



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 007 824 T2** 2008.04.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 694 791 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 007 824.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/034665**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 795 779.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/056704**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.10.2004**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **23.06.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.08.2006**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **25.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.04.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 163/00** (2006.01)

**C08G 59/00** (2006.01)

**C08K 5/16** (2006.01)

**C08K 9/10** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**723827 26.11.2003 US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**KROPP, Michael A., Saint Paul, MN 55133-3427,  
US; MAHONEY, Wayne S., Saint Paul, MN  
55133-3427, US; WARMKA, Bridget K., Saint Paul,  
MN 55133-3427, US**

(54) Bezeichnung: **KATIONISCH HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNG**

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

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

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft kationisch aushärtbare Zusammensetzungen. Unter anderen Gesichtspunkten betrifft diese Erfindung auch ausgehärtete Ausführungen solcher Zusammensetzungen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Gegenstände, welche die ausgehärteten Zusammensetzungen umfassen.

**ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK**

**[0002]** Salze, die ein organisches, anorganisches oder metallorganisches Kation und ein nichtnukleophiles Gegenion aufweisen, werden in der Industrie weit verbreitet als Photoinitiatoren für kationische Additionspolymerisationsreaktionen benutzt. Von solchen Salzen ist auch bekannt, dass sie als latente Brönsted- oder Lewis-Säure-Katalysatoren für die Stufenwachstumspolymerisation (oder Kondensationspolymerisation), Depolymerisation und das Entblocken funktionalisierter Polymere nützlich sind.

**[0003]** Zu gebräuchlichen Photoinitiatorsalzen gehören Oniumsalze, wie z.B. die Diaryliodonium-, Triarylsulfonium- und (Cyclopentadienyl)(aren)eisen<sup>+</sup>-Salze der Anionen PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> und SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Von solchen Salzen ist bekannt, dass die Identität des Anions die erreichbare Polymerisationsgeschwindigkeit beträchtlich beeinflussen kann. Das Hexafluoroantimonat-Anion, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, beispielsweise ist mit verhältnismäßig raschen Aushärtungen verbunden und wird häufig in industriellen Anwendungen benutzt.

**[0004]** Obwohl Oniumsalze typischerweise die Initiatoren der Wahl für photokationische Additionspolymerisationsreaktionen sind, können sie toxische Elemente enthalten und schlechte Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen. Die Oniumsalze und ihre Nebenprodukte bestehen gewöhnlich auch nach der Polymerisation fort und verleihen dem entstandenen polymerisierten Material dadurch einen stark sauren Charakter.

**[0005]** Zudem kann im Falle hochfluorierter Anionen durch thermischen Abbau oder Hydrolyse des Anions in dem polymerisierten Material freie Flusssäure gebildet werden. Dies kann zu thermischer Instabilität des polymerisierten Materials oder zur Korrosion von Substraten, auf die das polymerisierte Material aufgebracht wird, führen.

**[0006]** Eine Lösung dieses Problems bestand darin, der polymerisierbaren Ausgangszusammensetzung eine Base als ein Neutralisierungsmittel für die Säure zuzusetzen. Basen können jedoch die Polymerisationsgeschwindigkeit verringern und in dem polymerisierten Material unerwünschte Nebenprodukte der Neutralisationsreaktion zurücklassen. Eine andere Vorgehensweise bestand darin, eine Verbindung zuzusetzen, die zur Bildung einer wasserunlöslichen oder kaum wasserlöslichen Verbindung fähig ist, die nach der Polymerisationsreaktion eine Neutralisationsreaktion mit der Säure eingeht, die bei der Polymerisation durch den kationischen Polymerisationskatalysator gebildet wird.

**[0007]** Es ist festgestellt worden, dass Salze, die Anionen umfassen, die drei hochfluorierte Alkylsulfonyl-, fluorierte Arylsulfonyl- oder Perfluoralkylsulfonylgruppen (oder Kombinationen davon) aufweisen, (im Verhältnis beispielsweise zu PF<sub>6</sub><sup>-</sup>- und SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Analogen) verbesserte Löslichkeit in organischen Medien zeigen und verhältnismäßig große katalytische Aktivität aufweisen. Beispielsweise sorgen kationische Photoinitiatoren, die ein Tris(trifluormethansulfonyl)methid-Anion („Methid“-Anion) umfassen, in kationischen Additionspolymerisationsreaktionen für Polymerisationsgeschwindigkeiten, die mit denjenigen vergleichbar sind, für die Photoinitiatoren sorgen, die SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> enthalten.

**[0008]** Außerdem sind die Methidsalze stabil, nicht nukleophil, werden nicht leicht unter Freisetzung von Fluoridionen, die korrosiv sein können, hydrolysiert und enthalten keine hochtoxischen Elemente wie Arsen und Antimon. Solch ein Fehlen von Korrosivität ist von Bedeutung, da kationisch polymerisierte Materialien (beispielsweise leitfähige Klebstoffe) im Gebiet der Elektronik benutzt werden, häufig in Kontakt mit mehreren Metalloberflächen, wie z.B. Kupfer, Zinn und Indium-Zinn-Oxid. Epoxidzusammensetzungen, die das SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anion enthalten, korrodieren gewöhnlich indium-Zinn-Oxid-Oberflächen, wohingegen Zusammensetzungen, die das Methid-Anion enthalten, beträchtlich weniger Korrosion zeigen.

**[0009]** Obwohl die Methidsalze, was die Polymerisationsgeschwindigkeit anbetrifft, in kationischen Additionspolymerisations-Reaktionssystemen ein direkter Ersatz für SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>-haltige Initiatoren zu sein scheinen, ist festgestellt worden, dass Methide einem entstandenen polymerisierten Material beträchtlich verringerte thermi-

sche Stabilität verleihen. Beispielsweise zeigen Epoxidformulierungen, die unter Benutzung von Methid-Photoinitiatoren photopolymerisiert worden sind, im Vergleich zu ähnlich formulierten Systemen, die unter Benutzung von  $\text{SbF}_6^-$ -Salzen photopolymerisiert worden sind, bei höheren Temperaturen einen beträchtlichen Abbau.

#### KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Daher erkennen wir, dass ein Bedarf an kationisch aushärtbaren Zusammensetzungen besteht, die unter Erzeugung ausgehärteter Zusammensetzungen, die verhältnismäßig thermisch stabil und nicht korrosiv sind, rasch lichtgehärtet werden können.

**[0011]** Kurzum stellt diese Erfindung unter einem Gesichtspunkt eine kationisch aushärtbare Zusammensetzung bereit, welche umfasst:

- a) mindestens eine kationisch aushärtbare Art;
- b) mindestens einen kationischen Photoinitiator; und
- c) mindestens eine eingekapselte, polymergebundene Base.

**[0012]** Es ist entdeckt worden, dass eingekapselte, polymergebundene Basen die thermische Stabilität kationisch ausgehärteter Zusammensetzungen verbessern können, ohne die Aushärtungsgeschwindigkeit bedeutend zu beeinflussen. Solche Basen können so gestaltet werden, dass sie unter den angewendeten Aushärtungsbedingungen (beispielsweise bei der Aushärtungstemperatur während der Lichtaushärtung der Zusammensetzung) von den anderen Komponenten chemisch isoliert sind. Unter anderen Bedingungen (beispielsweise bei höheren Temperaturen) können sie aktiviert werden und verfügbar sein, um jegliche sauren Arten, die bei der Aushärtungsreaktion gebildet werden, zu neutralisieren.

**[0013]** Bevorzugte Ausführungsformen der Zusammensetzung der Erfindung härten rasch aus und weisen nach dem Aushärten im Verhältnis zu den entsprechenden Zusammensetzungen ohne eingekapselte, polymergebundene Base verbesserte thermische Stabilität auf. Solche Ausführungsformen weisen auch verminderte statische Korrosion auf, wenn sie mit metallischen oder Metalloxid-Oberflächen, insbesondere leitfähigen Oberflächen, die in der Elektronikindustrie nützlich sind (beispielsweise Kupfer, Aluminium und Indium-Zinn-Oxid), in Kontakt sind. Daher stillen solche Ausführungsformen den Bedarf an kationisch aushärtbaren Zusammensetzungen, die unter Erzeugung ausgehärteter Zusammensetzungen, die verhältnismäßig thermisch stabil und nicht korrosiv sind, rasch lichtgehärtet werden können.

**[0014]** Unter anderen Gesichtspunkten stellt diese Erfindung auch die Zusammensetzung der Erfindung in einer mindestens teilweise ausgehärteten Form (d.h. die Zusammensetzung der Erfindung, die ferner mindestens einige ausgehärtete kationisch aushärtbare Arten umfasst), einen Gegenstand, der die Zusammensetzung der -Erfindung in mindestens teilweise ausgehärteter Form umfasst, und ein Verfahren zum Herstellen einer mindestens teilweise ausgehärteten Zusammensetzung bereit, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung der Erfindung;
- b) Bestrahlen mindestens eines Teils der Zusammensetzung zum Bewirken einer mindestens teilweisen Aushärtung des Teils; und
- c) Aussetzen mindestens des bestrahlten Teils der Zusammensetzung Bedingungen, die dazu ausreichend sind, die eingekapselte, polymergebundene Base für eine Reaktion chemisch verfügbar zu machen.

**[0015]** Wie in dieser Anmeldung benutzt, bedeutet:

„Aushärten“ das Bewirken der Polymerisation und/oder das Bewirken der Vernetzung (wie beispielsweise durch eine Änderung der Dichte, der Viskosität, des Moduls, der Farbe, des pH-Wertes, des Brechungsindex oder einer anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaft nachgewiesen);

„eingekapselt“ (bezüglich der Basenkomponente der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung), dass die Basenkomponente beim Licht härten von den anderen Komponenten der Zusammensetzung ausreichend chemisch isoliert ist (beispielsweise durch Einschließen in ein Einkapselungsmaterial), so dass die gesamte freier werdende Aushärtungsenergie (gemessen mittels Differenzphotokalorimetrie (DPC) unter etwa 35 °C) der Zusammensetzung von derjenigen der entsprechenden Zusammensetzung ohne die Basenkomponente um nicht mehr als etwa 20 Prozent (vorzugsweise nicht mehr als etwa 10 Prozent) abweicht;

„im Wesentlichen unlöslich“ sich in einer Menge von weniger als etwa 5 Gew.%, vorzugsweise weniger als etwa 1 Gew.% und stärker bevorzugt weniger als etwa 0,1 Gew.%, in der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung lösend (bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung); und

„polymergebunden“ kovalent an ein festes, organisches Polymer oder anorganisches Teilchen gebunden, das in der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung im Wesentlichen unlöslich ist.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

## kationisch aushärtbare Art

**[0016]** Zu kationisch aushärtbaren Arten, die zur Benutzung in der Zusammensetzung der Erfindung geeignet sind, gehören kationisch polymerisierbare Monomere, kationisch polymerisierbare Oligomere, kationisch vernetzbare Polymere und dergleichen und Gemische davon. Die Polymerisation solcher Arten wird am häufigsten durch Saure initiiert.

**[0017]** Nützliche kationisch aushärtbare Arten können mindestens eine kationisch aushärtbare Gruppe enthalten und umfassen beispielsweise Epoxide, cyclische Ether, Vinylether, in der Seitenkette ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe, Lactone und andere cyclische Ester, cyclische Carbonate, cyclische Acetale, Aldehyde, Cyclosiloxane, Cyclotriphosphazene und dergleichen und Gemische davon. Zu anderen nützlichen kationisch aushärtbaren Arten gehören diejenigen, die von G. Odian in *Principles of Polymerization*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York (1991) und von A. Gandini et al. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Second Edition, J. I. Kroschwitz, Hrsg., Bd. 2, John Wiley & Sons, S. 729 bis 814, New York (1985) beschrieben sind. Zu bevorzugten Arten gehören Epoxide, Vinylether und Gemische davon. Gemische oder Elends (in jedem Verhältnis) aus einem oder mehreren Vinyletherharzen und/oder einem oder mehreren Epoxidharzen können benutzt werden.

**[0018]** Zu geeigneten Epoxiden gehören diejenigen, von denen bekannt ist, dass sie kationische Polymerisation eingehen, einschließlich beispielsweise cyclischer 1,2-, 1,3- und 1,4-Ether (auch als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bezeichnet) und der Epoxidharze, die von L. V. McAdams et al. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J. I. Kroschwitz, Hrsg., Bd. 6, John Wiley & Sons, S. 322 bis 382, New York (1986) beschrieben sind.

**[0019]** Typische Beispiele für nützliche Epoxide sind Styroloxid, Propylenoxid und cycloaliphatische Epoxide, wie z.B. Cyclohexenoxid, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, und die Harze, die von Dow Chemical, Midland, MI unter der Handelsbezeichnung „CYRACURE“ erhältlich sind (wie z.B. 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat; und Epoxidharze vom Glycidylether-Typ, wie z.B. Epichlorhydrin, Glycid, 1,4-Butandiol diglycidylether, Polyglycidylether von Phenolformaldehyd, Epoxidharze, die unter der Handelsbezeichnung „EPON“ von Resolution Performance Products, Houston, TX erhältlich sind (einschließlich des Diglycidylethers von Bisphenol A und kettenverlängerter Varianten dieses Materials, wie z.B. EPON 828, EPON 1001, EPON 1004, EPON 1007, EPON 1009 und EPON 2002), und ähnliche Materialien von anderen Herstellern (einschließlich epoxidierter phenolischer Novolakharze, wie z.B. DEN 431 und DEN 438, erhältlich von der Dow Chemical Co., Midland, MI, und epoxidierter Kresol-Novolak-Harze, wie z.B. ARALDITE ECN 1299, erhältlich von der Vantico AG, Basel, Schweiz); Dicyclopentadiendioxid; epoxidierte Pflanzenöle, wie z.B. epoxidierte Lein- und Sojaöle, erhältlich unter den Handelsbezeichnungen „VIKOLUX“ und „VIKOFLEX“ von Atofina, Philadelphia, PA; epoxidierte Polymere, erhältlich unter der Handelsbezeichnung „KRATON LIQUID“-Polymere (wie z.B. L-207) von Kraton Polymers, Houston, TX, epoxidierte Polybutadienharze, erhältlich unter der Handelsbezeichnung „POLY BD“ von Sartomer, Exton, PA, und epoxidierte Polystyrol/Polybutadien-Blends, erhältlich unter der Handelsbezeichnung „EPOFRIEND“ von Dai-Cell USA Inc., Fort Lee, NJ, Resorcindiglycidylether und dergleichen und Gemische davon.

**[0020]** Zu bevorzugten Epoxidharzen gehören die Harze, die unter der Handelsbezeichnung „CYRACURE“ erhältlich sind (insbesondere 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat und die Bisphenol-A-EPON-Harze einschließlich 2,2-Bis-p-(2,3-epoxypropoxy)phenylpropan und kettenverlängerter Varianten dieses Materials).

**[0021]** Wenn Zusammensetzungen hergestellt werden, die Epoxide enthalten, können hydroxylfunktionelle Materialien zugesetzt werden. Solche Materialien können als ein Gemisch oder Blend gegenwärtig sein und mono- und/oder polyhydroxylhaltige Materialien umfassen. Vorzugsweise enthalten die hydroxylfunktionellen Materialien mindestens zwei Hydroxylgruppen (durchschnittliche Funktionalität). Wenn das hydroxylfunktionelle Material benutzt wird, kann es bei der Kettenverlängerung unterstützen und übermäßiges Vernetzen des Epoxids beim Aushärten verhindern (beispielsweise, um die Zähigkeit der entstehenden ausgehärteten Zusammensetzung zu erhöhen).

**[0022]** Zu nützlichen hydroxylfunktionellen Materialien gehören aliphatische, cycloaliphatische und alkanol-substituierte Arenmono- oder -polyalkohole (vorzugsweise mit etwa 2 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und etwa zwei bis etwa fünf, starker bevorzugt etwa zwei bis etwa vier, Hydroxylgruppen (durchschnittliche Funktionali-

tät)) und dergleichen und Gemische davon. Typische Beispiele für geeignete Monoalkohole sind 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.

**[0023]** Typische Beispiele für nützliche Polyole sind 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,6-hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylolmethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Glycerin, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 2-Ethyl-1,3-pentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Benzoldimethanol, polyalkoxierte Bisphenol-A-Derivate und dergleichen und Gemische davon. Weitere Beispiele für nützliche Polyole sind diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,503,211 (Robins) beschrieben sind.

**[0024]** Zu geeigneten Polyolen mit höherem Molekulargewicht gehören Polyethylen- und Polypropylenoxid-Polymere in dem Molekulargewichts- $(M_n)$ -Bereich von etwa 200 bis etwa 20.000 (wie z.B. die Polyethylenoxid-Materialien, die unter der Handelsbezeichnung „CARBOWAX“ von der Dow Chemical Co., Midland, MI erhältlich sind), Caprolactonpolyole in dem Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 5.000 (erhältlich unter der Handelsbezeichnung „TONE“ von Dow Chemical), Polytetramethylenetherglykol in dem Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 4.000 (wie z.B. Materialien, die unter der Handelsbezeichnung „TE-RATHANE“ von du Pont, Wilmington, DE erhältlich sind), Polyethylenglykol (wie z.B. PEG 200, erhältlich von Dow Chemical), hydroxylterminierte Polybutadien-Harze (erhältlich unter der Handelsbezeichnung „POLY BD“ von Atofina, Philadelphia, PA), Phenoxyharze (wie z.B. diejenigen, die im Handel von Phenoxy Associates, Rock Hill, S. C. erhältlich sind, und ähnliche Materialien, die von anderen Herstellern angeboten werden) und dergleichen und Gemische davon.

**[0025]** Typische Beispiele für nützliche Vinyletherhaltige Monomere sind Methylvinylether, Ethylvinylether, tert-Butylvinylether, Isobutylvinylether, Triethylenglykoldivinylether (erhältlich unter der Handelsbezeichnung „RAPI-CURE DVE-3“ von International Specialty Products, Wayne, NJ), 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether (RAPI-CURE CHVE, International Specialty Products), Trimethylolpropantrivinylether (TMPTVE, erhältlich von der BASF Corp., Mount Olive, NJ), Divinyletherharze, erhältlich unter der Handelsbezeichnung „VECTOMER“ von Morflex, Greensboro, N. C. (wie z.B. VECTOMER 2010, VECTOMER 2020, VECTOMER 4010 und VECTOMER 4020), und ähnliche Materialien von anderen Herstellern und dergleichen und Gemische davon.

**[0026]** Bifunktionelle Monomere (Monomere, die zwei verschiedene funktionelle Gruppen enthalten) können in der Zusammensetzung der Erfindung ebenfalls benutzt werden. Zu geeigneten bifunktionellen Monomeren gehören diejenigen, die kationisch polymerisierbare Funktionalität und/oder Funktionalität aufweisen die unabhängig polymerisieren (beispielsweise anhängende Acrylat-Funktionalität) und/oder mit kationisch polymerisierbaren Funktionalitäten polymerisieren kann (beispielsweise Epoxid-Alkohol-Copolymerisation).

#### Photoinitiatoren

**[0027]** Zu Photoinitiatoren, die zur Benutzung in der Zusammensetzung der Erfindung geeignet sind, gehören kationische Photoinitiatoren. Zu nützlichen kationischen Photoinitiatoren gehören durch Energie aktivierbare Salze, deren Kationen initiiierende, aushärtende oder katalytische Eigenschaften aufweisen können, wenn sie durch aktinische Strahlung aktiviert werden. Die durch Energie aktivierbaren Salze können einen photochemisch reaktiven kationischen Teil und ein nichtnukleophiles Anion aufweisen. Eine umfassende Klasse kationischer Photoinitiatoren kann benutzt werden, einschließlich diejenigen, die in den US-Patentschriften Nr. 4,250,311 (Crivello), 3,708,296 (Schlesinger), 4,069,055 (Crivello), 4,216,288 (Crivello), 5,084,586 (Farooq), 5,124,417 (Farooq), 4,985,340 (Palazzotto et al.) und 5,089,536 (Palazzotto) beschrieben sind.

**[0028]** Zu geeigneten Kationen gehören organische Onium-Kationen, metallorganische Komplexkationen und dergleichen. Zu nützlichen organischen Onium-Kationen gehören beispielsweise diejenigen, die in den US-Patentschriften Nr. 4,250,311 (Crivello), 3,708,296 (Sheldon), 4,069,055 (Crivello), 4,216,288 (Crivello), 5,084,586 (Farooq) und 5,124,417 (Farooq) beschrieben sind. Zu solchen Kationen gehören diejenigen der aliphatischen und aromatischen Oniumsalze mit Gruppe-IVA- bis -VIIA-Zentrum (CAS-Version).

**[0029]** Bevorzugt sind Oniumsalze mit I-, S-, P- und C-Zentrum (beispielsweise Sulfoxonium, Diaryliodonium, Triarylsulfonium, Carbonium und Phosphonium). Am stärksten bevorzugt sind Oniumsalze mit I- und S-Zentrum (beispielsweise Diaryliodonium und Triarylsulfonium).

**[0030]** Die Arylgruppe solcher Salze kann eine unsubstituierte oder substituierte aromatische Gruppierung mit bis zu etwa vier unabhängig ausgewählten Substituenten sein. Die Substituenten weisen vorzugsweise weniger als etwa 30 Kohlenstoffatome und bis zu etwa 10 Heteroatome, ausgewählt aus N, S, nichtperoxidischem O, P, As, Si, Sn, B, Ge, Te, Se und dergleichen, auf. Beispiele für solche Substituenten sind Hydrocarbylgruppen (wie z.B. Methyl, Ethyl, Butyl, Dodecyl, Tetracosanyl, Benzyl, Allyl, Benzyliden, Ethenyl und Ethinyl); Hydrocarbyloxygruppen (wie z.B. Methoxy, Butoxy und Phenoxy); Hydrocarbylmercaptogruppen (wie z.B. Methylmercapto und Phenylmercapto); Hydrocarbyloxycarbonylgruppen (wie z.B. Oxycarbonyl und Phenoxy-carbonyl); Hydrocarbylcarbonyloxygruppen (wie z.B. Acetoxy und Cyclohexancarboxyloxy); Hydrocarbylcarbonamidgruppen (wie z.B. Acetamido und Benzamido); Azo-; Boryl-; Halogengruppen (wie z.B. Chlor, Brom, Iod und Fluor); Hydroxyl-; Oxy-; Diphenylarsino-; Diphenylstibino-; Trimethylgermano-; Trimethylsiloxo-; und aromatische Gruppen (wie z.B. Cyclopentadienyl, Phenyl, Toly, Naphthyl und Indenyl). In Sulfoniumsalzen kann ein Substituent ferner mit einem Thioether oder Thioether-haltigen Sulfonium-Kation (beispielsweise Diphenyl[4-(phenylthio)phenyl]sulfonium und (Thiodiphenyl)bis(diphenylsulfonium) substituiert sein.

**[0031]** Zu nützlichen metallorganischen Komplexkationen gehören diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,985,340 (Palazzotto et al.) beschrieben sind, dargestellt durch die Formel:



wobei M ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt und Ni besteht (vorzugsweise aus Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd und Ni und am stärksten bevorzugt aus Mn und Fe ausgewählt);  $L^1$  1 oder 2 cyclische, mehrfach ungesättigte Liganden, unabhängig ausgewählt aus der Gruppe, die aus substituierten und unsubstituierten Cyclopentadienyl-, Cyclohexadienyl-, Cycloheptatrienyl-, Cycloheptatrienyl-, Cyclooctatetraenyl-, heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Verbindungen besteht, ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Arenverbindungen und Verbindungen mit 2 bis 4 kondensierten Ringen und Einheiten von Polymer (beispielsweise eine Phenylgruppe von Polystyrol, Poly(styrol-co-butadien), Poly(styrolco-methylmethacrylat), Poly( $\alpha$ -methylstyrol) und dergleichen; eine Cyclopentadienengruppe von Poly(vinylcyclopentadien); eine Pyridingruppe von Polyvinylpyridin) und dergleichen darstellt, die jeweils fähig sind, 3 bis 8 Elektronen zu der Valenzschale von M beizutragen;  $L^2$  keinen oder 1 bis 3 nicht-anionische Liganden darstellt, die eine gerade Zahl von Elektronen beitragen und unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Kohlenstoffmonoxid, Ketonen, Olefinen, Ethern, Nitrosonium, Phosphinen, Phosphiten und verwandten Derivaten von Arsen und Antimon, Organonitrilen, Aminen, Alkinen, Isonitrilen, Distickstoff und dergleichen besteht, mit der Maßgabe, dass die gesamte elektronische Ladung, die zu M beigetragen wird, eine verbleibende positive Nettoladung  $q$  des Komplexkations ergibt; und  $q$  eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist.

**[0032]** Zu nützlichen anionischen Teilen der Photoinitiatoren gehören diejenigen, die durch  $X_n$  dargestellt werden können, wobei X ein Anion ist, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Tris- $R_f$ -sulfonylmethid, Bis- $R_f$ -sulfonylimid, Tris(fluoriertes Aryl)sulfonylmethid, Tetrakis(fluoriertes Aryl)borat und organischen Sulfonat-Anionen besteht, wobei jedes  $R_f$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus fluorierten oder perfluorierten (vorzugsweise perfluorierten) Alkylresten mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, fluorierten Arylresten mit 6 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen und Ringstrukturen, die aus zweien der fluorierten oder perfluorierten Alkylreste gebildet sind, die unter Bildung eines einheitlichen Alkylrestes mit 5 oder 6 Ringatomen zusammengefügt sind, wobei die Reste gegebenenfalls ein oder mehrere zweiwertige Sauerstoff-, dreiwertige Stickstoff- oder zweiwertige Schwefelatome enthalten, besteht; und  $n$  eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist (die Anzahl von Komplexanionen, die erforderlich ist, um die Ladung „ $q$ “ am Komplexkation zu neutralisieren).

**[0033]** Beispiele für solche Anionen sind Tris(fluoriertes Alkyl)sulfonylmethid, Bis(fluoriertes Alkyl)sulfonylimid und Tris(fluoriertes Aryl)sulfonylmethid, wie in der US-Patentschrift Nr. 5,554,664 (Lamanna et al.) beschrieben. Zu nützlichen Anionen gehören auch diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 6,265,459 (Mahoney et al.) beschrieben sind.

**[0034]** Zusätzlich zu denjenigen, die oben beschrieben sind, gehören zu geeigneten Anionen X zur Benutzung als Gegenion zu den oben beschriebenen Kationen diejenigen, die durch die folgende Formel dargestellt sind:



wobei D ein Metall aus den Gruppen IB bis VIIB und VIII oder ein Metall oder Halbmetall aus den Gruppen IIIA bis VA des Periodensystems der Elemente ist (CAS-Notation) ist; Q ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe

ist; und r eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Vorzugsweise ist D aus Metallen, wie z.B. Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, Aluminium, Zinn, Gallium, Zirkonium, Indium, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, oder aus Halbmetallen, wie z.B. Bor, Antimon, Arsen und Phosphor, ausgewählt. Vorzugsweise ist Q ein Halogenatom (stärker bevorzugt Chlor oder Fluor). Typische Beispiele für solche Anionen sind  $B(\text{phenyl})_4^-$ ,  $B(\text{phenyl})_3(\text{alkyl})^-$  (wobei Alkyl Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl und dergleichen sein kann),  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $SnCl_5^-$ ,  $SbF_5OH^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $AlF_6^-$ ,  $GaCl_4^-$ ,  $InF_4^-$ ,  $TiF_6^-$ ,  $ZrF_6^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$  und  $B(C_6F_3(CF_3)_2)_4^-$ . Zu bevorzugten Anionen gehören  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SbF_5OH^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6F_3(CF_3)_2)_4^-$  und  $B(\text{phenyl})_4^-$ .

**[0035]** Zu weiteren Anionen X, die in geeigneten Photoinitiatoren nützlich sind, gehören  $CH_3SO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_6H_5SO_3^-$ , p-Toluolsulfonat, p-Chlorbenzolsulfonat und dergleichen. Zu bevorzugten Anionen gehören  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SbF_5OH^-AsF_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C(SO_2CF_3)_3^-$  und  $N(SO_2CF_3)_2^-$ , wobei  $C(SO_2CF_3)_3^-$  und  $N(SO_2CF_3)_2^-$  am stärksten bevorzugt sind.

#### Eingekapselte, polymergebundene Basen

**[0036]** Zu Basen, die zur Benutzung in der Zusammensetzung der Erfindung nützlich sind, gehören diejenigen, die eingekapselt und polymergebunden sind. Solche Basen können von den anderen Komponenten der Zusammensetzung ausreichend chemisch isoliert werden (beispielsweise durch Einschließen in ein Einkapselungsmaterial), damit die Base das Aushärten der Zusammensetzung nicht wesentlich stört (beispielsweise weicht die gesamte freiwerdende Aushärtungsenergie (gemessen mittels Differenzphotokalorimetrie (DPC) unterhalb von etwa 35 °C) der Zusammensetzung von derjenigen der entsprechenden Zusammensetzung ohne die Basenkomponente um nicht mehr als etwa 20 Prozent (vorzugsweise nicht mehr als etwa 10 Prozent) ab). Solche Basen können auch kovalent an ein Teilchen gebunden sein, das in der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung im Wesentlichen unlöslich ist. Vorzugsweise bleibt das Teilchen auch während des Aushärtungsvorgangs und danach in der Zusammensetzung im Wesentlichen unlöslich.

**[0037]** Zu einer Klasse geeigneter eingekapselter, polymergebundener Basen gehören diejenigen, die durch die Formel  $A-B_n$  dargestellt sind, wobei A ein im Wesentlichen unlösliches Teilchen ist, jedes B eine unabhängig ausgewählte Baseneinheit ist, n eine ganze Zahl von mindestens 1 ist (welche die Anzahl von Baseneinheiten pro Teilchen A darstellt) und zwischen A und jedem B eine kovalente chemische Bindung vorliegt. Das Teilchen A kann eine beliebige feste Matrix (organisch oder anorganisch) sein, die in der Zusammensetzung der Erfindung im Wesentlichen unlöslich ist und mit der Base eine kovalente Bindung ausbilden kann. Es kann nützlich und bevorzugt sein, wenn die Teilchen kleine, feste Teilchen sind, die leicht und im Wesentlichen gleichmäßig in der gesamten Zusammensetzung dispergiert werden können.

**[0038]** Beispiele für nützliche Teilchen sind organische Polymerteilchen, anorganische Teilchen und Gemische davon. Besonders nützlich sind organische Polymerteilchen. Dazu gehören beispielsweise Teilchen von Poly(styrol-co-divinylbenzol), Polybutadien, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Poly(meth)acrylaten und dergleichen und Gemische davon. Solche Polymere enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die eine Stelle zur Bildung einer kovalenten Bindung zu einer organischen Base bereitstellen kann.

**[0039]** Nützliche Teilchen umfassen auch anorganische Teilchen (beispielsweise Teilchen von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und anderen Oxiden von Metallen und dergleichen und Gemischen davon), sind aber nicht auf diese beschränkt. Diese anorganischen Teilchen können durch Behandlung mit einer breiten Vielfalt an Reagentien mit Funktionalität zum Befestigen einer basischen Art B versehen werden. Beispielsweise können Siliciumdioxid-Teilchen mit einer breiten Vielfalt an Silan-Kopplungsmitteln (wie z.B. 3-Trimethoxysilyl-1-propylamin) behandelt werden, die kovalent an das Siliciumdioxid-Teilchen binden und entweder eine Base oder eine Funktionalität bereitstellen, an der eine Base kovalent befestigt werden kann.

**[0040]** Es kann vorteilhaft sein, wenn die Teilchen im Wesentlichen kugelförmig sind, obwohl andere Formen benutzt werden können. Die Teilchen können bezüglich der Größe oder des durchschnittlichen Teilchendurchmessers (wobei sich „Durchmesser“ nicht nur auf den Durchmesser von im Wesentlichen kugelförmigen Teilchen, sondern auch auf die größte Abmessung nichtkugelförmiger Teilchen bezieht) im Bereich von Millimetern bis Mikrometern und Nanometern liegen. Kleinere Teilchen sind gewöhnlich in der Lage, sich in der aushärtbaren Zusammensetzung leichter zu dispergieren. Besonders nützlich sind Teilchen, die einen durchschnittlichen Durchmesser von Mikrometern oder Nanometern aufweisen. Im Wesentlichen kugelförmige Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 0,1 bis etwa 75 Mikrometern sind bevorzugt (stärker bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 30 Mikrometern, am stärksten bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 20 Mikrometern).

**[0041]** Zu geeigneten Baseneinheiten B gehört jede beliebige basische Art, die eine große Affinität zu einem Proton (Brönsted-Säure) oder einer Lewis-Säure aufweist und zur kovalenten Befestigung an dem Teilchen fähig ist. Jede basische Art, die eine konjugierte Saure aufweist, die schwächer als die Sauren ist, die durch Photoinitiierung der kationisch aushärtbaren Art erzeugt werden, kann benutzt werden. Zu bevorzugten Raseneinheiten gehören primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine und heterocyclische Amine (wie z.B. Imidazol, Pyrazol, Triazol, Tetrazol, andere heterocyclische Fünfring-Verbindungen, die mindestens ein Ring-Stickstoffatom enthalten, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, heterocyclische Sechsring-Verbindungen, die mindestens ein Ring-Stickstoffatom enthalten und dergleichen). Zu am stärksten bevorzugten Baseneinheiten gehören primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine und Imidazol.

**[0042]** Zu nützlichen Basen A-B<sub>n</sub> gehören polymergeträgte Katalysatoren, die im Fachgebiet gut bekannt sind (beispielsweise diejenigen, die von B. C. Gates et al. in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, J. I. Kroschwitz, Hrsg., Bd. 2, S. 708 bis 729, John Wiley & Sons, New York (1985) beschrieben sind. Zu solchen Katalysatoren gehören beispielsweise Polyvinylimidazol und Poly-4-vinylanilin.

**[0043]** Wie oben erwähnt, sind die Basen eingekapselt, um so während des Lichthärtens von den anderen Komponenten der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung chemisch isoliert zu sein. Von dem Aushärten solcher Zusammensetzungen ist bekannt, dass es säurekatalysiert ist und mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die von der Konzentration an sauren Arten in der Zusammensetzung abhängig ist. Daher ist es beim Lichthärten wichtig, dass saure Arten in ausreichender Konzentration gegenwärtig sind, um die Polymerisation zu initiieren. Basische Arten in der Zusammensetzung können saure Arten neutralisieren, die von dem Photoinitiator erzeugt werden und bei der kationischen Initiierung und dem Kettenwachstum stören können. Dies kann die Konzentration saurer Arten in der Zusammensetzung usw. herabsetzen und dadurch die Aushärtungsgeschwindigkeit senken.

**[0044]** Jedoch können die sauren Arten auch die thermische Stabilität einer entstandenen ausgehärteten Zusammensetzung herabsetzen und Korrosivität verursachen, wenn die ausgehärtete Zusammensetzung in Kontakt mit bestimmten Metallen ist. Durch Einkapselung können die Basen (unter den angewendeten Aushärtungsbedingungen) chemisch isoliert und nicht verfügbar zur Teilnahme an der Herabsetzung der Aushärtungsgeschwindigkeit gehalten werden. Jedoch können die Basen unter anderen Bedingungen (beispielsweise bei höheren Temperaturen) aktiviert und verfügbar zum Neutralisieren jeglicher saurer Arten, die während der Aushärtungsreaktion erzeugt werden, gemacht werden, um so die thermische Instabilität und/oder Korrosivität der gehärteten Zusammensetzung zu verringern.

**[0045]** Beispielsweise kann die Lichtaushärtungsreaktion bei einer Temperatur durchgeführt werden, die weit unterhalb einer Temperatur des thermischen Phasenübergangs eines Einkapselungsmaterials liegt (vorzugsweise bei oder geringfügig über Raumtemperatur). Eine für diesen Zweck nützliche Temperatur des thermischen Phasenübergangs ist ein Schmelzpunkt von bedeutender Kristallinität innerhalb eines polymeren Einkapselungsmaterials. Eine geeignete Glasübergangstemperatur oder ein anderer wesentlicher thermischer Phasenübergang kann ebenfalls nützlich sein. Nachdem die Lichtaushärtungsreaktion bis zur Glasumwandlung fortschreiten lassen wurde, kann die entstandene ausgehärtete Zusammensetzung erwärmt werden, um die Basen freizusetzen. Die Base kann dann verfügbar sein, um die freien sauren Arten in der Zusammensetzung abzufangen oder zu neutralisieren. Da die Raseneinheit B polymergebunden ist, kann die saure Art, die durch die Aushärtungsreaktion erzeugt wurde, mit der Base an dem Polymer verbunden und unfähig werden, durch oder aus der ausgehärteten Zusammensetzung zu wandern.

**[0046]** Die Basen können in einer beliebigen Weise eingekapselt werden, welche die oben beschriebene chemische Isolation der Base während des Lichthärtens und die anschließende Aktivierung (beispielsweise durch Erwärmen) ermöglicht. Beispielsweise kann das Teilchen A ein Einkapselungsmaterial in der Form mindestens eines an den Seitenketten kristallisierbaren Polymers umfassen. Die kristallisierbaren Seitenketten können die Funktion der Base temperaturabhängig machen, beispielsweise durch Bilden einer „Isolationshülle“ um die Baseneinheit(en) bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur der Seitenketten.

**[0047]** Zu besonders nützlichen Teilchen, die an den Seitenketten kristallisierbare Polymere umfassen, gehören diejenigen, die in den US-Patentschriften Nr. 4,830,855 (Stewart et al.); 5,129,180 (Stewart et al.); 5,254,354 (Stewart et al.); 6,224,793 (Hoffman et al.); und 6,255,367 (Eitler et al.) beschrieben sind. Nützliche Teilchen, die aus an den Seitenketten kristallisierbaren Polymeren hergestellt sind, enthalten allgemein Seitenketten, die substituierte und/oder ursubstituierte n-Alkylgruppen mit etwa 6 bis etwa 50, vorzugsweise etwa 12 bis etwa 50, Kohlenstoffatomen umfassen, die beispielsweise von einem oder mehreren n-Alkylacrylaten oder -methacrylaten abgeleitet sind.



**[0048]** Der Schmelzpunkt der Seitenkette kann durch die Anzahl der Kohlenstoffatome in der n-Alkylgruppe oder -gruppen solcher Polymere gesteuert werden und ist im Allgemeinen nicht stark von dem Molekulargewicht des Polymers oder der Gegenwart anderer Comonomer-Einheiten abhängig. Polymere mit kristallisierbaren Seitenketten schmelzen im Allgemeinen in einem schmalen Temperaturbereich, beispielsweise in einem Bereich von kleiner als etwa 30 °C. In Abhängigkeit von der chemischen Natur (beispielsweise der Kettenlänge) der kristallisierbaren Seitenketten kann der Schmelzpunkt der Ketten so eingestellt werden, dass die Base zwischen etwa 40 °C und etwa 100 °C in einer kleinen Temperaturschrittweite aktiviert werden kann. Am nützlichsten sind diejenigen Seitenketten, die in dem Bereich von etwa 60 °C bis etwa 70 °C schmelzen. Die Herstellung solcher Polymere ist beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 6,255,367 (Eitler et al.) beschrieben. Zu bevorzugten Basen mit kristallisierbaren Seitenketten, die in der Zusammensetzung der Erfindung nützlich sind, gehören Materialien, die unter der Handelsbezeichnung „INTELIMER“ erhältlich sind (wie z.B. INTELIMER-Polymere 7001, 7002 und 7004, die von der Landec Corporation, Menlo Park, CA erhältlich sind).

**[0049]** Alternativ können die Basen eingekapselt werden, indem sie (Teilchen und alles) in ein oder mehrere Einkapselungsmaterialien eingeschlossen werden. Beispielsweise kann ein Einkapselungsmaterial eine Schutzhülle bilden, welche die Basen im Wesentlichen umgibt und von dem Rest der aushärtbaren Zusammensetzung chemisch isoliert. Eine bevorzugte Weise zur Bildung einer Schutzhülle, welche die Basen umgibt, ist die Mikroeingkapselung. Techniken zur Mikroeingkapselung kleiner, fester Teilchen sind gut bekannt und können beispielsweise in dem Beschichten der Teilchen mit einem dünnen Film oder Hülle aus Einkapselungsmaterial bestehen.

**[0050]** Die Mikroeingkapselung ist beispielsweise von C. Thies in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. I. Kroschwitz, Hrsg., Bd. 16, S. 628 bis 651, John Wiley & Sons, New York (1995) weiter beschrieben. Zu bevorzugten Einkapselungsmaterialien zur Benutzung zur Mikroeingkapselung gehören diejenigen, welche in der aushärtbaren Zusammensetzung vor und während des Lichthärtens im Wesentlichen unlöslich sind, welche die Base von der Teilnahme beim Lichthärten ausreichend isolieren und durch Erhöhen der Temperatur der Zusammensetzung funktionell und/oder physikalisch entfernt werden können. Gewöhnlich bewirkt die erhöhte Temperatur einen Phasenübergang (beispielsweise von kristallin zu nicht kristallin), der dem Einkapselungsmaterial ermöglicht, von der Base „abzuschmelzen“, wodurch die Base für die Reaktion mit sauren Arten in der Zusammensetzung verfügbar wird. Beispielsweise sind Wachse auf Kohlenwasserstoffbasis, die oberhalb von etwa 70 °C schmelzen, eine Klasse von Materialien, die als Einkapselungsmaterialien besonders nützlich sein können. Zu nützlichen Materialien gehören Stearinsäure, Eicosansäure, Hexacosansäure, Octacosansäure und dergleichen und Gemische davon.

**[0051]** Wie oben erwähnt, sind Basen, die in der Zusammensetzung der Erfindung benutzt werden, vorzugsweise bei der Temperatur der Lichtaushärtungsreaktion in der aushärtbaren Zusammensetzung im Wesentlichen unlöslich. Aufgrund der exothermen Natur von Polymerisationsreaktionen kann dies im Allgemeinen bei oder etwas über Raumtemperatur sein. Es kann bevorzugt sein, dass die Basen bei Temperaturen unter etwa 40 °C, stärker bevorzugt unter etwa 50 °C und am stärksten bevorzugt unter etwa 60 °C, eingekapselt bleiben. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, dass das Einkapselungsmaterial oberhalb dieser Temperaturen einen thermischen Phasenübergang durchläuft und dass der Temperaturbereich des Phasenübergangs des Einkapselungsmaterial vorzugsweise kleiner als etwa 30 °C, stärker bevorzugt kleiner als etwa 20 °C und am stärksten bevorzugt kleiner als etwa 10 °C, ist.

#### Herstellung der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung

**[0052]** Die kationisch aushärtbare Zusammensetzung der Erfindung kann durch Vereinigen (beispielsweise durch Zusammengeben oder Vermischen) mindestens einer kationisch aushärtbaren Art, mindestens eines kationischen Photoinitiators und mindestens einer eingekapselten, polymergebundenen Base hergestellt werden. Im Wesentlichen kann jede beliebige Reihenfolge und Weise des Vereinigens der Komponenten angewendet werden, jedoch ist die Anwendung des Rührens (beispielsweise mechanisches Rühren oder hochscherendes Mischen) im Allgemeinen bevorzugt. Vorzugsweise werden die Komponenten bei einer Temperatur vereinigt, die unter irgendeiner Aktivierungstemperatur der Base liegt. Die Menge an benutzter Base kann in Abhängigkeit von der Konzentration an Photoinitiator variieren. Der Photoinitiator kann im Allgemeinen in Mengen im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 5 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gesamtgewicht der oben aufgeführten drei Komponenten) in der Zusammensetzung gegenwärtig sein. Im Allgemeinen kann die Zusammensetzung etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent Base, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsprozent Base, enthalten (bezogen auf das Gesamtgewicht der oben aufgeführten drei Komponenten).

**[0053]** Die aushärtbare Zusammensetzung der Erfindung kann auch andere Arten umfassen, wie z.B. Co-Reaktanten, die als Viskositätsmodifizierer dienen können, als Co-Zusatzstoffe oder Konditionierungsmittel wirken oder die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der entstehenden ausgehärteten Zusammensetzung ändern. Außerdem kann die Zusammensetzung andere herkömmliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Füllstoffe, Pigmente, Hilfsstoffe, Antioxidationsmittel, Klebrigmacher, Weichmacher, Farbstoffe, oberflächenaktive Mittel, Viskositätsmodifizierer und beliebige andere Zusatzstoffe, welche die Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung modifizieren können, ohne die Lichtaushärtung oder die stabilisierende Wirkung der Base zu stören.

#### Lichthärten

**[0054]** Mindestens ein Teil der kationisch aushärtbaren Zusammensetzung kann (durch Aussetzen aktinischer Strahlung mit einer Wellenlänge, die den Photoinitiator aktivieren kann) bestrahlt werden, um mindestens eine teilweise Aushärtung zu bewirken. Die Aushärtungsreaktion kann im Allgemeinen bis zum Glasumwandlungspunkt, dem Punkt, an dem die Zusammensetzung glasartig wird und unter den Bestrahlungsbedingungen (beispielsweise Zeit und Temperatur) keine weitere Reaktion mehr stattfindet, fortschreiten lassen werden. Das Fortschreiten der Reaktion kann beispielsweise mittels Differenzphotokalorimetrie (DPC) oder dynamischmechanischer Analyse (DMA) überwacht werden.

**[0055]** Die Lichtaushärtungsreaktion kann im Allgemeinen bei einer Temperatur unterhalb (vorzugsweise weit unterhalb) der oben beschriebenen Temperatur des thermischen Phasenübergangs des benutzten Einkapselungsmaterials durchgeführt werden. Es kann bevorzugt sein, wenn die Aushärtungstemperatur nahe bei Umgebungstemperatur liegt. Die entstandene mindestens teilweise ausgehärtete Zusammensetzung kann dann Bedingungen ausgesetzt werden, die ausreichend sind, um eine Änderung in dem Einkapselungsmaterial (beispielsweise eine Phasenänderung) zu bewirken und dadurch die Base zu aktivieren. Beispielsweise kann dies mit dem Erhöhen der Temperatur der Zusammensetzung über die Temperatur des thermischen Phasenübergangs des Einkapselungsmaterials verbunden sein. Jedes Verfahren zum Erwärmen kann im Allgemeinen angewendet werden (beispielsweise Erwärmen durch Konvektion, Leitung und Mikrowellen und dergleichen).

**[0056]** Nützliche Gegenstände können die entstandene mindestens teilweise ausgehärtete Zusammensetzung umfassen und harte, unklebrige Festkörper sein. Jedoch kann die thermogravimetrische Analyse (TGA) der Gegenstände oberhalb 150 °C einen bedeutenden Abbau zeigen, wenn die Gegenstände erwärmt werden. Um die Gegenstände thermisch stabil zu machen, können sie über die Temperatur des thermischen Phasenübergangs des Einkapselungsmaterials erwärmt werden, um die Base zu aktivieren. Die Gegenstände zeigen nach solch einem Erwärmen im Allgemeinen verbesserte thermische Stabilität und können bei 300 °C oder darüber einen kleinen Gewichtsverlust aufweisen.

**[0057]** Besonders nützliche Gegenstände umfassen ein Substrat, das in mindestens einem Teil mindestens einer Oberfläche davon die entstandene mindestens teilweise ausgehärtete Zusammensetzung der Erfindung trägt. Zu nützlichen Substraten kann jede Oberfläche jeder Form oder Abmessung gehören, die fähig ist, mit der ausgehärteten, teilweise ausgehärteten oder aushärtbaren Zusammensetzung beschichtet oder bedeckt zu werden. Falls gewünscht, kann die aushärtbare Zusammenhärtung vor dem Aufbringen auf ein Substrat teilweise ausgehärtet werden, sofern das Aushärten bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur des thermischen Phasenübergangs des Einkapselungsmaterials durchgeführt wird. Die physikalischen Eigenschaften der teilweise ausgehärteten Zusammensetzung (wie z.B. Viskosität, Klebvermögen usw.) können die Aufbringung auf das Substrat erleichtern.

**[0058]** Zu Gegenständen, die von dieser Erfindung in Betracht gezogen werden, können beispielsweise Substrate gehören, die dem Abbau durch Säure (beispielsweise Korrosion) unterliegen, da die Zusammensetzung der Erfindung zur Benutzung auf solchen Substraten besonders gut geeignet ist. Zu solchen Substraten gehören oxidierbare Metalle, wie z.B. Eisen, Aluminium, Kupfer, Kobalt, Nickel und dergleichen und Legierungen davon. Zu den Substraten können auch elektronische Leiterplatten oder Substrate gehören, die für elektronische Vorrichtungen benutzt werden, wie z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO). Glas kann ebenfalls benutzt werden.

#### BEISPIELE

**[0059]** Durch die folgenden Beispiele werden Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung weiter veranschaulicht, jedoch sollten die jeweiligen Materialien und Mengen dieser, die in diesen Beispielen angegeben werden, sowie andere Bedingungen und Einzelheiten nicht so aufgefasst werden, dass sie diese Erfindung unangemessenerweise einschränken.

**[0060]** Sofern nicht spezifisch anders angegeben, sind in den Beispielen alle Teile, Verhältnisse und Prozentangaben gewichtsbezogen. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Beispiele in Umgebungsatmosphäre (in der Gegenwart normaler Mengen an Sauerstoff und Wasserdampf) hergestellt. Festes Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat,  $\text{Ar}_3\text{SSbF}_6$ , wurde im Wesentlichen gemäß dem Verfahren hergestellt, das in der US-Patentschrift Nr. 4,173,476 (Smith et al.) beschrieben ist. Triarylsulfoniummethid,  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ , und Tris(trifluoromethylsulfonyl)methan wurden durch Metathese hergestellt, im Wesentlichen wie in der US-Patentschrift Nr. 5,554,664 (Lamanna et al.) beschrieben.

## Glossar

### Identifizierung von Komponenten, die in den Beispielen benutzt wurden

**[0061]** Wie hierin benutzt, bezeichnet

„CYRACURE UVR 6105“ 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, das von der Dow Chemical Co., Danbury, CT erhältlich ist;

„INTELIMER 7001“ eine polymergebundene Base, umfassend ein teilkristallines Acrylat und ein aliphatisches tertiäres Amin, erhalten von der Landec Corp., Menlo Park, CA;

„INTELIMER 7004“ eine polymergebundene Base, umfassend ein teilkristallines Acrylat und Imidazol, erhalten von der Landec Corp., Menlo Park, CA;

„SILWET L-7230“ ein Silikontensid-Benetzungsmittel, erhalten von OSi Specialties, Crompton Corp., Middlebury, CT;

„Sulfoniummethid“  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ;

„Sulfonium-SbF<sub>6</sub>“  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ ;

„Sulfoniumimid“  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ;

„Sulfoniumtriflat“  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SO}_3\text{CF}_3$ ;

„TONE 0301“ Poly(caprolacton)triol, das von der Dow Chemical Co., Danbury, CT erhältlich ist.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

**[0062]** Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde in einem dynamischen Differenzkalorimeter 2920 DSC von TA Instruments Inc. (New Castle, DE) durchgeführt und benutzt, um die freiwerdende Reaktionswärme zu messen, die mit der thermischen Aushärtung von kationisch polymerisierbarem Monomer verbunden war. DSC-Proben betrugen typischerweise 6 bis 12 mg. Das Prüfen erfolgte in abgedichteten Flüssigkeitsprobentiegeln aus Aluminium von Raumtemperatur (23 °C) mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/min auf 300 °C. Die Daten aus dem Reaktionsverlauf wurden in einem Diagramm graphisch dargestellt, das den Wärmestrom über der Temperatur zeigt. Die integrierte Fläche unter einer Spitze der Wärmefreisetzung stellt die gesamte freiwerdende Energie dar, die während der Reaktion erzeugt und in Joule/Gramm (J/g) gemessen wird; die freiwerdende Energie ist proportional zu dem Ausmaß der Aushärtung (d.h. dem Polymerisationsgrad). Das Profil der Wärmefreisetzung (d.h. die Starttemperatur (die Temperatur, bei der die Reaktion ausgelöst wird), die Spitzentemperatur und die Endtemperatur) stellt Informationen zu den Bedingungen bereit, die zum Aushärten der Monomerprobe erforderlich sind. Für eine jeweilige Reaktion zeigt eine Verschiebung gegen eine niedrigere Start- und/oder Spitzentemperatur für die Wärmefreisetzung an, dass das Monomer bei den niedrigeren Temperaturen polymerisiert, was mit kürzeren Gelzeiten korreliert.

### Differenzphotokalorimetrie (DPC)

**[0063]** Die Differenzphotokalorimetrie wurde benutzt, um die freiwerdende Reaktionswärme zu messen, die mit der lichtinitiierten Aushärtung von kationisch polymerisierbarem Monomer während des Ausgesetztseins gegenüber Licht verbunden ist. DPC-Probengrößen betrugen typischerweise 6 bis 12 mg. Das Prüfen erfolgte in offenen Aluminiumtiegel unter Spülen mit Stickstoff in einer 2920-DSC-Basis von TA Instruments Inc., ausgestattet mit einem Differenzphotokalorimeter 930 von TA Instruments Inc. (TA Instruments Inc. New Castle, DE). Für den Photolyseschritt wurde eine 200-Watt-Quecksilberlampe benutzt. In einem typischen Experiment wurde die Probe während des gesamten DPC-Experimentes isotherm auf der gewünschten Temperatur gehalten. Die Probe wurde 2 Minuten lang im Dunkeln gehalten, dann wurde eine Blende geöffnet, um zu ermöglichen, dass die Probe 5 Minuten lang bestrahlt wurde, wonach die Blende geschlossen und die Probe weitere 2 Minuten lang im Dunkeln gehalten wurde. Die Daten aus dem DPC-Experiment wurden in einem Diagramm graphisch dargestellt, das den Strom der freiwerdenden Wärme über der Zeit zeigt. Die Fläche unter der Spitze der Wärmefreisetzung stellt die gesamte freiwerdende Energie dar, die während der Bestrahlung erzeugt wur-

de und in Joule/Gramm (J/g) gemessen wird. Die freiwerdende Energie ist proportional zu dem Ausmaß der Aushärtung, und für eine jeweilige Reaktion zeigt eine Zunahme der gesamten während der DPC freiwerdenden Energie einen höheren Aushärtungsgrad während der Bestrahlung an.

#### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

**[0064]** Die thermogravimetrische Analyse wurde benutzt, um Gewichtsänderungen eines Materials als eine Funktion der Temperatur in einer kontrollierten Atmosphäre zu messen. Das Prüfen erfolgte unter Stickstoff in einem thermogravimetrischen Analysengerät 2950 TGA von TA Instruments Inc. (New Castle, DE). Die Proben, die typischerweise weniger als 20 mg wogen, wurden in Aluminiumtiegel eingebracht, die anschließend in Platintiegel eingebracht wurden. Die Proben wurden von Raumtemperatur (23 °C) mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/Minute auf 350 °C erwärmt. Die Daten aus den TGA-Experimenten wurden in einem Diagramm aufgetragen, das den Prozentsatz des ursprünglichen Gewichts über der Temperatur zeigt.

#### Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

**[0065]** Die Messungen der dynamisch-mechanischen Analyse wurden benutzt, um die Tg von mindestens teilweise ausgehärteten Zusammensetzungen zu bestimmen. Die Messungen wurden an Proben von etwa 10 mm mal 0,5 mm Größe vorgenommen. Zur Durchführung der Messungen wurde ein dynamisch-mechanischer Analysator Sieko DMA (Thermo Haake, Madison, WI), betrieben im Zugmodus, benutzt. Die Prüfung wurde durchgeführt, indem zuerst eine Probe auf etwa -70 °C abgekühlt und dann die Temperatur mit 2 °C/Minute kontinuierlich auf 300 °C gesteigert wurde. Die benutzte Schwingungsfrequenz betrug 1 Hz. Der entstandene DMA-Linienzug wurde mittels Software analysiert, die mit dem Instrument mitgeliefert wurde. Die Tg der Probe wurde mittels des Maximums in der Tan- $\delta$ -Spitze bestimmt.

#### Vergleichsbeispiel C1 bis C8

**[0066]** Eine Epoxid/Polyol-Stammvorratslösung wurde durch Vereinigen von CYRACURE UVR 6105/TONE 0301 (60:40 Gew./Gew.) in einem Glasgefäß hergestellt. Das Glasgefäß wurde verschlossen und in einen Ofen Despatch LFD 1-42-3 (Despatch Industries, Inc. Minneapolis, MN) eingebracht, der auf 50 °C vorgewärmt worden war. Nach dem Erwärmen für 15 min wurde das Gefäß von Hand geschüttelt, um das vollständige Vermischen der Komponenten der Lösung sicherzustellen.

**[0067]** Die Auswirkung des Variierens der Photoinitiator-Konzentration auf den Aushärtungsgrad und die thermische Stabilität wurde mittels der Analysetechniken DPC, DMA und TGA untersucht. Sechs Vorratslösungen mit unterschiedlichen Photoinitiatoren in verschiedenen Konzentrationen wurden durch Vereinigen von 20 Gramm der Stammvorratslösungen mit dem zweckmäßigen Photoinitiator und der Menge, die in Tabelle 1 angegeben ist, in Glasgefäßen hergestellt. Das Glasgefäß, welches das Epoxid/Polyol/Photoinitiator-Gemisch enthielt, wurde verschlossen und in einen Ofen Model LFD 1-42-3 (hergestellt von Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) eingebracht, der auf 50 °C vorgewärmt worden war, um das vollständige Lösen der Komponenten sicherzustellen. Nach dem Erwärmen wurde das Gefäß etwa 15 Sekunden lang kräftig von Hand geschüttelt, und dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiel Nr.	Vorratslösung Nr.	Photoinitiator	Menge an Photoinitiator (g)
C1	1	Sulfoniummethid	0,2
C2	2	Sulfoniummethid	0,1
C3	3	Sulfoniummethid	0,05
C4	4	Sulfonium-SbF <sub>6</sub>	0,2
C5	5	Sulfonium-SbF <sub>6</sub>	0,1
C6	6	Sulfonium-SbF <sub>6</sub>	0,05
C7	7	Sulfoniumimid	0,2
C8	8	Sulfoniumtriflat	0,2

**[0068]** Die entstandenen Zusammensetzungen wurden mittels DPC beurteilt (nach Bestrahlung), um den

Aushärtungsgrad zu bestimmen. DMA und TGA wurden benutzt, um die Glasübergangstemperatur bzw. die thermische Stabilität zu bestimmen. Proben für diese Techniken wurden hergestellt, indem ein 7 mil dicker Polyethylenterephthalat-(PET)-Film (0,007 Inch, 0,178 mm) benutzt wurde, um eine Gießform zu bilden. Die Gießformkonstruktion umfasste den PET-Film mit mindestens einem Öffnungsschnitt von 0,25 Inch × 2 Inch (6,35 mm × 50,8 mm) darin und ein 2 mil (0,002 Inch, 0,051 mm) dickes PET-Stück aus mit Silikon behandeltem PET-Abziehfilm, das unter dem PET-Film angeordnet war. Die Gießform wurde mit Vorratslösung gefüllt, und ein zweites Stück von 2 mil (0,002 Inch, 0,051 mm) von mit Silikon behandeltem PET-Abziehfilm wurde darauf aufgebracht. Eine Gummi-Handwalze wurde benutzt, um die entstandene Schichtanordnung behutsam glattzustreichen. Die Schichtanordnung wurde auf eine Aluminiumplatte geklebt und mit einem 600-Watt-UV-Prozessor (Fusion UV Systems, Inc. Gaithersburg, Maryland 20878-1357, USA) unter Benutzung eines D-Kolbens bestrahlt. Die Proben erhielten eine Dosis von 2 J/cm<sup>2</sup>, gefolgt von einer Temperung unter Benutzung eines Ofens Despatch LFD 1-42-3 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) von jeweils 15 Minuten bei 50, 75, 100, 120 und 140 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

Tabelle 2

Vergleichsbeispiel Nr.	Vorratslösung Nr.	DPC Enthalpie (J/g)	Tg	Gewichtsverlust bei 346 °C
C1	1	291	63,6	63
C2	2	310	65,9	59
C3	3	288	65,9	55
C4	4	316	60,5	10
C5	5	308	60,4	10
C6	6	285	58,8	9
C7	7	208,9	67,8	62
C8	8	0	66,7	65

Beispiel 1 bis 8

**[0069]** In Beispiel 1 bis 8 wurden eingekapselte, polymergebundene Basen zu 20 g einiger der oben beschriebenen Vorratslösungen 1 bis 8 gegeben. Die Identität und die Mengen der Basen sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Base wurde unter Benutzung eines Hochgeschwindigkeitsmischers Dispersator™ (Premier Mill Corporation, Temple, PA) für etwa 2 Minuten bei 3.000 U/min in der Vorratslösung dispergiert. Die entstandene Zusammensetzung wurde zum Entgasen für 20 Minuten in einen Vakuumofen bei Umgebungstemperatur gegeben und nach dem Entgasen dann unverzüglich benutzt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Vorratslösung Nr.	eingekapselte, polymer gebundene Base	Menge an eingekapselter, polymergebundener Base
1	1	INTELIMER 7001	0,22 g
2	1	INTELIMER 7004	0,31 g
3	2	INTELIMER 7001	0,22 g
4	2	INTELIMER 7004	0,31 g
5	3	INTELIMER 7001	0,22 g
6	3	INTELIMER 7004	0,31 g
7	7	INTELIMER 7004	0,31 g
8	8	INTELIMER 7004	0,31 g

**[0070]** DPC wurde benutzt, um die Wirkung der Base auf die Aushärtung zu untersuchen; DMA wurde benutzt, um die Glasübergangstemperatur zu bestimmen; und TGA wurde benutzt, um die thermische Stabilität der Zusammensetzungen nach Bestrahlung zu untersuchen. Proben für diese Techniken wurden hergestellt, indem ein 7 mil dicker PET-Film (0,007 Inch, 0,178 mm) benutzt wurde, um eine Gießform zu bilden. Die Gieß-

formkonstruktion umfasste den PET-Film mit mindestens einem Öffnungsschnitt von 0,25 Inch × 2 Inch (6,35 mm × 50,8 mm) darin und ein 2 mil (0,002 Inch, 0,051 mm) dickes Stück von mit Silikon behandeltem PET-Abziehfilm, das unter dem Polyesterfilm angeordnet war. Die Gießform wurde mit Zusammensetzung gefüllt und ein zweites Stück von 2 mil (0,002 Inch, 0,051 mm) von mit Silikon behandeltem PET-Abziehfilm darauf aufgebracht. Eine Gummi-Handwalze wurde benutzt, um die entstandene Schichtanordnung behutsam glattzustreichen. Die Schichtanordnung wurde auf eine Aluminiumplatte geklebt und mit einem 600-Watt-UV-Prozessor (Fusion UV Systems, Inc. Gaithersburg, Maryland 20878-1357 USA) unter Benutzung eines D-Kolbens bestrahlt. Die Proben erhielten eine Dosis von 2 J/cm<sup>2</sup>, gefolgt von einer Temperung unter Benutzung eines Ofens Despatch LFD 1-42-3 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) für jeweils 15 Minuten bei 50, 75, 100, 120 und 140 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 unten gezeigt.

Tabelle 4

Beispiel Nr.	DPC Enthalpie (J/g)	Tg	% Gewichtsverlust bei 346 °C
1	292	71,9	55
2	293	68,8	6
3	275	68,4	42
4	294	70,4	7
5	271	–	13
6	249	–	11
7	210,1	67,2	8
8	0	56,4	52

**[0071]** Die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass die Zugabe der eingekapselten, polymergebundenen Base die Polymerisation während des Ausgesetztseins gegenüber Licht nicht bedeutend hemmte, wie durch. Vergleich mit dem geeigneten Vergleichsbeispiel in Tabelle 2 nachgewiesen. Tg wurde für Beispiel 5 und 6 nicht gemessen. Außerdem zeigen die Ergebnisse in Tabelle 4, dass die Zugabe der eingekapselten, polymergebundenen Base die thermische Stabilität im Allgemeinen verbesserte.

#### Vergleichsbeispiel C9 und C10 und Beispiel 9 bis 12

##### Korrosionsschutzeigenschaften von photopolymerisierten Zusammensetzungen auf Kupfer

**[0072]** Formulierungen wurden auf einen PET-Film, der eine 150-µm- Kupferschicht (abgeschieden mittels Kathodenzerstäubung) umfasste, aufgetragen und ausgehärtet, wobei die Beschichtung in Kontakt mit dem Kupfer war. Vor dem Auftragen wurde der Kupfer/PET-Film 2 Minuten lang in eine Brennform aus Glas getaucht, die verdünnte Schwefelsäure (7 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 500 ml entionisiertem Wasser) enthielt, und dann 2 Minuten lang in entionisiertem Wasser gespült. Die entstandenen Kupfersubstrate wurden mit Stickstoff trockengeblasen und dann für etwa 20 Minuten in einen Ofen Despatch LFD 1-42-3 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN), vorgewärmt auf 50 °C, eingebracht. Nach dem Entfernen der Substrate aus dem Ofen wurden die Formulierungen sofort aufgetragen.

**[0073]** Formulierungen für Vergleichsbeispiel C9 bis C10 und Beispiel 9 bis 12 wurden hergestellt, indem in Glasgefäßen 20 g Stammvorratslösung (oben beschrieben) mit 0,20 g des zweckmäßigen Photoinitiators, in Tabelle 5 aufgeführt, vereinigt wurden. Die Glasgefäße, welche die entstandenen Gemische enthielten, wurden verschlossen und in einen Ofen Despatch LFD 1-42-3 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) eingebracht, der auf 50 °C vorgewärmt worden war, um das vollständige Lösen der Komponenten sicherzustellen. Nach dem Erwärmen für etwa 30 Minuten wurden die Gefäße etwa 15 Sekunden lang kräftig von Hand geschüttelt, und dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Für Beispiel 9 bis 12 wurde die zweckmäßige eingekapselte, polymergebundene Base in der Menge zugesetzt, die in Tabelle 5 gezeigt ist, und unter Benutzung eines Hochgeschwindigkeitsmischers Dispersator™ (Premier Mill Corporation, Temple, PA) etwa 2 Minuten lang bei 3.000 U/min vermischt.

**[0074]** Für Vergleichsbeispiel C9 und C10 wurden die Vorratslösungen, die für Vergleichsbeispiel C1 bzw. C4 hergestellt worden waren, benutzt. Für Beispiel 9 bis 10 wurden die Zusammensetzungen benutzt, die für Beispiel 1 und 2 hergestellt worden waren. Für Beispiel 11 und 12 wurden die Zusammensetzungen im Wesentli-

chen wie in Beispiel 1 und 2 unter Benutzung von Vorratslösung 4 hergestellt.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Vorratslösung Nr.	eingekapselte, polymergebundene Base	Menge an eingekapselter, polymergebundener Base	Photoinitiator
C9	1	keine	keine	Sulfoniummethid
C10	4	keine	keine	Sulfonium-SbF <sub>6</sub>
9	1	INTELIMER 7001	0,22 g	Sulfoniummethid
10	1	INTELIMER 7004	0,31 g	Sulfoniummethid
11	4	INTELIMER 7001	0,22 g	Sulfonium-SbF <sub>6</sub>
12	4	INTELIMER 7004	0,31 g	Sulfonium-SbF <sub>6</sub>

**[0075]** Die Zusammensetzungen in Tabelle 5 wurden unter Benutzung einer Rakelauftragvorrichtung in einer Dicke von 2 mil (0,002 Inch, 0,05 mm) auf die Kupferoberfläche des PET-Films aufgetragen, und ein 2 mil (0,002 Inch, 0,05 mm) dickes Stück von mit Silikon behandelter PET-Schutzabdeckung wurde als ein Deckblatt benutzt. Die entstandene Schichtanordnung wurde auf eine Aluminiumplatte geklebt und mit einem 600-Watt-UV-Prozessor (Fusion UV Systems, Inc.

**[0076]** Gaithersburg, Maryland 20878-1357 USA), ausgestattet mit einem D-Kolben, bestrahlt. Die Proben erhielten eine Dosis von 2 J/cm<sup>2</sup>. Nach dem Bestrahlen wurde eine Glasplatte oben auf jeder Filmprobe angeordnet, um ein Kräuseln während einer Temperung zu verhindern. Die Proben wurden einer Temperung unter Benutzung eines Ofens Despatch LFD 1-42-3 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) für jeweils 15 Minuten bei 50, 75, 100, 120 und 140 °C unterworfen. Die basenhaltigen Proben zeigten aufgrund der dispergierten Feststoffe ein körniges Aussehen.

**[0077]** Die entstandenen mindestens teilweise ausgehärteten Proben wurden in eine Kammer von 85 Prozent relativer Feuchte und 85 °C eingebracht, die aus einem Ofen Despatch LEA 1-69 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) und einem Temperaturregler auf Mikroprozessor-Basis Watlow 922 (Watlow Electronic Manufacturing Company, St. Louis, MO) aufgebaut war. Die Proben wurden im Zeitablauf überwacht, mit periodischen Sichtkontrollen auf Veränderungen. Nach etwa 2 Stunden in der Kammer wurden die Proben visuell kontrolliert. Die Probe von Vergleichsbeispiel C9 war dunkel geworden und hatte in einigen Bereichen Glanz verloren, war insgesamt aber immer noch kupferfarben; wohingegen die Proben von Beispiel 9 und 10 viel von dem Glanz und der Farbe der Proben vor dem Altern zu bewahren schienen. Die Probe von Vergleichsbeispiel C10 wies sichtbare Bereiche auf, in denen das Kupfer etwas dunkel geworden war und in einigen Bereichen Glanz verloren hatte, war aber immer noch opak; außerdem waren andere Bereiche dieser Probe im Wesentlichen transparent und entweder grün oder farblos. Im Vergleich bewahrten die Proben von Beispiel 11 und 12 viel von dem Glanz und der Farbe der Proben vor dem Altern, wobei die Probe für Beispiel 12 im Wesentlichen unverändert war.

#### Vergleichsbeispiel C11 bis C13 und Beispiel 13 und 14

#### Korrosionsschutzeigenschaften von photopolymerisierten Zusammensetzungen auf Aluminium

**[0078]** Aluminiumbeschichteter PET-Film (80 µm Al) wurde durch Aluminiumaufdampfung hergestellt und im Wesentlichen gereinigt, aufgetragen und ausgehärtet, wie oben für Vergleichsbeispiel C9 und C10 und Beispiel 9 bis 12 beschrieben. Die Transmission des entstandenen aufgedampften Films wurde durch Vergleichen der Bestrahlung durch eine Metallhalogenidlampe Osram Sylvania BS575 HR SE (erhältlich von Osram-Sylvania, Danvers, Massachusetts) mit und ohne den aufgedampften Film zwischen der Lampe und dem Detektor eines Spektroradiometers bestimmt. Das benutzte Spektroradiometer war ein Optronics OL754 (Optronic Laboratories, Inc., Orlando, FL) mit einer Integrationskugel (Optronics OL752-S), betrieben mit einer Software Optolab<sup>TM</sup> von Optronics. Das Spektroradiometer wurde mit einer Wolframhalogenidlampe (Optronics OL752-10E) kalibriert, wobei die Kalibrierung auf das National Institute of Standards and Technology (NIST) rückführbar ist. Die benutzte Messfläche war ein Kreis von 38 mm Durchmesser. Der Anteil von Licht, der durch den aufgedampften Film transmittiert wurde, wurde unter Benutzung von Gleichung 1 berechnet.

$$T_{\lambda} = \frac{I_{f,\lambda}}{I_{o,\lambda}} \quad \text{Gleichung 1,}$$

wobei:

- T = Anteil von Licht bei Wellenlänge  $\lambda$ , der von dem aufgedampften Film transmittiert wurde,  
 $\lambda$  = Wellenlänge in Nanometern, bei der die Transmission bestimmt wurde (Messungen von 250 bis 400 nm bei Schrittweite von 2 nm),  
 $I_{f,\lambda}$  = Bestrahlungsstärke bei Wellenlänge  $\lambda$ , gemessen mit aufgedampftem Film eingefügt zwischen der Lichtquelle und dem Detektor des Spektroradiometers,  
 $I_{o,\lambda}$  = Bestrahlungsstärke bei Wellenlänge  $\lambda$ , gemessen ohne etwas im Strahlengang zwischen Lichtquelle und Detektor des Spektroradiometers.

**[0079]** Nachdem die anfänglichen Transmissionsmessungen erhalten waren, wurden die Proben in einer Kammer von 85 Prozent relativer Feuchte und 85 °C, die aus einem Ofen Despatch LEA 1-69 (Despatch Industries, Inc., Minneapolis, MN) und einem Temperaturregler auf Mikroprozessor-Basis Watlow 922 (Watlow Electronic Manufacturing Company, St. Louis, MO) aufgebaut war, gealtert. Die Proben wurden überwacht und nach etwa drei Tagen Alterung verglichen, was die Transmissionsmessungen ergab, die in Tabelle 6 gezeigt sind.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Probe	Prozentuale Zunahme der Transmission nach Alterung
C11	blankes Aluminium	686
C12	Vorratslösung Nr. 4	2.434
C13	Vorratslösung Nr. 1	32.456
13	Zusammensetzung von Beispiel Nr. 12	1
14	Zusammensetzung von Beispiel Nr. 10	-2

Vergleichsbeispiel C14 und C15 und Beispiel 15 und 16

Korrosionsschutzeigenschaften von photopolymerisierten Zusammensetzungen auf mit Indium-Zinn-Oxid gemustertem Glas

**[0080]** Formulierungen wurden auf Glasscheibchen (20 mm × 33 mm) aufgetragen, die auf einer Oberfläche ein Muster aus leitfähigem Indium-Zinn-Oxid (ITO) aufwiesen. Das Muster bestand aus zwei Feldern von 2,5 mm × 20 mm aus ITO, die längs der schmalen Ränder der Glasoberfläche, verbunden durch eine Spur von 4 mm × 28 mm, angeordnet waren. Die Dicke des ITO betrug 700 Angström.

**[0081]** Eine Vorratslösung aus 60 g CYRACURE UVR-6105, 40 g TONE 0301, 1 g  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6$  und 3 Tropfen SILWET L-7230 (Vorratslösung A) wurde durch Vereinigen der Komponenten und Verrühren von Hand unter Benutzung eines Auftragstäbchens aus Holz (Marke Puritan, erhältlich von der Hardwood Products Co., Guilford, ME) hergestellt. Eine zweite Vorratslösung aus 60 g CYRACURE UVR-6105, 40 g TONE 0301, 1 g  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{C}(\text{SO}_2\text{F}_3)_3$  und 3 Tropfen SILWET L-7230 (Vorratslösung B) wurde durch Vereinigen der Komponenten und Verrühren von Hand unter Benutzung eines Auftragstäbchens aus Holz hergestellt. Die beiden Vorratslösungen wurden für 30 Minuten in einen Ofen, vorgewärmt auf 80 °C, eingebracht, gefolgt vom Rühren von Hand. Ein Anteil von 10 g jeder Vorratslösung wurde in ein Glasgefäß überführt, und zu jedem wurde 0,150 g eingekapselte, polymergebundene Base INTELIMER 7004 gegeben und unter Benutzung eines hochscherenenden Mischers (Dispersator<sup>TM</sup>-Mischer von der Premier Mill Corporation, Temple, PA) etwa 2 Minuten lang bei 3.000 U/min dispergiert, um zwei basenhaltige Lösungen zu bilden.

**[0082]** Die vier Formulierungen (die beiden Vorratslösungen und die beiden Lösungen, welche die Base INTELIMER 7004 enthielten) wurden in einer Dicke von 6 mil (0,152 mm) auf den Mittelsteg des mit ITO gemusterten Glases aufgetragen, wobei ein Haftklebstoffband benutzt wurde, um die seitlichen Bereiche abzude-



cken. Für jede Formulierung wurden zwei Scheibchen beschichtet. Die beschichteten Scheibchen wurden unter Benutzung eines 600-Watt-UV-Prozessors (Fusion Corp., Gaithersburg, MD), ausgestattet mit einem D-Kolben, ultravioletter Strahlung (UV) von  $2 \text{ J/cm}^2$  ausgesetzt, gefolgt von einer 30-minütigen Temperung bei  $100^\circ\text{C}$ . Die entstandenen mindestens teilweise ausgehärteten Proben wurden in eine Kammer von  $85^\circ\text{C}$  und 85 Prozent relativer Feuchte eingebracht, wobei der Widerstand zwischen den beiden seitlichen Feldern unter Benutzung eines Hand-Multimeters Fluke 77 Series II (Fluke Corporation, Everett, WA) im Zeitablauf überwacht wurde. Die Daten in Tabelle 7 zeigen die Widerstandsmessungen im Zeitablauf, wobei ein Messwert außerhalb der Skala einen Widerstand von größer als  $32 \times 10^6 \text{ Ohm}$  bedeutet.

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Probe	Messungen des Widerstandes (Ohm) im Zeitablauf (Stunden)		
		Anfang	24 Stunden	612 Stunden
C14	Vorratslösung B	226 Ohm	außerhalb der Skala	außerhalb der Skala
15	Vorratslösung B plus Base	223 Ohm	234 Ohm	266 Ohm
C15	Vorratslösung A	221 Ohm	240 Ohm	außerhalb der Skala
16	Vorratslösung A plus Base	230 Ohm	239 Ohm	243 Ohm

### Patentansprüche

#### 1. Zusammensetzung, umfassend

- (a) mindestens eine kationisch aushärtbare Art;
- (b) mindestens einen kationischen Photoinitiator; und
- (c) mindestens eine eingekapselte, polymergebundene Base.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die kationisch aushärtbare Art ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Vinylethern; Vinylidenethern; N-Vinylcarbazolen; Vinylsilanen; N-Vinylpyrrolidinon; 1,1-Dialkyl-, -trialkyl- und -tetraalkylsubstituierten Olefinen; Styrol und substituierten Styrolen; cyclischen und acyclischen Olefinen; konjugierten Diolefinen; Epoxiden; cyclischen Ethern; und Gemischen davon.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Photoinitiator ein Oniumsalz umfasst.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die eingekapselte, polymergebundene Base ausgewählt ist aus denjenigen, die durch die Formel  $A-B_n$  dargestellt sind, wobei A ein im Wesentlichen unlösliches Teilchen ist; jedes B eine unabhängig ausgewählte Baseneinheit ist, n eine ganze Zahl von mindestens 1 ist und A und B durch eine kovalente chemische Bindung verbunden sind.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das A mindestens ein an den Seitenketten kristallisierbares Polymer umfasst.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen und heterocyclischen Aminen.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die eingekapselte, polymergebundene Base in mindestens einem Einkapselungsmaterial eingeschlossen ist.

#### 8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend

- (a) mindestens eine kationisch aushärtbare Art, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Epoxiden, Vinylethern und Gemischen davon;
- (b) mindestens ein Oniumsalz; und
- (c) mindestens eine eingekapselte, polymergebundene Base, ausgewählt aus denjenigen, die durch die Formel  $A-B_n$  dargestellt sind, wobei A mindestens ein an den Seitenketten kristallisierbares Polymer umfasst; B eine Raseneinheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen und Imidazolen, ist; n eine ganze Zahl von mindestens 1 ist und A und B durch eine kovalente chemische Bindung verbunden sind.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 8, die zumindest teilweise ausgehärtet ist.

10. Gegenstand, umfassend die Zusammensetzung nach Anspruch 9.

11. Gegenstand nach Anspruch 10, ferner umfassend mindestens ein Substrat mit mindestens einer Oberfläche, die durch Säure abbaubar ist.

12. Verfahren, umfassend die Schritte:

(a) Bereitstellen einer Zusammensetzung umfassend:

(1) mindestens eine kationisch aushärtbare Art;

(2) mindestens einen Photoinitiator; und

(3) mindestens eine eingekapselte, polymergebundene Base;

(b) Bestrahlen zumindest eines Teils der Zusammensetzung zum Bewirken einer zumindest teilweisen Aushärtung des Teils; und

(c) Aussetzen zumindest des Teils der Zusammensetzung Bedingungen, die dazu ausreichend sind, die eingekapselte, polymergebundene Base für eine Reaktion chemisch verfügbar zu machen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen