

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 682 666 A5

(51) Int. Cl.⁵: C 07 F 9/40
C 08 F 2/46
C 08 K 5/5333
C 09 D 201/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3322/91

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

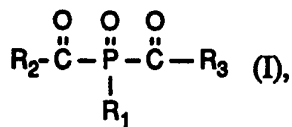
(22) Anmeldungsdatum: 14.11.1991

(24) Patent erteilt: 29.10.1993

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 29.10.1993(72) Erfinder:
Leppard, David G., Dr., Marly
Köhler, Manfred, Dr., Freiburg im Breisgau (DE)
Misev, Ljubomir, Dr., Allschwil

(54) Alkyl-Bisacylphosphinoxide.

(57) Verbindungen der Formel I



worin R₁ C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeutet, und R₂ und R₃ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen, mit der Massgabe, dass wenn R₂ und R₃ mit Chlor substituiertes Phenyl bedeuten, R₁ nicht Decyl ist, sind geeignet zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft Bisacylphosphinoxide und Zusammensetzungen, die diese Verbindungen als Photoinitiatoren enthalten.

5 Mono- und Bisacylphosphinoxide sind als Photoinitiatoren bekannt.

In der EP-A 184 095 sind Bisacylphosphinoxide beschrieben, die als Photohärtter für Dentalmassen verwendet werden.

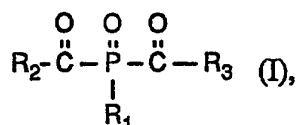
Der EP-A 262 629 ist die Verwendung von Bisacylphosphinoxiden in wässrig-alkalisch entwickelbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von Druckplatten und Reliefformen zu entnehmen.

10 Weitere Mono- und Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren sind in der EP-A 413 657 veröffentlicht.

Für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren besteht weiterhin ein Bedarf an wirksamen, gut herstellbaren Photoinitiatoren.

Es wurde gefunden, dass bestimmte Bisacylphosphinoxid-Verbindungen mit Alkylresten am Phosphor wirksame Photoinitiatoren sind. Gegenstand der Erfindung sind also Verbindungen der Formel I,

15



20

worin R₁ C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeutet, und R₂ und R₃ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen, mit der Massgabe, dass wenn R₂ und R₃ mit Halogen substituiertes Phenyl bedeuten, R₁ nicht Decyl ist.

25

R₁ als C₁-C₁₈-Alkyl kann linear oder verzweigt sein und bedeute beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2,4,4-Trimethylpent-1-yl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl oder Octadecyl.

30

R₂ und R₃ als ein- bis vierfach mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten beispielsweise Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Tetrachlorphenyl, Toly, Dimethylphenyl, Mesityl, Tetramethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, Triethylphenyl, Methyl-Ethylphenyl, Dimethylethylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Trimethoxyphenyl, Dimethoxymethylphenyl, Methoxymethylphenyl, Dimethylmethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Diethoxyphenyl, Diethoxymethylphenyl, Propyloxyphenyl, Butoxyphenyl, Dibutoxyphenyl, Butoxymethoxyphenyl, Ethoxymethoxyphenyl, Butoxyethoxyphenyl, bevorzugt Mesityl und Dimethoxyphenyl.

35

R₂ und R₃ sind ein- bis vierfach, vorzugsweise ein- bis dreifach, insbesondere zwei- oder dreifach mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Chlor.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₂ und R₃ gleich sind.

40

Interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, insbesondere C₁-C₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet und R₂ und R₃ mit Chlor, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl sind.

Wichtig sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁₂-C₁₈-Alkyl bedeutet und R₂ und R₃ für mit Halogen substituiertes Phenyl stehen.

45

Weiterhin interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ C₄-C₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet.

Andere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₂ und R₃ 2,6- oder 2,4,6-Position substituiertes Phenyl bedeuten.

50

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₂ und R₃ mit C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, oder/und C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, substituiertes Phenyl bedeuten.

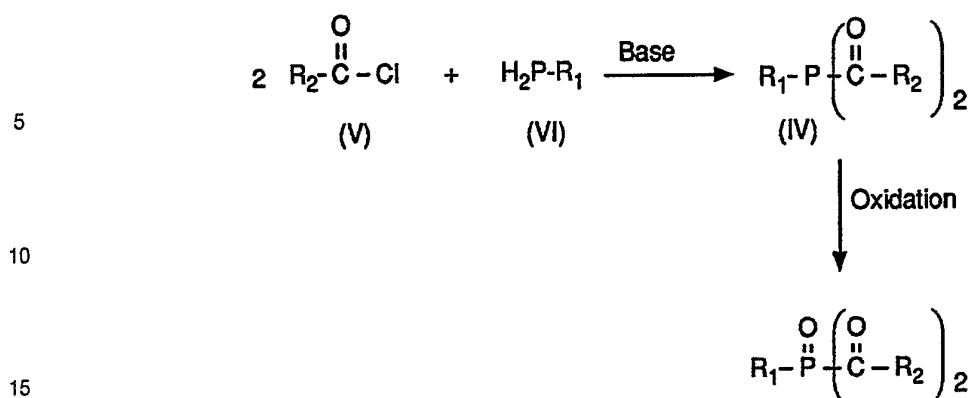
Andere interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₂ und R₃ mit C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können z.B. hergestellt werden durch doppelte Acylierung eines primären Phosphins VI mit mindestens 2 Äquivalenten eines Säurechlorides V in Gegenwart von mindestens 2 Äquivalenten einer Base und anschliessende Oxydation des erhaltenen Diacylphosphins IV zum Phosphinoxid nach dem Schema:

55

60

65



Die unsymmetrischen Verbindungen der Formel $\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{R}_1)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_3$ (I) erhält man, indem man

je ein Äquivalent eines Säurechlorids (V) und $\text{R}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ (Va) einsetzt.

Als Base eignen sich z.B. tertiäre Amine, Alkalimetalle, Lithiurndiisopropylamid, Alkalialkoholate oder Alkalihydride. Die erste Reaktionsstufe geschieht vorzugsweise in Lösung. Als Lösungsmittel sind vor allem Kohlenwasserstoffe geeignet, wie z.B. Alkane, Benzol, Toluol oder Xylol. Nach Abtrennen des gebildeten Basenchlorides kann das Phosphin (IV) durch Eindampfen isoliert werden oder man führt die zweite Reaktionsstufe ohne Isolierung von (IV) mit der Lösung des Rohproduktes durch. Als Oxidationsmittel für die zweite Stufe eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure oder Luft.

Die als Ausgangsmaterial benutzten primären Phosphine (VI) sind bekannte, zum Teil kommerziell erhältliche Verbindungen oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden (siehe dazu Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie XII/1, 60-63 (1963), G. Thieme-Verlag, Stuttgart). Auch die Herstellung der Säurechloride der Formel (V) bzw. (Va) erfolgt nach bekannten Methoden aus dem Stand der Technik.

Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Weitere Beispiele hierfür sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythritol-triacrylat oder -tetraacrylat, Pentaerythritoldivinylether, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Polyether, acrylierte Polyurethane oder acrylierte Polyester. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Häufig verwendet man Zweikomponenten-Gemische eines Prepolymeren mit einem mehrfach ungesättigten Monomeren oder Dreikomponentengemische, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass man ein Lösungsmittel verwendet muss.

Solche Zwei- und Dreikomponentensysteme auf der Basis eines Prepolymeren werden sowohl für Druckfarben als auch für Lacke, Photoresists oder andere photohärtbare Massen verwendet.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 2 308 830 beschrieben sind.

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyeoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon oder sterisch gehinderte Phenole. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, Phosphorverbindungen, quartäre Ammoniumverbindungen oder Hydroxylaminderivate verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation an die Oberfläche wandern. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon- oder Oxalanilid-Typ, zugesetzt werden. Noch besser ist der Zusatz von Lichtschutzmitteln, die UV-Licht nicht absorbieren, wie z.B. von sterisch gehinderten Aminen (HALS).

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.

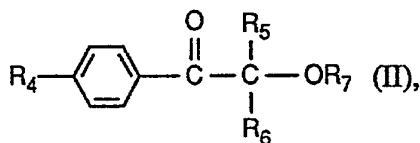
Weitere übliche Zusätze sind – je nach Verwendungszweck – Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei die Zusammensetzung ausserdem noch einen anderen Photoinitiator und/oder andere Additive enthalten kann.

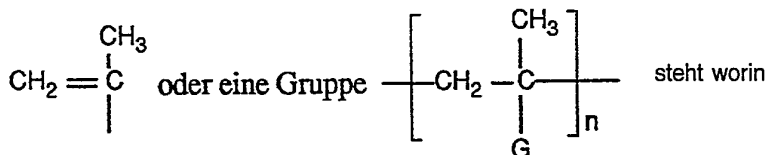
Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (b) zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

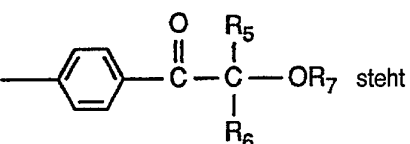
In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemässen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, Benzoinethern oder Benzilketalen.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren Verbindungen der Formel II



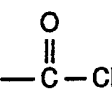
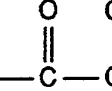
R₄ für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₈, eine Gruppe

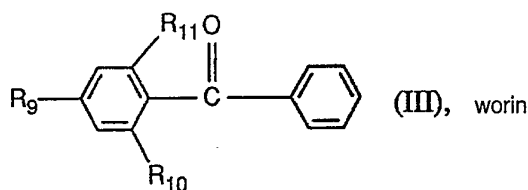


n einen Wert von 2 bis 10 hat und G für den Rest  steht

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten, oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden,

R₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt und

R₈ Wasserstoff,  oder  bedeutet, und/oder der Formel III



R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, oder Mischungen davon sind.

R₄ als C₁-C₁₈-Alkyl kann die gleichen Bedeutungen haben wie für R₁ beschrieben. Auch R₅ und R₆ als C₁-C₆-Alkyl und R₇ als C₁-C₄-Alkyl können die gleichen Bedeutungen haben wie für R₁ beschrieben, bis zur jeweiligen Anzahl der C-Atome.

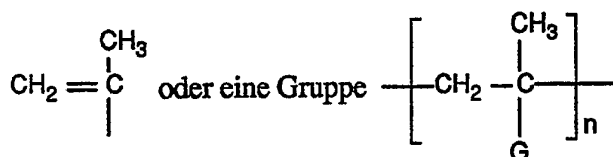
R₄ als C₁-C₁₈-Alkoxy bedeutet beispielsweise verzweigtes oder unverzweigtes Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sec-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy.

R₅ und R₆ als C₁-C₄-Alkoxy sind beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sec-Butyloxy oder tert-Butyloxy, bevorzugt Methoxy und Ethoxy.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in der Formel II R₅ und R₆ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden und R₇ für Wasserstoff steht.

Weitere bevorzugte Zusammensetzungen sind solche, worin der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit Verbindungen der Formeln II und/oder III 5 bis 95%, bevorzugt 30 bis 70%, beträgt.

Wichtig sind auch Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ n-Butyl, i-Butyl oder 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yl bedeutet, R₂ und R₃ gleich sind und 2,6-Dimethoxyphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, und in den Verbindungen der Formel II R₅ und R₆ gleich sind und für Methyl stehen und R₄ Wasserstoff, i-Propyl



Ebenfalls bevorzugt sind Zusammenstzungen, enthaltend Verbindungen der Formel I, in welchen R₁ n-Butyl, i-Butyl oder 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yl bedeutet, R₂ und R₃ gleich sind und 2,6-Dimethoxyphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, und ein Gemisch von Verbindungen der Formel III, in welchem Verbindungen der Formel III mit R₉ und R₁₀ gleich Wasserstoff und R₁₁ gleich Methyl zu 20% und Verbindungen der Formel III mit R₉, R₁₀ und R₁₁ gleich Methyl zu 80%, enthalten sind.

Interessant sind vor allen Dingen Zusammensetzungen wie oben beschrieben, welche Photoinitiator-mischungen der Formeln I, II und/oder III enthalten, und bei Raumtemperatur flüssig sind.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln II und III ist allgemein bekannt und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel II ist bei-

spielsweise in der EP-A 0161 463 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel III ist z.B. der EP-A 209 831 zu entnehmen.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Weisslack, z.B. für Holz, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als Anstrichstoff für Aussenanstriche, für photographische Reproduktionsverfahren, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösungsmitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als Ätz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für gedruckte elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US-Patent Nr. 4 575 330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Gemische auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z.B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien Kautschuk mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamiden, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschliessend mit einem geeigneten Lösungsmittel eluiert. Die Entwicklung kann sowohl in einem organischen Lösungsmittel, als auch in wässrig-alkalischem Medium erfolgen.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit kurzwelligem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (=Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

Die Polymerisation erfolgt nach den bekannten Methoden der Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit Licht, das reich an kurzwelliger Strahlung ist. Als Lichtquellen sind z.B. Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, superaktinische Leuchtstoffröhren, Metallhalogenid-Lampen oder Laser geeignet, deren Emissionsmaxima im Bereich zwischen 250 und 450 nm liegen. Im Falle einer Kombination mit Photosensibilisatoren können auch längerwelliges Licht oder Laserstrahlen bis 600 nm verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich zur Verwendung in einem Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren besitzen hohe Reaktivität und bei ihrer Verwendung werden Lackoberflächen mit guten Glanzwerten erhalten. Wegen der geringen Vergilbungsneigung sind die erfindungsgemässen Verbindungen besonders zur Anwendung in Weisslacken geeignet, ihr Vermögen dicke Schichten zu härten ermöglicht die Anwendung zur Herstellung von Druckplatten und Verbundwerkstoffen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozents beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. In den Beispielen und Tabellen steht die Abkürzung «ber.» für die berechneten Werte der Elementaranalysen, die Abkürzung «gef.» für die tatsächlich ermittelten Werte.

Beispiel 1: Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid

Zu einer Lösung aus 31,9 ml (0,225 mol) Diisopropylamin in 80 ml Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff bei 0°C 140,6 ml (0,225 mol; 1,6 M) Butyllithium innerhalb von 30 min getropft. Diese Lösung wird bei -30 °C innerhalb von 90 min zu einer Lösung aus 41,1 g (0,225 mol) 2,4,6-Trimethylben-

zoylchlorid und 12 ml (0,102 mol) Isobutylphosphin in 200 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h Rühren bei -30°C lässt man die gelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und wäscht einmal mit Wasser. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 200 ml Toluol gelöst und mit 11,6 g (0,102 mol) 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 2 h Rühren wird zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung nachgewaschen. Danach wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Kristallisation aus Hexan erhält man 27,8 g (68,5% der Theorie) der oben genannten Verbindung als gelbes Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei $85-86^{\circ}\text{C}$.

Elementaranalyse:

ber. % C 72,34 gef. % C 72,13

ber. % H 7,84 gef. % H 7,94

Beispiel 2: Herstellung von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid

Zu einer Lösung von 44,1 g (0,22 mol) 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 200 ml Toluol wird bei $100-110^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 60 min ein Gemisch aus 18 g (0,10 mol, 50%ig in Toluol) n-Butylphosphin und 30,7 ml (0,22 mol) Triethylamin getropft. Nach 6 h Rühren bei $100-110^{\circ}\text{C}$ lässt man die gebildete Suspension auf Raumtemperatur abkühlen, verdünnt mit Toluol und wäscht zuerst einmal mit Wasser, dann einmal mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung. Die organische Phase wird mit 11,3 g (0,10 mol) 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt und 2 h bei 40°C gerührt. Danach wird mit Wasser und gesättigter Natriumbicarbonatlösung nachgewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Kristallisation aus Essigester erhält man 30,2 g (69,6% der Theorie) der oben genannten Verbindung als gelbes Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei $151-152^{\circ}\text{C}$.

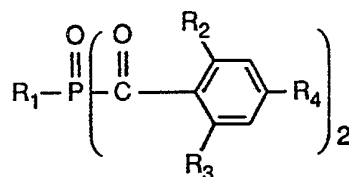
Elementaranalyse:

ber. % C 60,83 gef. % C 60,84

ber. % H 6,26 gef. % H 6,35

Beispiele 3–25:

Die Verbindungen der Beispiele 3–25 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 1 (= Methode A), bzw. der Verbindung des Beispiels 2 (= Methode B) hergestellt. Die Verbindungen und deren analytische Daten sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.



CH 682 666 A5

Tabelle 1:

	Bsp. R ₁ Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	Schmelz- punkt [°C]	Synthese- methode	Elementar- analyse [%]	ber. gef.
5	3 C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58	A	C 72,34 72,08	H 7,84 8,01
10	4 CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	115	A	C 72,34 72,23	H 7,84 7,93
	5 C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	160	A	C 72,34 72,21	H 7,84 8,06
15	6 Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	140	A	C 73,56 73,39	H 7,84 8,06
	7 C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Harz	A	C 73,98 73,83	H 8,65 8,89
20	8 CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Harz	A	C 73,98 73,97	H 8,65 8,98
	9 CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	OCH ₃	H	183	B	C 60,83 60,70	H 6,26 6,09
25	10 CH ₂ (CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	H	159	B	C 60,83 60,75	H 6,26 6,24
	11 C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	235	B	C 60,83 60,00	H 6,26 6,17
30	12 Cyclohexyl	OCH ₃	OCH ₃	H	165	B	C 62,60 62,40	H 6,35 6,39
	13 C ₈ H ₁₇	OCH ₃	OCH ₃	H	118	B	C 63,66 63,36	H 7,19 7,22
35	14 CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	117	B	C 63,06 63,60	H 7,19 7,04
	15 CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	Harz	B	C 63,66 62,47	H 7,19 7,33
40	16 CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	110	B	C 63,66 63,54	H 7,19 7,02
	17 CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	70	B	C 67,75 67,35	H 8,53 8,49
45	18 CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	54	A	C 71,33 71,32	H 7,35 7,54
	19 CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	161	B	C 62,33 62,23	H 6,76 6,76
50	20 CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	H	175	B	C 62,33 62,29	H 6,76 6,86
	21 CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	153	B	C 62,33 62,10	H 6,76 6,70

55

60

65

Tabelle 1: (Fortsetzung)

	Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Schmelzpunkt [°C]	Synthesemethode	Elementaranalyse [%]		ber. gef.
5	22	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	H	153	B	C 47,82 47,74	H 3,34 3,25	Cl 31,37 31,28
	23	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cl	Cl	H	136	B	C 47,82 47,41	H 3,34 3,53	Cl 31,37 30,62
10	24	Cyclohexyl	Cl	Cl	H	182	B	C 50,24 50,56	H 3,58 3,90	Cl 29,66 29,52
	25	C ₈ H ₁₇	Cl	Cl	H	100	B	C 51,99 51,87	H 4,56 4,63	Cl 27,90 27,89
15										

Beispiel 26:
Photoiniatorreaktivität in einem Weisslack

20 Die Photoinitiatoren werden in Konzentrationen von 0,5 und 1 Gew.-% in eine Weisslackformulierung bestehend aus:

	67,5 Teilen	®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
25	5,0 Teilen	Hexandioldiacrylat
	2,5 Teilen	Trimethylolpropantriacyrat und
	25,0 Teilen	Titandioxid (R-TC2) vom Rutil-Typ

30 eingearbeitet.

Die Proben werden mit einem 100 µm-Spaltrakel auf Spanplatten aufgetragen und mit einer 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Typ Hanovia) bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet. Die Anzahl der Durchläufe bis zur Erreichung der Wischfestigkeit wird bestimmt. Von den so gehärteten Weisslacksschichten wird die Pendelhärte nach König (DIN 53157) sofort nach der Härtung gemessen.
 35 Dann wird unter vier 40 W Lampen (Philips TL 03) nachbelichtet und nach 15 Minuten bzw. 16 Stunden die Pendelhärte erneut bestimmt. Der Yellowness Index nach ASTM D 1925-70 wird nach 16 Stunden gemessen.

Die Pendelhärte und die Wischfestigkeit sind ein Mass für die Reaktivität des getesteten Photoinitiators: Je geringer die Anzahl der Durchläufe zur Erreichung der Wischfestigkeit und je höher die Werte der Pendelhärtemessung, desto reaktiver ist der Photohärter. Ein Mass für die Vergilbung sind die Yellowness Index Werte: Je kleiner die Werte, desto geringer ist die Vergilbung der getesteten Formulierung.

Die Messergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

Verbindung aus Bsp.	Konzentration [Gew.-%]	Anzahl Durchläufe [10 m/min]	Pendelhärte			Yellowness Index	
			sofort	nach 15 min.	nach 16 h	nach	16 h
50	4	0,5	5	165	179	185	1,2
		1,0	3	164	182	197	1,2
7	0,5	6	164	169	178	1,1	
	1,0	4	178	184	199	1,2	
55	13	0,5	6	157	160	174	1,4
		1,0	4	158	172	186	1,6

Beispiel 27:
Photoiniatorreaktivität in einem Weisslack

Es wird ein Weisslack bereitet aus 75 Teilen einer Formulierung aus 99,5% Roskydal UV 502 A (BAYER, BRD), 0,5% Byk 300 (Byk-Mallinckrodt) und 25 Teilen Titandioxid. Die Photoinitiatoren werden in den angegebenen Konzentrationen durch Schütteln mit Kugeln (bei 2 Gew.-% Photoinitiator) oder

durch Rühren bei 50°C (bei 1,5 Gew.-% Photoinitiator) eingearbeitet. Dann wird die Formulierung mit einer 150 µm-Spalttrinkel auf Spanplatten aufgetragen und 1,5 min unter vier 40 W Lampen (Philips TL 03) vorbelichtet. Die weitere Härtung erfolgt in zwei Belichtungsvarianten: a) Die Proben werden bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min zweimal unter einer 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Typ Hanovia) belichtet. b) Die Proben werden mit einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min zweimal unter einer 20 W/cm Fusion D und einer 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Typ Hanovia), die hintereinander angeordnet sind, gehärtet.

Von den gehärteten Schichten wird die Pendelhärte nach König (Din 53157) sofort, nach 15 min und 16 h Nachbelichtung unter 40 W Lampen (Philips TL 03) gemessen. Je höher die Werte, desto besser gehärtet ist die Formulierung. Die Vergilbung (Yellowness Index; YI) der Schichten wird nach 16 h Nachbelichtung nach ASTM D1925-70 bestimmt. Je niedriger die Werte, desto geringer ist die Vergilbung der Schicht. Die Ergebnisse der Bestrahlungsvariante a) sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Die Resultate der Bestrahlungsvariante b) sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 3 (Bestrahlungsvariante a))

Verbindung aus Bsp.	Konzentration [Gew.-%]	Pendelhärte			Yellowness Index
		sofort	nach 15 min	nach 16 h	nach 16 h
4	1,5	108	130	179	1,0
	2,0	115	147	179	1,0
6	1,5	113	130	182	0,8
	2,0	120	154	188	1,0

Tabelle 4 (Bestrahlungsvariante b))

Verbindung aus Bsp.	Konzentration [Gew.-%]	Pendelhärte			Yellowness Index
		sofort	nach 15 min	nach 16 h	nach 16 h
4	1,5	150	153	179	1,1
	2,0	160	165	167	1,1
6	1,5	151	158	181	1,0
	2,0	165	170	176	1,1

Beispiel 28: Photoinitiatorreaktivität in einem Weisslack

Es wird eine photopolymerisierbare Zusammensetzung bereitet aus:

13,5 Teilen	®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
0,5 Teilen	Trimethylolpropan-trisacrylat (Degussa)
1,0 Teilen	1,6-Hexandiol-diacrylat (Röhm)
5,0 Teilen	Titandioxid (Rutil-Typ, ®R-TC 2 der Fa. Tioxide, Frankreich).

Zu dieser Zusammensetzung werden Mischungen des Photoinitiators aus Beispiel 14 (A) mit 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan (B) in den aus der Tabelle 5 ersichtlichen Mengen gemischt. Die Formulierung wird in einer Schichtdicke von 100 µm auf Aluminiumbleche aufgetragen und die so erhaltenen Proben mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (80 W/cm, Typ: Hanovia) bestrahlt. Dabei werden die Proben so oft auf einem Band, welches mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min läuft, unter der Lampe hergeführt bis eine wischfeste Lackschicht entstanden ist. Je geringer die Anzahl der Durchläufe (n), desto besser ist die Wirkung der getesteten Photoinitiatoren bzw. Photoinitiatormischungen. Die Vergilbung der Proben wird als Yellowness Index nach ASTM D 1925-70 bestimmt. Je kleiner der Wert, desto geringer ist die Vergilbung der Probe. Die Vergilbung wird sofort nach der Härtung, nach einer zusätzlichen Belichtung von 15 min und nach einer zusätzlichen Härtung von 16 h unter 4 Lampen des Typs TL 40/03 (40 W; Philips) gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

	Verbindung	Konzentration [Gew.-%]	Anzahl Durchläufe [10 min/min]	Yellowness Index		
				sofort	nach 15 min	nach 16 h
5	A	0,5	8	1,0	1,0	-0,7
	A	1,0	5	1,9	2,3	-0,5
10	A	1,5	4	3,3	4,2	-0,1
	A	2,0	3	4,1	5,9	-0,2
	A	0,5	4	0,8	1,0	-1,2
15	B	0,5				
	A	0,75	3	1,6	1,7	-0,6
	B	0,75				
20	A	1,0	2	1,8	3,1	-0,8
	B	1,0				
	A	0,65	4	1,3	1,6	-0,9
	B	0,35				
25	A	1,0	3	1,1	0,8	-1,4
	B	0,5				
	A	1,3	2	2,9	4,2	-0,2
30	B	0,7				
	A	0,35	4	0,8	0,7	-0,8
	B	0,65				
35	A	0,5	4	0,7	0,8	-1,2
	B	1,0				
	A	0,7	2	1,9	2,2	-0,6
	B	1,3				

Beispiel 29:Herstellung einer flexographischen Druckplatte

a) 1,13 Teile ®Irganox 565 (Antioxidans; Ciba-Geigy, Schweiz), 0,03 Teile ®Ceres Black (Pigment, Sudan Black Nr. 86015; Fluka, Schweiz) und 0,6% des zu prüfenden Photoinitiators werden bei max. 50°C unter 30 minütigem Rühren in 41,54 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) gelöst. 332,30 Teile ®Cariflex TR 1107 (Blockpolymerisat aus Polyisopren und Polystyrol; Shell Chemie, Niederlande) werden mit 2 g Überschuss 10 min bei 140°C auf dem Kalandr zu einem Fell geschmolzen. Bei 110°C wird mit dem Zutropfen der zuvor angesetzten HDDA-Lösung begonnen. Das Zutropfen dauert ca. 15 min. Danach wird die Gesamtformulierung noch weitere 15 min bei 100°C auf dem Kalandr homogenisiert. Nach der Entnahme aus dem Kalandr wird das grobe Fell zwischen zwei Teflonfolien gelegt und in einer wassergekühlten Presse bei einem Druck von 100 kp/cm² abgekühlt. 70 g des Fells werden in einem 2 mm dicken Pressrahmen zwischen zwei 76 µm Polyesterfolien eingeschlossen und zu 2 mm dicken Platten verpresst, indem der «Sandwich» zunächst eine Minute ohne Anwendung von Druck zwischen den Flächen einer zweiten auf 90°C vorgeheizten Presse aufgeheizt und darauf 10 min bei einem Pressdruck von 200 kp/cm² verpresst wird. Danach wird der «Sandwich» in der ersten auf 15°C wassergekühlten Presse 10 min bei einem Pressdruck von 200 kp/cm² gekühlt und anschliessend aus dem Pressrahmen herausgeschnitten.

b) Nun wird zur Ermittlung der optimalen Belichtungszeit für die Sockelbildung von der beidseitig mit Polyesterfolie belegten Platte ein Streifen von 4 x 24 cm abgeschnitten. Dieser Streifen wird durch Verschieben einer Maske zwischen 9 Belichtungsschritten von je 20 s stufenweise in einem BASF Nyloprint Belichter mit 20 W Nyloprint 2051 Röhren belichtet. Dabei entsteht auf dem Streifen ein Härtungsmuster aus zehn Abschnitten, dem die Belichtungszeiten 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 und 180 s entsprechen. Die Platte wird umgedreht und ein 1,5 cm breiter Mittelstreifen in der Längsrichtung

abgedeckt. Der ganze Aufbau wird mit einer dünnen UV-transparenten Folie überdeckt, mit Vakuum an den Belichtungstisch angesaugt und 6 min lang belichtet. Die belichtete Platte wird entwickelt, indem die ungenügend vernetzten Bereiche im BASF Nyloprint Rundwascher bei 20°C mit einer Waschlösung aus einer 4:1 Mischung aus Tetrachlorethylen und n-Butanol ausgewaschen werden. 5 Minuten nach der einstündigen Trocknung bei 80°C im Umluftofen wird die Platte zur Fixierung in eine 0,4%ige Bromlösung getaucht und zur Neutralisierung 10 s lang in eine wässrige Lösung von 1,15% Natriumthiosulfat/Natriumcarbonat getaucht. Anschliessend wird 30 s mit deionisiertem Wasser gespült. Ausgewertet wird der Mittelstreifen der so behandelten Platte. Es wird die Belichtungszeit ermittelt, welche zur Ausbildung eines 1400 µm Sockels führt (= Rückseitenbelichtungszeit).

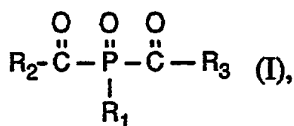
c) Ein Stück eines wie unter a) hergestellten Platten-Sandwiches wird ganzflächig mit der unter b) ermittelten Belichtungszeit zur Bildung eines Plattensockels belichtet. Danach wird die Platte umgedreht, die Polyesterfolie entfernt und ein Testnegativ mit 4 Feldern aufgebracht. Die Belichtung der 4 Testfelder des Testnegativs erfolgt stufenweise unter Verwendung einer Schiebemaske. Das erste Feld wird 6 min belichtet, die Belichtungszeit der Felder 2–4 wird jeweils um eine Minute erhöht. Entwicklung und Fixierung der Platte erfolgt wie oben beschrieben. Danach wird die Platte auf beiden Seiten noch 6 min ganzflächig belichtet. Ermittelt wird die Belichtungszeit zur Erreichung eines Tonwerts von 2% (= Vorderseitenbelichtungszeit). Die Ergebnisse sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6

Verbindung aus Bsp.	Rückseitenbelichtungszeit [s]	Vorderseitenbelichtungszeit bis Tonwert = 2% [min]
1	80	7
8	80	8

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin R₁ C₁–C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeutet, und R₂ und R₃ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C₁–C₄-Alkyl und/oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl stehen, mit der Massgabe, dass wenn R₂ und R₃ mit Halogen substituiertes Phenyl bedeuten, R₁ nicht Decyl ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₂ und R₃ gleich sind.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R₁ C₁–C₁₂-Alkyl, insbesondere C₁–C₈-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet und R₂ und R₃ mit Chlor, C₁–C₄-Alkyl und/oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl sind.

4. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R₁ Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₁–C₈-Alkyl oder C₁₂–C₁₈-Alkyl bedeutet und R₂ und R₃ für mit Halogen substituiertes Phenyl stehen.

5. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R₂ und R₃ in 2,6- oder 2,4,6-Position substituiertes Phenyl bedeuten.

6. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R₂ und R₃ mit C₁–C₄-Alkoxy oder/und C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

7. Zusammensetzung enthaltend

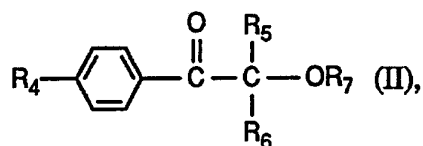
(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert.

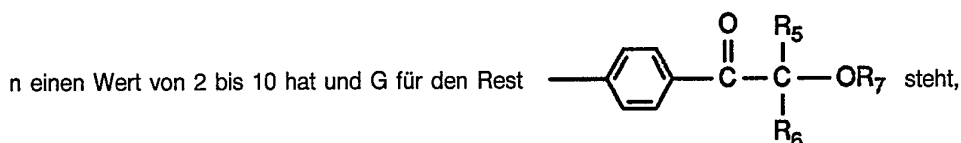
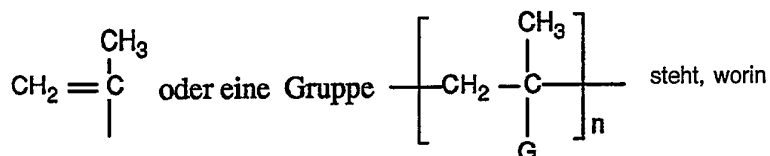
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, die neben der Komponente (b) noch andere Photoinitiatoren und/oder Additive enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, enthaltend 0,05–15, insbesondere 0,2–5 Gew.-% der Komponente (b), bezogen auf die Zusammensetzung.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren Verbindungen der Formel II

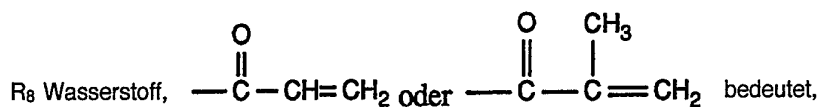


R_4 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_8$, eine Gruppe

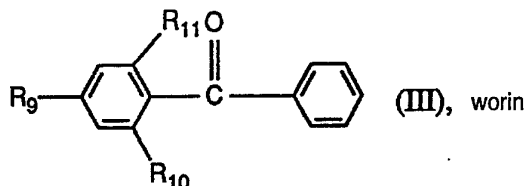


R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkyl, Phenyl oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy bedeuten, oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden,

R_7 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl darstellt und



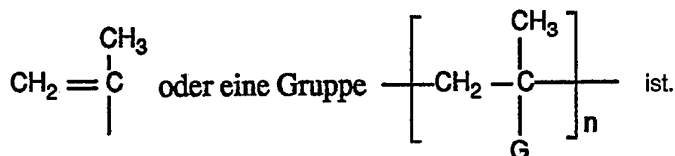
und/oder der Formel III



R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, oder Mischungen davon sind.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit Verbindungen der Formeln II und/oder III 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, beträgt.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 n-Butyl, i-Butyl oder 2,4,4-Trimethylpent-1-yl bedeutet, R_2 und R_3 gleich sind und 2,6-Dimethoxyphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, und in den Verbindungen der Formel II R_5 und R_6 gleich sind und für Methyl stehen und R_4 Wasserstoff, i-Propyl



13. Zusammensetzung nach Anspruch 10 enthaltend Verbindungen der Formel I, in welchen R_1 n-Butyl, i-Butyl oder 2,4,4-Trimethylpent-1-yl bedeutet, R_2 und R_3 gleich sind und 2,6-Dimethoxyphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl bedeuten, und ein Gemisch von Verbindungen der Formel III, in welchem Verbindungen der Formel III mit R_9 und R_{10} gleich Wasserstoff und R_{11} gleich Methyl zu 20 Gew.-% und Verbindungen der Formel III mit R_9 , R_{10} und R_{11} gleich Methyl zu 80 Gew.-%, enthalten sind.

14. Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

15. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7–13 zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weisslacken für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken.

16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7–13 zur Herstellung von Druckplatten.

5 17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7–13 zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen.

18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7–3 als Überzug für optische Fasern.

10 19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7–13 zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung oder Stereolithographie.

20. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7–13 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65