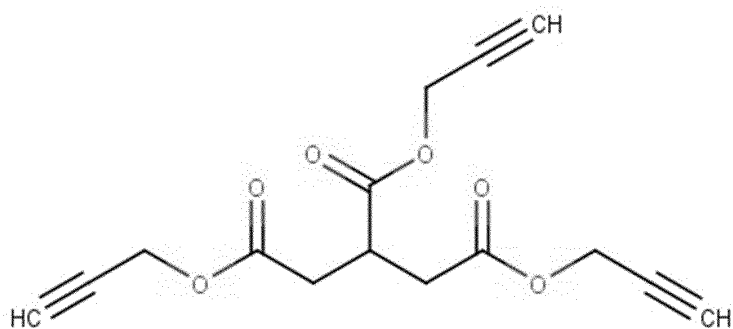
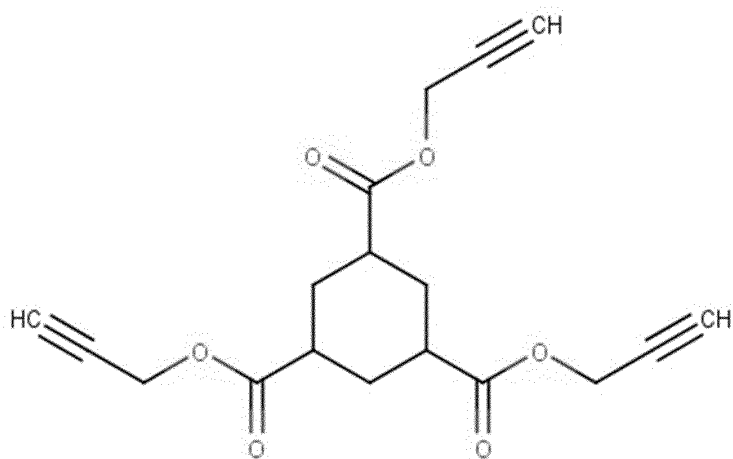
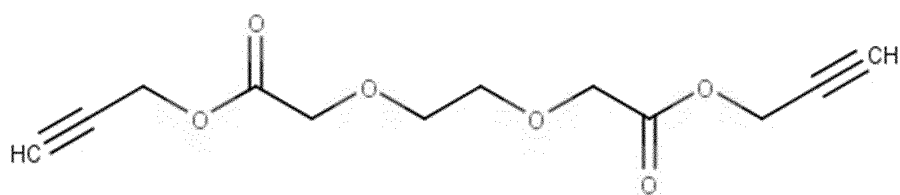
- Mono-2-(methacryloyloxy)ethylmaleat; Mono-2-(methacryloyloxy)ethylsuccinat; 2-N-Morpholinoethyl methacrylat; 1-Naphthylmethacrylat; 1,4-Phenylendimethacrylat, Phenylmethacrylat; Phosphorsäure- 2-hydroxyethylmethacrylatester; 1-Pyrenmethylmethacrylat; Pyromellitic Dianhydratdimethacrylat; Tetraethylenglykoldimethacrylat;
- 5 Tetrahydrofurfurylmethacrylat; Triethylenglykoldimethacrylat; Triethylenglykolmethylethermethacrylat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylmethacrylat, Urethanacrylatmethacrylat; Urethanepoxymethacrylat; Vinylmethacrylat; und Urethandimethacrylat.
- 10 In einer Ausführungsform ist die die ungesättigte Verbindung (E) eine Verbindung mit wenigstens einer Kohlenstoffdreifachbindung, ein sogenanntes Alkin. Geeignete Alkin-Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Verbindungen (E) mit mindestens einer endständige funktionelle Alkingruppen oder mehr endständige funktionelle Alkingruppen. Folgende Alkine können beispielsweise eingesetzt werden:

15



20





5

Weitere geeignete Verbindungen sind Di(but-3-in-1-yl)carbonat, Di(prop-2-in-1-yl)carbonat und Di(but-3-in-1-yl) (2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diyl)dicarbamat.

10

Bevorzugt ist die ungesättigte Verbindung (E) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ein Acrylat ausgewählt aus TMPTA (Trimethylolpropantriacyrat), PETTA (Pentaerythritol Tetraacrylat), DPHA (Dipentaerythritolhexaacrylat), ein Methacrylat ausgewählt aus EGDMA - Ethylenglycoldimethacrylat und TMPTMA - Trimethylolpropantrimethacrylat oder

5 Triallylisocyanurat, Allylpentaerythritol oder Trimethylolpropandiallylether oder eine Kombination der genannten Monomere.

Vorzugsweise ist der Photoinitiator (F) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on (CAS 7473-98-5), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-

10 phenylphosphineoxid (CAS 162881-26-7), Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid (CAS 75980-60-8), 2,4,6-Trimethylbenzoylethoxyphenylphosphinoxid (CAS 84434-11-7) und Mischungen hiervon.

15 Die erfindungsgemäße Thiol-En - Zusammensetzung enthält bevorzugt zumindest eine Thiol-Komponente (D) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pentaerythritoltetramercaptoacetat, Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurat und Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat) oder Mischungen hiervon, und eine Komponente mit zumindest einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung (E) ausgewählt aus der Gruppe aus

20 Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat Triallylisocyanurat, Allylpentaerythritol und Trimethylolpropandiallylether.

Die erfindungsgemäße strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung enthält als

25 Stabilisatorsystem bevorzugt als radikalfangende Komponente (A) 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-demethyl benzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, Pyrogallol, Propylgallat oder eine Kombination hiervon, als saure Komponente (B) Methacrylsäure, Acrylsäure, Ebecryl®168 oder eine Mischung hiervon und als sulfidische Komponente (C) Ditridecylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Dimethylthiodipropionat oder eine Kombination hiervon.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem zu 0,05 bis 1,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew. %, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 0,25 Gew. %, bezogen auf das Polythiol auf.

35 Das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem unterbindet in der erfindungsgemäßen Thiol-En-Zusammensetzung bzw. Thiol-In-Zusammensetzung während der Lagerung unerwünschte Reaktionen, so dass eine längere Lagerung ohne Qualitätsbeeinflussung möglich ist. Ein

- Anstieg der Viskosität, der ein unerwünschtes Einsetzen der Reaktion anzeigt, unterbleibt und die Verdoppelung der Viskosität, die hierfür ein Indiz ist, kann wirksam unterbunden werden. Ein Gelieren der Probe wird unterbunden. Das erfindungsgemäße Stabilisator-System führt aber nicht dazu, dass eine gewollte Umsetzung des Thiol mit Alkenen oder Alkinen in der
- 5 jeweiligen Thiol-En und Thiol-In Zusammensetzung nicht mehr oder nicht mehr in ausreichender Geschwindigkeit möglich ist. Eine mit dem erfindungsgemäßen Stabilisator-System versetzte Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung zeigt trotz Stabilisatorsystem eine ausreichende Reaktivität und kann normal ausgehärtet werden.
- 10 Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus dem Wortlaut der Ansprüche sowie aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen.

Beschreibung der Methoden:

- 15 Herstellung der Proben:
Die Mischung der Einzelkomponenten mit Ausnahme des Photoinitiators und der ungesättigten Verbindung erfolgte nach Einwaage auf einer Analysenwaage durch Rühren auf einem Labormagnetrührer. Die Rührdauer betrug 30 bis 120 Minuten. Zur Unterstützung der Löslichkeit war es hierbei unter Umständen erforderlich, die Temperatur der Mischung auf bis
- 20 zu 50 °C zu erhöhen.

Die ungesättigte Komponente und der Photoinitiator wurden zunächst separat vermischt. Der Mischprozess erfolgte hierbei auf einem Planetenzentrifugalmischer (Typ: Thinky ARE-250). Die Rührdauer betrug 90 Sekunden bei einer Drehzahl von 2.000 Umdrehungen pro Minute.

- 25 Beide Mischungen wurden ebenfalls im Planetenzentrifugalmischer für 90 Sekunden bei einer Drehzahl 2.000 Umdrehungen pro Minute vermischt und dann für 30 Sekunden bei 2.200 Umdrehungen pro Minute entgast.

- 30 Bestimmung der Viskosität:
Zur Bestimmung der Viskosität wurde ein Haake Viscotester iQ von Thermo Fisher verwendet. Es kam eine Kombination bestehend aus dem Rotor C352°/Ti unter Platte TMP35 zum Einsatz. Die Messung wurde temperiert durchgeführt bei 20 °C. Die gemessenen Werte sind in mPas angegeben.

- 35 Lagerung der Proben:
Die Lagerung der Proben erfolgte bei Raumtemperatur und bei 60 °C in einem umluftgeführten Trockenschrank.

- Sobald eine Verdoppelung der Viskosität einer Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung auftrat, wurde dies als Unbrauchbarkeit dieser Zusammensetzung für die Applikation gewertet. In Anbetracht dessen, wurden die Messungen der Viskosität der jeweiligen Probe meist
- 5 abgebrochen, sobald eine Verdopplung der Viskosität feststellbar war.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

- Es wurden Thiol-En-Zusammensetzungen mit den in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegebenen
- 10 Rezepturen hergestellt:

	V1	V2	V3	V4
Triallylisocyanurat (TAICROS®)	39,7 g	39,7 g	39,7 g	39,7 g
Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat)	60,3 g	60,3 g	60,3 g	60,3 g
2,4,6-Trimethylbenzoylthioxyphenylphosphinoxid	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Pyrogallol	--	0,05 g	--	--
Ditridecylthiodipropionat	--	--	0,1 g	--
Ebercyl ® 168	--	--	--	0,1 g

Tabelle 1: Rezepturen der Thiol-En-Zusammensetzungen gemäß der Vergleichsbeispiele V1, V2, V3 und V4

- Abkürzungen:**
- 15 radikalfangende Komponente (A)
saure Komponente (B)
sulfidische Komponente (C)
- V1: ohne Stabilisatorsystem, d.h. ohne Komponenten (A), (B) und (C)
- V2: mit Pyrogallol als radikalfangende Komponente (A), Komponenten (B) und (C) nicht zugegeben
- 20 V3: mit Ditridecylthiodipropionat als sulfidische Komponente (C),
Komponenten (A) und (B) nicht zugegeben
- V4: mit Ebercyl ® 168 (saures Methacrylat) als saure Komponente (B),
Komponenten (A) und (C) nicht zugegeben

	1	2	3
Triallylisocyanurat (TAICROS®)	39,7 g	39,7 g	39,7 g
Pentaerythritol Tetra(3-mercaptopropionate)	60,3 g	60,3 g	60,3 g
2,4,6-Trimethylbenzoylthoxyphenylphosphinoxid	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Pyrogallol	0,05 g	0,05 g	0,05 g
Ditridecylthiodipropionat	0,05 g	0,05 g	0,05 g
Ebercyl ® 168	0,05 g	--	--
Acrylsäure	--	0,05 g	--
Methacrylsäure.	--	--	0,05 g

Tabelle 2: Rezepturen erfindungsgemäßer Thiol-En-Zusammensetzungen gemäß der Beispiele 1, 2, 3

Die hergestellten Thiol-En-Zusammensetzungen wurden wie oben beschrieben gelagert. Nach definierten Lagerdauern wurde die Viskosität gemessen. Eine Viskositätszunahme zeigt an, dass die Thiol-En-Reaktion eingesetzt hat und die Zusammensetzung nicht mehr lagerstabil ist. Die Probe geliert und könnte so nicht verwendet und aufgetragen werden. Die Werte der Viskositätsmessungen sind in Tabellen 3, 4, 5 und 6 wiedergegeben. Die Viskosität ist angegeben in mPas. Die Messung erfolgte mit den vorhergehend beschriebenen Methoden.

10

Messung	V1	1	2	3
	(D+E+F) ohne Stabilisator	(D+E+F) + (A+B+C)	(D+E+F) + (A+B+C)	(D+E+F) + (A+B+C)
Anfänglich	515	506	497	479
Nach 1 Tag		525	540	528
Nach 6 Tagen	541			
Nach 8 Tagen		518	524	533
Nach 8 Wochen		506	453	502
Nach 3 Monaten		492	508	503

Tabelle 3: Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Proben V1 und 1 bis 3 bei 20 °C;
Viskosität in mPas

Abkürzungen: Thiol-Komponente (D)
Komponente mit ungesättigter Kohlenstoffverbindung (E)
Photoinitiator (F).

15

Messung	V2	V3	V4
	(D+E+F) + A	(D+E+F) + B	(D+E+F) + C
Anfänglich	542	548	523
Nach 1 Tag	524	527	522
Nach 10 Tagen	510	576	533
Nach 20 Tagen	486	599	536
Nach 11 Wochen	421	902	787
Nach 15 Wochen	540	1413	1758

Tabelle 4: Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Proben V2 bis V4 bei 20 °C; Viskosität in mPas

Abkürzungen: radikalfangende Komponente (A)

- 5 saure Komponente (B)
 sulfidische Komponente (C)

Messung	V1	1	2	3
	(D+E+F) ohne Stabilisator	(D+E+F) + (A+B+C)	(D+E+F) + (A+B+C)	(D+E+F) + (A+B+C)
Anfänglich	515	506	497	479
Nach 1 Tag	1889	526	544	537
Nach 6 Tagen	7695			
Nach 8 Tagen		611	625	603
Nach 8 Wochen		1249	1413	1381

Tabelle 5: Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Proben V1 und 1 bis 3 bei 60 °C, Viskosität in mPas

10

Messung	V2	V3	V4
	(D+E+F) + A	(D+E+F) + B	(D+E+F) + C
Anfänglich	542	548	523
Nach 1 Tag	538	1138	871
Nach 10 Tagen	689	3970	2768
Nach 20 Tagen	737		
Nach 11 Wochen	1589		

Tabelle 6: Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Proben V2 bis V4 bei 60 °C, Viskosität in mPas

	V5	V 6	4
Trimethylolpropantriacyrlat (TMPTA)	44,0 g	44,0 g	44,0 g
Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat)	56,0 g	56,0 g	56,0 g
2,4,6-Trimethylbenzoylthioxyphenylphosphinoxid	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Pyrogallol	- -	0,05 g	0,05 g
Ditridecylthiodipropionat	- -	- -	0,05 g
Ebercyl ® 168	- -	- -	0,05 g

Tabelle 7: Rezepturen der erfindungsgemäßen Thiol-En-Zusammensetzung gemäß Beispiel 4 und der Vergleichsbeispiele V5 und V6

V5 Stabilisatorsystem mit Komponenten (A), (B) und (C) nicht zugegeben

V6 Pyrogallol als radikalfangende Komponente (A), Komponenten (B) und (C) nicht zugegeben

5

Messung	V5 (20 °C)	V5 (60 °C)	V6 (20 °C)	V6 (60 °C)	B4 (20 °C)	B4 (60 °C)
	(D+E+F) ohne Stabilisator	(D+E+F) ohne Stabilisator	(D+E+F) + A	(D+E+F) + A	(D+E+F) + (A+B+C)	(D+E+F) + (A+B+C)
Anfänglich	461	461	300	300	301	301
Nach 1 Tag	925	10.000			319	311
Nach 10 Tagen			289	335	307	345
Nach 20 Tagen			327	439	296	376
Nach 9 Wochen			288	678	294	410
Nach 12 Wochen			297	885	294	681
Nach 15 Wochen			270		276	

Tabelle 8: Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Proben V5, V6 und B4 bei 20 °C und 60 °C;

Viskosität in mPas. Die Messung erfolgte mit den vorhergehend beschriebenen Methoden.

10

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen aus Tabelle 8 sind auch in Fig. 1 dargestellt. Es zeigt sich, dass ohne Stabilisatorsystem direkt bei Beginn der Lagerung ein starker Viskositätsanstieg einsetzt (V5). Zwar lässt sich der Viskositätsanstieg durch Zugabe einer radikalfangende Komponente etwas verlangsamen, durch die synergistische Wirkung des

5 Stabilisatorsystems aus radikalfangender Komponente (A), saurer Komponente (B) und sulfidischer Komponente (C) lässt sich aber eine deutlich erhöhte Stabilisierung erzielen ohne die gewünschte Reaktivität zu beeinträchtigen.

Die Beispiele zeigen, dass Thiol-En-Zusammensetzung ohne erfindungsgemäßes

10 Stabilisatorsystem nur eine geringe Lagestabilität aufweisen. Insbesondere bei einer erhöhten Temperatur von 60°C ist ohne erfindungsgemäßes Stabilisatorsystem bereits nach nur 6 Tagen (V1) bzw. nur 10 Tagen (V3 und V4) ein Viskositätsanstieg der Zusammensetzung messbar.

Die Erfindung ist nicht auf eine der vorbeschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern

15 in vielfältiger Weise abwandelbar.

Sämtliche aus den Ansprüchen und der Beschreibung hervorgehenden Merkmale und Vorteile, einschließlich konstruktiver Einzelheiten, räumlicher Anordnungen und Verfahrensschritten, können sowohl für sich als auch in den verschiedensten Kombinationen erfindungswesentlich

20 sein.

Patentansprüche

- 5 1. Stabilisatorsystem, insbesondere für Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzungen, umfassend folgende Komponenten:
- wenigstens eine radikalfangende Komponente (A),
 - wenigstens eine saure Komponente (B), wobei die saure Komponente (B) eine oder mehrere organische Säuren umfasst, und
 - 10 - wenigstens eine sulfidische Komponente (C) ausgewählt aus der Gruppe der organischen Sulfide.
2. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die radikalfangende Komponente (A) einen oder mehrere Radikalfänger ausgewählt aus
- 15 folgender Gruppe umfasst: sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Naphthaline und sterisch gehinderte Amine.
3. Stabilisatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die radikalfangende Komponente (A) Pyrogallol, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethyl benzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion, Propylgallat
- 20 oder eine Kombination hiervon umfasst.
4. Stabilisatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine oder mehrere organische Säuren der sauren Komponente (B) einen pKa im Bereich von 1 bis 5,5 bei 25 °C aufweisen.
- 25 5. Stabilisatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure Komponente (B) eine oder mehrere ungesättigte Carbonsäuren umfasst, insbesondere ausgewählt aus folgender Gruppe:
- 30 Methacrylsäure, Acrylsäure, sowie Derivate hiervon.
6. Stabilisatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die sulfidische Komponente (C) ein oder mehrere organische Sulfide umfasst ausgewählt aus folgender Gruppe: Ditridecylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Distearyl thiodipropionat, Dimethylthiodipropionat, Octadecyl 3-[[3-(dodecyloxy)-3-oxopropyl]thio]propionate, Dimyristylthiodipropionat.
- 35

7. Stabilisatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine radikalfangende Komponente (A) und die wenigstens eine sulfidische Komponente (C) die gleiche Substanz umfassen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe: Thiodiethylen-bis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionat], 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-p-cresol), 4,4'-Thiobis(2-t-butyl-5-methylphenol), 4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-cresol.
8. Stabilisatorsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalfangende Komponente (A), zu 10 bis 80 Gew.-% und die saure Komponente (B) und die sulfidische Komponente (C) jeweils zu 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Stabilisatorsystem, eingesetzt werden.
9. Verwendung eines Stabilisatorsystems nach einem der vorhergehenden Ansprüche für eine strahlungshärtbare oder thermisch härtbare Thiol-En und/oder Thiol-In Zusammensetzung umfassend mindestens eine Thiolkomponente (D) in Kombination mit zumindest einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung (E).
10. Strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung umfassend zumindest ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, zumindest eine Thiol-Komponente (D), eine Komponente mit zumindest einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung (E) und einem Photoinitiator (F).
11. Strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Thiol-Komponente (D) ein Thiol oder mehrere Thiole mit jeweils zwei oder mehr freien Thiol-Funktionen aufweist.
12. Strahlungshärtbare Thiol-En oder Thiol-In Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stabilisatorsystem zu 0,05 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere zu 0,1 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Polythiol enthalten ist.