



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 209/48
C 08 F 2/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

644 362

⑮① Gesuchsnummer: 3518/80

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑮② Anmeldungsdatum: 06.05.1980

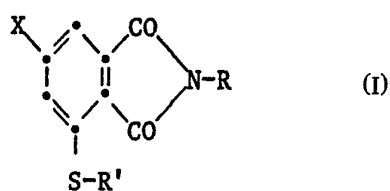
⑮④ Patent erteilt: 31.07.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1984

⑦② Erfinder:
Dr. Walter Fischer, Reinach BL
Dr. Vratislav Kvita, Reinach BL
Dr. Hans Zweifel, Basel

⑤④ **3,5-Disubstituierte Phthalsäureimide.**

⑤⑦ Es werden Verbindungen der Formel I

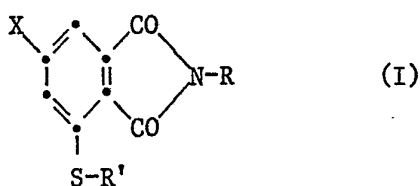


beschrieben, worin

R Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₂₋₅-Alkenyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₅₋₁₂-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl oder Toluyll,
X -NO₂, -OR', -SR' oder -SO₂R' und
R' C₁₋₂₀-Alkyl, C₃₋₅-Alkenyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₂₋₄-Mono-
hydroxyalkyl, C₁₋₁₂-Halogenalkyl, Benzyl, C₅₋₁₂-Cyclo-
alkyl, Phenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Alkyl- oder
Alkoxyphenyl mit je 1-4 C-Atomen im Alkyl oder Alkoxy
oder Acetylaminophenyl, bedeuten. Die Verbindungen
(I) eignen sich als Sensibilisatoren für die Vernetzung von
lichtvernetzbaaren Polymeren oder als Initiatoren für die
Photopolymerisation äthylenisch ungesättigter Verbin-
dungen oder für die photochemische Vernetzung von
Polyolefinen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel I



worin

R Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₂₋₅-Alkenyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₅₋₁₂-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl oder Toluyl,

X -NO₂, -OR', -SR' oder -SO₂R' und

R' C₁₋₂₀-Alkyl, C₃₋₅-Alkenyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₂₋₄-Monohydroxyalkyl, C₁₋₁₂-Halogenalkyl, Benzyl, C₅₋₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Alkyl- oder Alkoxyphenyl mit je 1-4 C-Atomen in den Alkyl- bzw. Alkoxyteilen oder Acetylaminophenyl bedeuten.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, Phenyl oder p-Toluyl, X -NO₂, -OAlkyl mit 1-4 C-Atomen, -SO₂-Phenyl oder SR' und R' C₁₋₁₀-Alkyl, C₁₋₁₀-Halogenalkyl, Phenyl, p-Methoxyphenyl, p-Toluyl oder 3,4-Dichlorphenyl bedeuten.

3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, X -NO₂, SO₂-Phenyl oder -SR' und R' C₁₋₁₀-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

4. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R Wasserstoff oder Methyl, X -NO₂ oder -SR' und R' C₁₋₁₀-n-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid mit einer Verbindung der Formeln IIIa

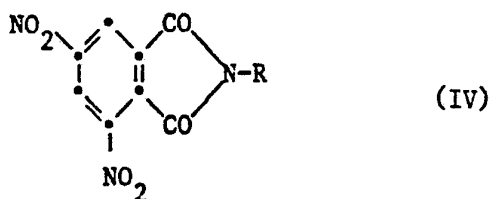


oder 3,5-Dinitrophthalsäure mit einer Verbindung der Formel IIIb



worin

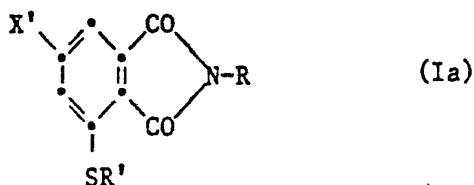
Y Wasserstoff, -COH oder -CO-NH-R und Y' -COH oder -CO-NH-R darstellen und R die unter Formel I angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel IV



umsetzt, die Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel Va



einem Salz einer Verbindung der Formel Va oder Gemischen davon zu einer Verbindung der Formel Ia



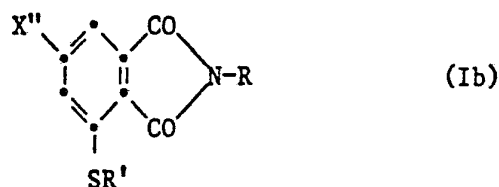
umsetzt, worin

X' -NO₂ oder -SR' bedeutet und R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel Ia, nach Anspruch 5 herstellt, worin X' -NO₂ darstellt und anschließend mit einem Salz einer Verbindung der Formel Vb oder Vc



zu einer Verbindung der Formel Ib



umsetzt, wobei R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und X'' -OR' oder -SO₂R' darstellt.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, als Sensibilisatoren für die Vernetzung von lichtvernetzbaaren Polymeren.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, zusammen mit Amin als Initiatoren für die Photopolymerisation äthylenisch ungesättigter Verbindungen oder für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen.

35

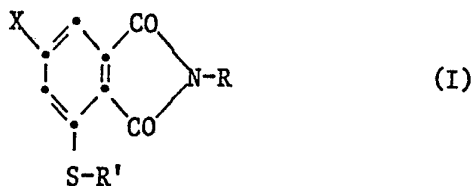
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3,5-disubstituierte Phthalsäureimide, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der neuen 3,5-disubstituierten Phthalsäureimide als Sensibilisatoren für die Vernetzung von lichtvernetzbaaren Polymeren oder als Initiatoren, im Gemisch mit Aminen, für die Photopolymerisation äthylenisch ungesättigter Verbindungen oder für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen.

Gegebenenfalls halogenierte, besonders chlorierte, Thioxanthone gehören zu den bekanntesten und wirksamsten Sensibilisatoren für photoinduzierte Vernetzungsreaktionen. Voraussetzung für eine erfolgreiche derartige Anwendung ist eine gute Verträglichkeit des Sensibilisators im Polymeren, d.h. der Sensibilisator muss bis zu erhöhten Konzentrationen mit dem Polymeren mischbar sein. Ferner müssen die Sensibilisatoren in den bei der Verarbeitung der Polymeren zur Anwendung gelangenden Lösungsmitteln gut löslich sein. Die vorerwähnten Thioxanthone genügen diesen Anforderungen nicht in jeder Hinsicht; insbesondere entmischen sie sich leicht im Polymeren, wodurch dessen Sensibilisatorwirkung stark beeinträchtigt wird.

Es ist auch bekannt, dass man die Photopolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen durch aromatische Ketone vom Typ des Benzophenons, des Anthrachinons, Xanthons und Thioxanths initiieren kann. Es ist weiterhin aus der US-Patentschrift 3 759 807 bekannt, dass die Initiatorwirkung solcher aromatischer Ketone durch den Zusatz von organischen Aminen beschleunigt werden kann. Da diese Amine allein meist keine Initiatorwirkung besitzen, wirken sie in Kombination mit aromatischen Ketonen als Aktivatoren oder Beschleuniger. Technisch ist dies von grosser Wichtigkeit, da die Produktionsgeschwindigkeit von

photochemisch gehärteten Überzügen oder Druckfarben in erster Linie von der Polymerisationsgeschwindigkeit der ungesättigten Verbindung abhängt.

Es wurden nun neue Phthalsäureimide der Formel I



gefunden, worin

R Wasserstoff, C₁₋₂₀-Alkyl, C₂₋₅-Alkenyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₅₋₁₂-Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl oder Toluyl,

X -NO₂, -OR', -SR' oder -SO₂R' und

R' C₁₋₂₀-Alkyl, C₃₋₅-Alkenyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₂₋₄-Monohydroxyalkyl, C₁₋₁₂-Halogenalkyl, Benzyl, C₅₋₁₂-Cycloalkyl, Phenyl, Halogenphenyl, Nitrophenyl, Alkyl- oder Alkoxyphenyl mit je 1-4 C-Atomen in den Alkyl- bzw. Alkoxyteilen oder Acetylaminophenyl bedeuten.

Die Phthalimide der Formel I eignen sich ausgezeichnet zur Verwendung als Sensibilisatoren für die Vernetzung von lichtvernetzbaaren Polymeren. Sie zeichnen sich insbesondere durch eine gute Verträglichkeit mit dem Polymeren, eine gute Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln und eine hohe Photoempfindlichkeit aus. Überdies kann die UV-Absorption so beeinflusst werden, dass die erfindungsgemässen Phthalimide auch bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht (bis ca. 450 nm) eine sensibilisierende Wirkung ausüben und so die Vernetzung der photoempfindlichen Polymeren bewirken. Photosensibilisierende Phthalimide mit Donoren in 3-Stellung waren bisher nicht bekannt.

Die erfindungsgemässen Phthalimide eignen sich ferner, im Gemisch mit organischen Aminen, als Initiatoren für die Photopolymerisation äthylenisch ungesättigter Verbindungen oder für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen.

Definitionsgemässe Alkyl-, Monohydroxyalkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen R oder R' können geradkettig oder verzweigt sein. Halogenalkylgruppen R' können durch ein oder mehrere Halogenatome, wie Chlor oder Brom und insbesondere Fluor, substituiert sein. Als Beispiele definitionsgemässer Alkyl-, Monohydroxyalkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen R bzw. R' seien erwähnt = Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, sek- und tert.-Butyl, n-Pentyl, 2- oder 3-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und Eicosyl; 2-Hydroxy-äthyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 3- und 4-Hydroxybutyl; Trifluormethyl, 2-Chloräthyl, 2-Bromäthyl, 2,2,2-Trifluor-äthyl, -CH₂CH₂C₄F₉, -CH₂CH₂C₆F₁₃, -CH₂CH₂C₈F₁₇; Vinyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 4-Pentenyl; 2-Propinyl, 3-Butinyl und 4-Pentinyl.

Alkylgruppen R sind bevorzugt geradkettig und weisen insbesondere 1-10 und vor allem 1-6 C-Atome auf. Ganz besonders bevorzugt ist Methyl. Bevorzugte Alkenyl- und Alkynylgruppen R bzw. R' sind: Vinyl (R), Allyl, Methallyl, 2-Butenyl und Propinyl. Alkylgruppen R' weisen vorzugsweise 1-10 C-Atome auf. Besonders bevorzugt sind geradkettige Alkylgruppen R' mit 1-10 und vor allem 1-4 C-Atomen.

Halogenalkylgruppen R' sind vorzugsweise ebenfalls geradkettig und weisen insbesondere 1-10 C-Atome auf. Besonders bevorzugt sind Trifluormethyl, -CH₂CF₃ und CH₂CH₂C_nF_{2n+1} mit n = 4, 6 oder 8.

Beispiele von Cycloalkylgruppen R bzw. R' sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl. Bevor-

zugt ist Cyclohexyl. Als Toluylgruppe R kommen vor allem p-Toluyl in Betracht.

Halogenphenyl-, Nitrophenyl-, Alkylphenyl- und Alkoxyphenylgruppen R' können ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugt sind Phenylgruppen mit einem oder zwei der genannten Substituenten. Als Halogenatome kommen z. B. Fluor, Brom und insbesondere Chlor in Betracht. Beispiele derartiger Gruppen sind: 3-Chlor- oder 3-Bromphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 3,4-Dibromphenyl, 4-Chlor-, 4-Brom- oder 4-Fluorphenyl; 3- oder 4-Nitrophenyl, 3,5-Dinitrophenyl; o-, m- und p-Toluyl, 3,4-Dimethylphenyl, 4-Äthylphenyl, 4-n-Butylphenyl; 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 3- und 4-Äthoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 3,4-Diäthoxyphenyl, 4-n-Propoxyphenyl, 4-Isopropoxyphenyl und 4-n-Butoxyphenyl. Bevorzugte Halogenphenyl-, Alkylphenyl- und Alkoxyphenylgruppen R' sind 3,4-Dichlorphenyl, p-Toluyl und 4-Methoxyphenyl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl, Phenyl oder p-Toluyl, X -NO₂, -OAlkyl mit 1-4 C-Atomen, besonders Methoxy, -SO₂-Phenyl oder -SR' und R' C₁₋₁₀-Alkyl, C₁₋₁₀-Halogenalkyl, Phenyl, p-Methoxyphenyl, p-Toluyl oder 3,4-Dichlorphenyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel I sind vor allem diejenigen bevorzugt, worin R Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl, X -NO₂-SO₂-Phenyl oder -SR' und R' C₁₋₁₀-Alkyl oder Phenyl bedeuten und ganz besonders solche, worin R Wasserstoff oder Methyl, X -NO₂ oder -SR' und R' C₁₋₁₀-n-Alkyl oder Phenyl darstellen.

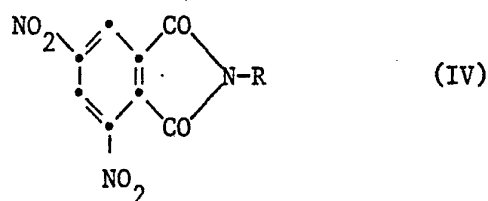
Die Verbindungen der Formel I können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, z. B. dadurch, dass man entweder 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid mit einer Verbindung der Formel IIIa



oder 3,5-Dinitrophthalsäure mit einer Verbindung der Formel IIIb



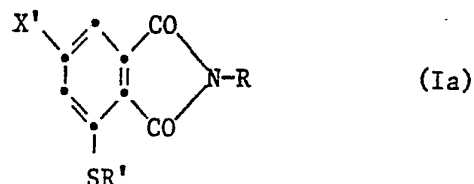
worin Y Wasserstoff, -COH oder -CO-NH-R und Y' -COH oder -CO-NH-R darstellen und R die unter Formel I angegebene Bedeutung hat, zu einer Verbindung der Formel IV



umsetzt, die Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel Va



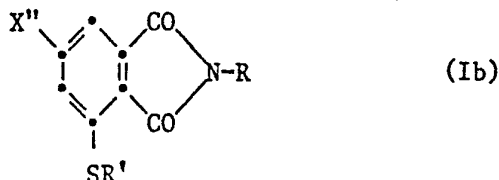
einem Salz einer Verbindung der Formel Va oder Gemischen davon zu einer Verbindung der Formel Ia



umsetzt, worin $X' -NO_2$ oder $-SR'$ bedeutet und R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, Verbindungen der Formel Ia, worin $X' -NO_2$ darstellt, gegebenenfalls anschliessend mit einem Salz einer Verbindung der Formel Vb oder Vc



zu einer Verbindung der Formel Ib



umsetzt, wobei R und R' die oben angegebene Bedeutung haben und $X'' -OR'$ oder $-SO_2R'$ darstellt.

Die Ausgangsverbindungen (3,5-Dinitrophthalsäure, 3,5-Dinitrophthalimid, 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid, Verbindungen der Formeln IIIa, IIIb, Va und Salze von Verbindungen der Formeln Va, Vb und Vc) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die obigen Umsetzungen können auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden. Die Umsetzung des 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrids bzw. der 3,5-Dinitrophthalsäure mit den Verbindungen der Formel IIIa oder IIIb kann mit oder ohne Zusatz eines geeigneten inerten organischen Lösungsmittels, wie N,N-Dimethylformamid oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol oder Xylole, vorgenommen werden. Wird die Umsetzung in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt, so arbeitet man im allgemeinen bei Rückflusstemperatur. Für das Arbeiten in der Schmelze (ohne Zusatz von Lösungsmittel) liegen die Reaktionstemperaturen bevorzugt zwischen etwa 160 und 220 °C. Bei der genannten Umsetzung können intermediär die entsprechenden Amidsäuren gebildet werden, die im allgemeinen durch blosses Erhitzen in die Imide übergehen. Als Verbindungen der Formel IIIa bzw. IIIb, worin Y bzw. Y' $-CO-NH-R$ bedeutet, wird N,N-Dimethylharnstoff bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Umsetzung von 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid mit einer Verbindung der Formel IIIa, worin Y $-COH$ und vor allem Wasserstoff bedeutet.

Die Umsetzung der 3,5-Dinitrophthalimide der Formel IV mit den Mercaptanen der Formel Va bzw. deren Salzen sowie die allfällige weitere Umsetzung von Verbindungen der Formel Ia mit $X' = -NO_2$ mit Salzen von Verbindungen der Formel Vb oder Vc wird mit Vorteil in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0 und Rückflusstemperatur, bevorzugt zwischen etwa 20 und 50 °C für Mercaptane der Formel Va oder deren Salze und Salze von Verbindungen der Formel Vb, und etwa 50–150 °C für die Umsetzung mit Salzen der Formel Vc durchgeführt. Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind z. B. gegebenenfalls chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform; aliphatische oder cyclische Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran und Dioxan; Alkylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 2–8 C-Atomen, wie Essigsäuremethyl-, -äthyl- und -n-butylester, Buttersäureäthyl- und -n-butylester; N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1–3 C-Atomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid; Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Diäthylsulfoxid; Alkylnitrile mit 2–5 C-Atomen, wie Acetonitril und Propionitril; Phosphorsäureamide, wie

Hexamethylphosphorsäuretriämid; cyclische Amide, wie N-Methylpyrrolidon.

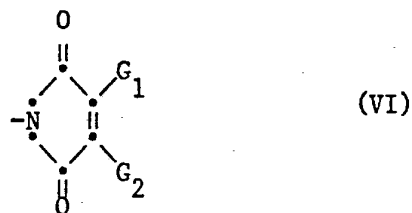
Als Salze von Verbindungen der Formeln Va, Vb und Vc kommen sowohl Salze mit organischen als auch anorganischen Basen in Betracht. Bevorzugt sind Alkalimetall- und quaternäre Ammoniumsalze, wie die Na-, K-, Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Benzyltrimethyl- und Benzyltriäthylammoniumsalze. Die genannten Salze können als solche eingesetzt oder auf an sich bekannte Weise in situ gebildet werden. Im letzteren Fall verwendet man als Basen mit Vorteil Alkalimetallacetate oder -carbonate. Die Verbindungen der Formel Va werden bevorzugt in Form von Salzen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Natrium- und Kaliumphenolate, -alkoholate oder -sulfinate.

Die obigen Umsetzungen können auch ohne Zwischenisolierung der Verbindungen der Formeln IV oder Ia und Ib durchgeführt werden. Die Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin $X -SR'$ bedeutet, wird im allgemeinen zweistufig vorgenommen, indem man zuerst die $-SR'$ -Gruppe in 3-Stellung und anschliessend eine gleiche oder davon verschiedene Gruppe $-SR'$ in 5-Stellung einführt.

Die Verbindungen der Formel I können als Sensibilisatoren für die Vernetzung von lichtvernetzbaaren Polymeren der verschiedensten Art eingesetzt werden.

Derartige Polymere werden z. B. zur Herstellung von Druckplatten für das Offsetdruckverfahren, zur Herstellung von Photooffset-Lacken, für die unkonventionelle Photographie, z. B. zur Herstellung von photographischen Bildern mittels Photopolymerisation oder Photovernetzung verwendet. Solche Polymere finden insbesondere Anwendung als sogenannte Photoresists zur Herstellung von gedruckten Schaltungen nach an sich bekannten Methoden. Dabei wird die mit der lichtempfindlichen Schicht versehene Seite der Leiterplatte durch ein das Leiterbild aufweisendes Dianegativ belichtet und dann entwickelt, worauf man die unbelichteten Stellen der Schicht durch Entwicklungsflüssigkeit herausholt.

Als Polymere können an sich beliebige Materialien verwendet werden, deren Lichtempfindlichkeit (Empfindlichkeit gegenüber aktinischen Strahlen) sich durch den Einsatz der erfindungsgemässen Sensibilisatoren erhöhen lässt. Ganz besonders eignen sich die Verbindungen der Formel I als Sensibilisatoren für Polymere der in der deutschen Offenlegungsschrift 2 626 769 beschriebenen Art, d. h. Polymere, die als lichtempfindliche Gruppen solche der Formel VI



aufweisen, worin G_1 und G_2 unabhängig voneinander Alkyl mit 1–4 C-Atomen, besonders Methyl, oder G_1 und G_2 zusammen die Ergänzung zu einem fünf- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I können auf an sich bekannte Weise in die lichtvernetzbaaren Polymeren eingearbeitet werden. Der Gehalt an Sensibilisator im Polymeren kann je nach Anwendungszweck und Anzahl der im Polymeren vorhandenen lichtvernetzbaaren Gruppen stark variieren, liegt jedoch im allgemeinen zwischen etwa 0,1 und 20%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren.

Schliesslich finden die Verbindungen der Formel I auch Anwendung als Photoinitiatoren. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der genannten Verbindungen zu-

sammen mit Aminen als Initiatoren für die Photopolymerisation äthylenisch ungesättigter Verbindungen oder für die photochemische Vernetzung von Polyolefinen.

Die verwendeten organischen Amine können aliphatische, aromatische, araliphatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Amine sein. Sie können primäre, sekundäre oder tertiäre Amine sein. Beispiele hierfür sind: Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Cyclohexylamin, Benzyl-dimethylamin, Dicyclohexylamin, Triäthylamin, Phenyl-diäthanolamin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, p-Dimethylaminobenzoessäureäthylester oder Michlers Keton (4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon).

Bevorzugt sind Gemische aus

A) einer Verbindung der Formel I, worin R, X und R' die im Vorangehenden angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben, und

B) einem aliphatischen tertiären Amin, einem p-Dimethylaminobenzoessäurealkylester oder Michlers Keton.

Beispiele für aliphatische tertiäre Amine sind Trimethylamin, Triäthylamin, Tri-isopropylamin, Tributylamin, Dodecyldimethylamin, Octyl-dimethylamin, Triäthanolamin, Tris(hydroxypropyl)amin, N-Methyldiäthanolamin oder N-Butyl-diäthanolamin. Besonders bevorzugt sind Gemische aus

A) einer Verbindung der Formel I, worin R, X und R' die im Vorangehenden angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben, und

B) Triäthanolamin oder einem C₁₋₄-Alkyldiäthanolamin.

Die genannten bevorzugten Gemische enthalten die Verbindungen der Formel I und die organischen Amine bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4.

Photopolymerisierbare Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Monomere wie Ester von Acryl- oder Methacrylsäure, z. B. Methyl-, Äthyl-, n- oder tert.-Butyl-, Isooctyl- oder Hydroxyäthylacrylat, Methyl- oder Äthylmethacrylat, Äthylen-diacylat, Butandiol-diacylat, Hexandiol-diacylat, Neopentyl-diacylat, Trimethylolpropan-trisacrylat, Pentaerythrit-tetraacrylat oder Pentaerythrittrisacrylat; Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)-acrylamide; Vinylester wie z. B. Vinylacetat, -propionat, -acrylat oder -succinat; sonstige Vinylverbindungen, wie Vinyläther, Vinylketone, Vinylsulfone, Styrol, Alkylstyrole, Halogenstyrole, Divinylbenzol, N,N'-Divinylharnstoff, Vinyl-naphthalin, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid; Allylverbindungen, wie Diallylphthalat, Diallylmalat, Triallylisocyanurat, Triallylphosphat oder Äthylenglycoldiallyläther und die Mischungen von solchen ungesättigten Monomeren.

Besonders geeignet sind solche Gemische für die Photopolymerisation von Acrylsäureestern und deren Gemischen.

Weitere Beispiele sind ungesättigte Acrylharze. Hierzu zählen beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyepoxiden (Epoxidharzen) mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Umsetzungsprodukte von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkylacrylaten sowie die Umsetzungsprodukte von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyäthern mit Acryl- oder Methacrylsäure. Diese ungesättigten Acrylharze werden meist im Gemisch mit einem oder mehreren Acrylaten eines Mono-, Di- oder Polyalkohols, wie z. B. Äthyl-, Butyl-, Benzyl-, 2-Äthylhexyl- oder 2-Hydroxypropylacrylat, Äthylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Butandiol-diacylat, Hexandiol-diacylat, Trimethylolpropan-trisacrylat oder Pentaerythrit-tetraacrylat, verwendet.

Die Verbindungen der Formel I können auch photopolymerisierbaren Systemen zugesetzt werden. Solche Systeme bestehen aus a) mindestens einer äthylenisch ungesättigten Verbindung, b) einem definitionsgemässen Gemisch aus A)

und B) und gegebenenfalls c) sonstigen Zusatzstoffen, wie Inhibitoren, Stabilisatoren, UV-Absorbern, Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen, Thixotropiemitteln und Verlaufshilfsmitteln, z. B. Silikonöl.

Als Inhibitoren, welche vor allem während der Herstellung der Systeme durch Mischen der Komponenten vor einer vorzeitigen Polymerisation schützen sollen, werden beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenyl oder β-Naphthole verwendet. Als UV-Absorber können, z. B. solche vom Benzotriazol- oder Benzophenontyp eingesetzt werden. Als Füllstoffe kommen z. B. Kieselsäure, Talkum oder Gips in Betracht.

Bevorzugt sind derartige photopolymerisierbare Systeme in den Mengenverhältnissen 99,5–80 Gew.-% von a) und c) und 0,5–20 Gew.-% von b), wobei die Komponente A) vorzugsweise aus einer Verbindung der Formel I besteht, worin R, X und R' die im Vorangehenden angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben.

Als Komponente a) verwendet man bevorzugt einen Acrylsäureester oder ein Gemisch mehrerer Acrylsäureester.

Es können auch Kombinationen mit bekannten Photoinitiatoren, die durch Photofragmentierung Radikale bilden, wie z. B. Benzoinäther, Dialkoxyacetophenone oder Benzilketale, verwendet werden.

Grosse Bedeutung haben die erwähnten Initiatorgemische für die Photohärtung von Druckfarben und weiss pigmentierten Schichten, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Initiatoren auch für photohärtbare Systeme zur Herstellung von Druckplatten.

Ein weiteres Einsatzgebiet ist die UV-Härtung von Metallbeschichtungen, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen für Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen sowie die UV-Härtung von Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussböden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die UV-Härtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Die genannten Gemische können auch als Initiatoren zur photochemischen Vernetzung von Polyolefinen verwendet werden. Hierfür kommen z. B. Polypropylen, Polybuten, Polyisobutylen sowie Copolymerisate wie z. B. Äthylen-Polypropylen-Copolymere in Frage, vorzugsweise jedoch Polyäthylen von niedriger, mittlerer oder hoher Dichte.

Der Zusatz der Photoinitiatoren zu den photopolymerisierbaren Systemen geschieht im allgemeinen durch einfaches Einrühren, da die meisten dieser Systeme flüssig oder gut löslich sind. Meist kommt es zu einer Lösung der Initiatoren, wodurch deren gleichmässige Verteilung sowie die Transparenz der Polymerisate gewährleistet ist.

Die Polymerisation erfolgt nach den bekannten Methoden der Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Licht, das reich an kurzwelliger Strahlung ist. Als Lichtquellen sind z. B. Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler sowie superaktinische Leuchtstoffröhren geeignet, deren Emissionsmaxima im Bereich zwischen 250 und 450 nm liegen.

Bei der photochemischen Vernetzung von Polyolefinen wird der Photoinitiator dem Polyolefin vor oder während der formgebenden Verarbeitung zugesetzt, beispielsweise durch pulverförmiges Vermischen oder durch Mischen mit dem plastifizierten Polyolefin. Die Vernetzung erfolgt durch Bestrahlung des geformten Gegenstandes in fester Form, beispielsweise in Form von Folien oder Fasern.

A) Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: 3,5-Dinitrophthalsäure-N-p-toluylimid

2 kg (8,4 Mol) 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid und 897 g (8,4 Mol) p-Toluidin werden in 6,2 l Eisessig während 3 Stunden am Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen wird

filtriert, mit 2 l Wasser nachgewaschen, und der Rückstand wird in 25 l Wasser suspendiert, abfiltriert und bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2339 g (85% d. Th.); Smp. 182–3 °C.

Analyse für $C_{15}H_9N_3O_6$ (Molgewicht 327,25):
berechnet: C 55,05 H 2,77 N 12,84%
gefunden: C 55,05 H 3,02 N 12,91%

Beispiel 2: 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid

a) 51,22 g (0,2 Mol) 3,5-Dinitrophthalsäure und 8,81 g (0,1 Mol) N,N'-Dimethylharnstoff werden zusammen fein zerrieben und in einem offenen Kolben vorsichtig auf 180 °C erhitzt. Die nach dem Abklingen des Schäumens entstandene dunkle, klare Schmelze wird 6 Stunden bei 180 °C und 1 Stunde bei 200 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in Tetrahydrofuran/Methylenchlorid (Volumenverhältnis 1 : 1) gelöst, filtriert und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Cyclohexan erhält man 42,37 g (84% d. Th.) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid vom Smp. 174–6 °C. Nach einem weiteren Umkristallisieren weist das Produkt einen Smp. von 178–180 °C auf.

b) 238,11 g (1 Mol) 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid werden in 1 Liter Xylol am Rückfluss gelöst. Während 30 Minuten werden 62,02 g (1,05 Mol) N-Methylformamid bei Rückfluss zugetropft. Nach 18 Stunden am Rückfluss werden das entstandene Wasser und die Ameisensäure zusammen mit etwas Xylol (total 140 ml) abdestilliert, wobei der Siedepunkt auf 137 °C steigt. Die Lösung wird heiss filtriert. Nach langsamen Abkühlen und Einengen der Mutterlauge erhält man 209,42 g (83% d. Th.) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid; Smp. 174–6 °C.

Analyse für $C_9H_5N_3O_6$ (Molgewicht 251,15):
berechnet: C 43,04 H 2,01 N 16,73%
gefunden: C 43,40 H 2,00 N 16,50%

Beispiel 3: 3,5-Dinitrophthalsäure-N-n-butylimid

23,81 g (0,1 Mol) 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid werden in 150 ml Xylol am Rückfluss gelöst. Das Gemisch wird auf 105 °C abgekühlt, und unter starkem Rühren werden 7,31 g (0,1 Mol) n-Butylamin in 10 ml Xylol zugetropft. Beim langsamen Erwärmen zum Rückfluss geht die ausgefallene Amidsäure, zum Teil unter heftigem Aufschäumen, ins lösliche Produkt über. Nach 30 Minuten Rückfluss am Wasserabscheider wird abgekühlt, filtriert, und die Mutterlauge wird eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Diäthyläther/n-Pentan erhält man 27,53 g (94% d. Th.) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-n-butylimid vom Smp. 40–42 °C.

Analyse für $C_{12}H_{11}N_3O_6$ (Molgewicht 293,24):
berechnet: C 49,15 H 3,78 N 14,33%
gefunden: C 49,46 H 3,89 N 14,35%

Beispiel 4: 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäureimid

9,48 g (40 mMol) 3,5-Dinitrophthalimid werden in 150 ml Essigsäureäthylester suspendiert, worauf man 5,55 g (42 mMol) Natrium-thiophenolat zugibt. Nach 18 Stunden Rühren bei 25 °C wird das Reaktionsgemisch eingedampft, in einem Gemisch aus Methylenchlorid und Essigsäureäthylester aufgenommen, und die organische Phase wird mit gesättigter $NaHCO_3$ - und gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Hexan

erhält man 10,54 g (88% d. Th.) 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäureimid vom Smp. 207–209 °C.

Analyse für $C_{14}H_8N_2O_4S$ (Molgewicht 300,29):
berechnet:

C 56,00 H 2,69 N 9,33 S 10,68 O 21,31%
gefunden: C 55,49 H 2,88 N 9,56 S 10,45 O 21,42%

Beispiel 5: 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäure-N-p-toluylimid

a) 820 mg (2,5 mMol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-p-toluylimid [hergestellt gemäss Beispiel 1], 0,33 g (3 mMol) Thiophenol und 29 mg (0,125 mMol; 5 Gew.-%) Benzyltriäthylammoniumchlorid werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, worauf man eine Lösung von 0,492 g (6 mMol) wasserfreiem Natriumacetat in 4 ml Wasser zugibt. Nach 20 Minuten starkem Rühren bei 25 °C wird mit Wasser verdünnt, auf pH 9–10 gestellt, und die organische Phase wird abgetrennt, mit 2n NaOH gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 930 mg (95% d. Th.) 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäure-N-p-toluylimid vom Smp. 207–209 °C.

b) 49 g (0,15 Mol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-p-toluylimid werden in 500 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt. Unter leichtem Kühlen werden bei 22–23 °C 22,5 g (0,204 Mol) Thiophenol während 10 Minuten zugetropft, wobei nitrose Gase entstehen. Nach 30 Minuten bei 25 °C wird 4 Stunden bei 45 °C gehalten, auf einen Liter Eiswasser ausgetragen, und der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 52,5 g (90% d. Th.) 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäure-N-p-toluylimid vom Smp. 208–9 °C.

Analyse für $C_{21}H_{14}N_2O_4S$ (Molgewicht 390,40):
berechnet: C 64,61 H 3,62 N 7,18 S 8,21%
gefunden: C 64,30 H 3,81 N 7,32 S 8,45%

Beispiel 6: 3-(3,4-Dichlorphenylthio)-5-nitrophthalsäure-N-methylimid

20,09 g (80 mMol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid [hergestellt nach Beispiel 2] werden in 300 ml Essigsäureäthylester vorgelegt und mit 33,6 g (243 mMol) zerriebenem, wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt, worauf man 15,04 g (84 mMol) 3,4-Dichlorthiophenol bei 25 °C zutropft. Nach Zugabe von 100 ml Tetrahydrofuran wird über Nacht gerührt, zur Trockne eingedampft, und der Rückstand wird in einem Gemisch aus Methylenchlorid und verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Pentan 25,74 g (84% d. Th.) des obigen Imids vom Smp. 167–8 °C.

Analyse für $C_{15}H_8Cl_2N_2O_4S$ (Molgewicht 383,21):
berechnet: C 47,02 H 2,11 N 7,31%
gefunden: C 46,87 H 2,15 N 7,43%

Beispiel 7: 3-Äthylthio-5-nitrophthalsäure-N-methylimid

5,02 g (20 mMol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid, 2,73 g (44 mMol) Äthylmercaptan, 8,2 g (100 mMol) wasserfreies Natriumacetat und 50 ml Essigsäureäthylester werden über Nacht bei 25 °C und dann noch einmal über Nacht am Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft, der Rückstand wird in Methylenchlorid/Wasser aufgenommen, die Extrakte werden mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, und der Rückstand wird mit Methylenchlorid über 20 g Kieselgel chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Pentan erhält man 2,40 g (45% d. Th.) 3-Äthylthio-5-nitrophthalsäure-N-methylimid vom Smp. 193–4 °C.

Analyse für $C_{11}H_{10}N_2O_4S$ (Molgewicht 266,27):
 berechnet: C 49,62 H 3,79 N 10,52 S 12,04%
 gefunden: C 49,78 H 3,83 N 10,71 S 11,97%

Beispiel 8: 3-n-Butylthio-5-nitrophthalsäure-N-methylimid
 25,1 g (100 mMol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid, 19,8 g (220 mMol) n-Butylmercaptan, 41,5 g (300 mMol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 250 ml absolutes Tetrahydrofuran werden über Nacht am Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat wird eingedampft, und der Rückstand wird in Methylenchlorid/2N HCl aufgenommen. Die Extrakte werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man 11,96 g (41% d. Th.) des obigen Imids; Smp. 106–108 °C.

Analyse für $C_{13}H_{14}N_2O_4S$ (Molgewicht 294,33):
 berechnet: C 53,05 H 4,80 N 9,52 S 10,90%
 gefunden: C 53,30 H 4,90 N 9,01 S 11,29%

Beispiel 9: 3-n-Decylthio-5-nitrophthalsäure-N-methylimid
 20 g (79,6 mMol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-methylimid und 21 g (107 mMol) Natrium-n-dodecylmercaptid werden 2 Stunden bei 40 °C in 100 ml Essigsäureäthylester gerührt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in Methylenchlorid/verdünnter Salzsäure extrahiert, und die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Diäthyläther erhält man 23,24 g (77% d. Th.) des obigen Imids (gelbes Produkt) vom Smp. 85–86 °C.

Analyse für $C_{19}H_{26}N_2O_4S$ (Molgewicht 378,49):
 berechnet: C 60,29 H 6,92 N 7,40 S 8,47%
 gefunden: C 60,28 H 6,71 N 7,39 S 8,19%

Beispiel 10: 3-n- C_8F_{17} - CH_2CH_2 -thio-5-nitrophthalsäure-N-p-toluyylimid

20 g (0,06 Mol) 3,5-Dinitrophthalsäure-N-p-toluyylimid, 32,3 g (0,0673 Mol) n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -SH, 12,7 g (0,092 Mol) Kaliumcarbonat und 250 ml absolutes Dioxan werden 42 Stunden bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingengt, der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Aus Toluol umkristallisiert erhält man 44,7 g (98% d. Th.) des obigen Imids in Form gelblicher Blättchen; Smp. 169–171 °C.

Analyse für $C_{25}H_{13}F_{17}N_2O_4S$ (Molgewicht 760,42):
 berechnet:
 C 39,49 H 1,72 F 42,47 N 3,68 S 4,22%
 gefunden:
 C 39,55 H 1,65 F 42,50 N 3,80 S 4,40%

Beispiel 11: 3-n-Decylthio-5-n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -thiophthalsäure-N-methylimid

13,07 g (34,6 mMol) 3-n-Decylthio-5-nitrophthalsäure-N-methylimid [hergestellt gemäß Beispiel 9], 18,35 g (38,2 mMol) n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -SH, 14,3 g zerriebenes, wasserfreies Kaliumcarbonat und 450 ml N,N-Dimethylformamid werden 18 Stunden bei 25 °C gerührt, und das Reaktionsgemisch wird eingedampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid/verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 25,04 g (89% d. Th.) des obigen Imids vom Smp. 117–8 °C.
 Analyse für $C_{29}H_{30}F_{17}NO_2S_2$ (Molgewicht 811,65):
 berechnet:

C 42,91 H 3,73 N 1,73 S 7,90 F 39,79%
 gefunden:
 C 42,44 H 3,53 N 1,73 S 8,08 F 40,52%

Beispiel 12: 3,5-Bis-(n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$)-thiophthalsäure-N-p-toluyylimid

184,6 g (0,243 Mol) 5-Nitro-3-n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -thiophthalsäure-N-p-toluyylimid, 116,6 g (0,243 Mol) n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -SH, 100,75 g (0,729 Mol) Kaliumcarbonat und 1,8 Liter N,N-Dimethylformamid (DMF) werden 30 Minuten bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird portionenweise eingedampft (schäumt stark), der Rückstand wird in CH_2Cl_2 /Aceton/Wasser extrahiert, und die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester erhält man 266 g (91% d. Th.) des obigen Imids; Smp. 144–6 °C.

Analyse für $C_{35}H_{17}F_{34}NO_2S_2$ (Molgewicht 1193,58):
 berechnet:
 C 35,22 H 1,44 F 54,12 N 1,17 S 5,37%
 gefunden:
 C 35,0 H 1,5 F 54,2 N 1,2 S 5,5 %

Beispiel 13: 5-n-Decylthio-3-n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -thiophthalsäure-N-p-toluyylimid

3 g (3,95 mMol) 5-Nitro-3-n- $C_8F_{17}(CH_2)_2$ -thiophthalsäure-N-p-toluyylimid, 0,70 g (4,34 mMol) n-Decanthiol, 1,60 g (11,85 mMol) Kaliumcarbonat und 35 ml DMF werden 17 Stunden bei 25 °C gerührt. Das Gemisch wird eingedampft, der Rückstand wird in Wasser/ CH_2Cl_2 aufgenommen, und die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester erhält man 3,0 g (86% d. Th.) des obigen Imids vom Smp. 117–9 °C.

Analyse für $C_{35}H_{34}F_{17}NO_2S_2$ (Molgewicht 887,75):
 berechnet:
 C 47,35 H 3,86 F 36,38 N 1,58 S 7,22%
 gefunden:
 C 47,4 H 3,7 F 36,6 N 1,6 S 7,1 %

Beispiel 14: 3,5-Bis-(Phenylthio)-phthalsäure-N-p-toluyylimid
 3,9 g (10 mMol) 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäure-N-p-toluyylimid, 1,4 g (10 mMol) Natriumthiophenolat und 80 ml Dimethylsulfoxid werden eine Stunde bei 25 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser und Chloroform aufgenommen und die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 4,1 g (91% d. Th.) des obigen Imids vom Smp. 179–180 °C.

Analyse für $C_{27}H_{16}NO_2S_2$ (Molgewicht 453,57):
 berechnet: C 71,50 H 4,22 N 3,09 S 14,14%
 gefunden: C 71,30 H 4,40 N 3,20 S 14,00%

Beispiel 15: 5-Methoxy-3-phenylthiophthalsäure-N-p-toluyylimid

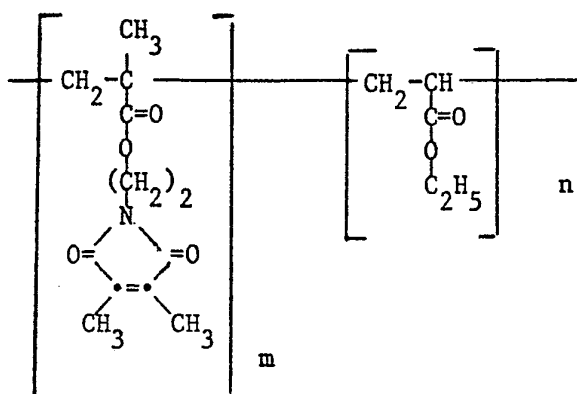
110 ml 1,0 M Natriummethylatlösung in 110 mMol absolutem Methanol werden zur Trockne eingedampft, und der Rückstand wird in 200 ml Dimethylsulfoxid aufgeschlämmt. 39,04 g (100 mMol) 5-Nitro-3-phenylthiophthalsäure-N-p-toluyylimid in 200 ml Dimethylsulfoxid werden zugegeben, und das Gemisch wird einen Tag bei 25 °C gerührt, dann auf 1,5 Liter verdünnte Salzsäure ausgetragen und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Cyclohexan erhält man 31,68 g (84% d. Th.) des obigen Imids vom Smp. 166–168 °C.

Analyse für $C_{22}H_{17}NO_2S$ (Molgewicht 375,44):

berechnet: C 70,38 H 4,57 N 3,73 S 8,54%
 gefunden: C 70,31 H 4,58 N 3,79 S 8,33%

Beispiel 16: 3-n-Decylthio-5-phenylsulfonylphthalsäure-N-methylimid

2,0 g (5,28 mMol) 3-n-Decylthio-5-nitrophthalsäure-N-methylimid, 1,73 g (10,57 mMol) Natrium-Phenylsulfonat und 20 ml DMF werden 17 Stunden bei 120 °C gerührt. Das Gemisch wird eingeeengt, und der Rückstand wird in Methylenchlorid/verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.



465,5 g (1,963 Mol) Dimethylmaleinimidyl-β-(methacryloyloxy)-äthylester [hergestellt gemäss deutscher Offenlegungsschrift 2 626 769] werden zusammen mit 49,15 g (0,49 Mol) Acrylsäureäthylester unter Stickstoff in 960 ml 1-Acetoxy-2-äthoxyäthan gelöst. Bei 80 °C lässt man unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 3,86 g Azoisobutyronitril in 25 ml 1-Acetoxy-2-äthoxyäthan zulaufen und polymerisiert dann während 6 Stunden. Die noch heisse Lösung wird mit 2,57 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol stabilisiert. Das durchschnittliche Molekulargewicht der so erhaltenen Polymeren (bestimmt durch Streulichtmessung in CHCl₃) und deren Grenzviskosität

η_g betragen:

	durchschnittl. Molekular-Gewicht (Streulichtmessung in CHCl ₃)	η _g grenz dl/g	(CHCl ₃)
Polymer Nr. 1	3 × 10 ⁶	0,8	20 °C
Polymer Nr. 2	4,36 × 10 ⁵	0,29	20 °C

b) Erzeugung von Abbildungen

Zu je 10 g der oben beschriebenen Polymerlösung in 1-Acetoxy-2-äthoxyäthan, verdünnt mit N,N-Dimethylformamid werden die in den folgenden Tabellen I und II angegebenen Mengen Sensibilisator zugegeben, wobei sich die Menge (Konzentration) auf den Feststoffgehalt bezieht. Die Polymerlösungen mit dem gelösten Sensibilisator werden durch Aufschleudern (500 Umdrehungen/Minute während 1

Nach der Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man 1,83 g (73% d. Th.) des obigen Imids vom Smp. 86–88 °C. Analyse für C₂₅H₃₁NO₄S₂ (Molgewicht 473,65):
 berechnet: C 63,40 H 6,60%
 gefunden: C 63,17 H 6,39%

B) Anwendungsbeispiele

Beispiel I

a) Herstellung von Polymeren

Es werden Polymere mit folgender Struktur und Zusammensetzung hergestellt:

$$\frac{m}{m + n} = 0,8$$

$$\frac{n}{m + n} = 0,2$$

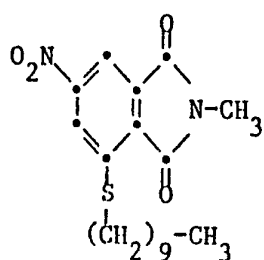
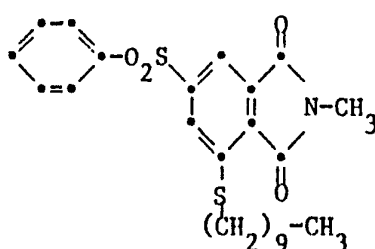
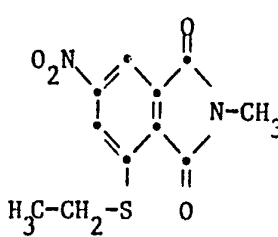
Minute) so auf kupferkaschierte Epoxidplatten aufgetragen, dass nach dem Trocknen (15 Minuten bei 80 °C) eine 1–3 μ dicke Polymerschicht auf dem Kupfer gebildet wird. Die beschichteten Platten werden durch eine Negativ-Vorlage (Stufenkeil: Stouffer 21-Step-Sensitivity-Guide) mit einer 400 Watt Quecksilberhochdrucklampe im Abstand von 55 cm zum Vakuumtisch belichtet. Vakuumtisch mit vorgeschaltetem Pyrex-Glasfilter von 8 mm Dicke; Belichtungszeiten siehe Tabellen I und II).

Nach der Belichtung wird das Bild in einem 1,1,1-Trichloräthanbad während 2 Minuten entwickelt, wobei die unvernetzten Anteile herausgelöst werden. Das resultierende Reliefbild des abgebildeten Stufenkeils wird durch Ätzen der blanken Kupferteile mit einer 50%igen FeCl₃-Lösung sichtbar gemacht. in den folgenden Tabellen I und II bedeutet S_{rel} die relative Empfindlichkeit. Sie ist ein Faktor, der angibt, um wieviel länger oder kürzer als 3 Minuten belichtet werden muss, um noch die Stufe 7 (optische Dichte des Stufenkeils = 1) abzubilden. Es gilt folgende Beziehung:

$$S_{rel} = \frac{1}{\sqrt[7]{7 - X}}$$

wobei X die tatsächlich nach 3 Minuten Belichtung abgebildete Stufe bedeutet. Die Bestimmung von S_{rel} basiert auf der von W.S. De Forest («Photoresist», Mc Graw Hill Book Company, New York, 1975, Seiten 113ff) beschriebenen Methode zur Ermittlung der Photoempfindlichkeit.

Tabelle I: Polymer 1, belichtet mit 400 Watt Quecksilberhochdrucklampe

Sensibilisator	λ max.	ϵ max.	Konzentration		Photoempfindlichkeit				S_{rel}	
			Gew.-%	Mol.-%	letzte abgebildete Stufe nach					
					10''	30''	1'	3'	6'	
	410	3000	1,89	0,005	5	8	10	12		5,66
	388	3300	2,37	0,005	4	6	9	12		5,66
	406	3200	1,33	0,005	5	7	9	12		5,66

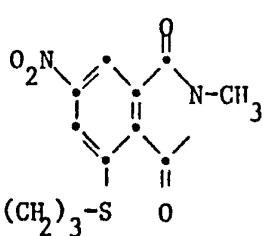
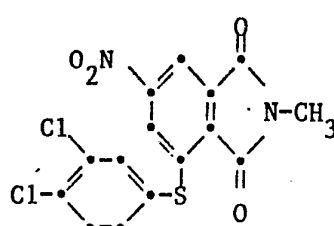
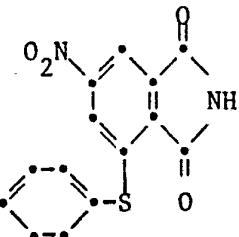
Sensibilisator	λ max.	ϵ max.	Konzentration		Photoempfindlichkeit				S_{rel}
			Gew.-%	Mol.-%	letzte abgebildete Stufe nach				
					1'	3'	6'	12'	
	404	2840	1,42	0,005	4	7	9	12	5,66
	392	3440	1,91	0,005	3	5	7	11	4,0

Tabelle II: Polymer 2, belichtet mit 400-Watt-Quecksilberhochdrucklampe

Sensibilisator	λ max.	ϵ max.	Sensibilisator Konzentration		Photoempfindlichkeit letzte abgebildete Stufe nach				S_{rel}
			Gew.-%	Mol.-%	1'	3'	6'	12'	
	398	3440	1,50	0,005	1	5	7	9	0,5

Beispiel II

Es wird ein Klarlack nach folgender Rezeptur hergestellt:

30,0 g	«PLEX 6631» (Acrylharz der Fa. Röhm und Haas, Westdeutschland)
14,0 g	Trimethylolpropantriacyrlat
14,0 g	Neopentylglykolpropantriacyrlat
1,16 g	N-Methyldiäthanolamin.

Zu 9,6 g dieser Mischung werden 0,4 g 3-n-Decylthio-5-phenylsulfonylphthalsäure-N-methylimid als Photoinitiator gegeben. Der so hergestellte Lack wird mit einem 40 μ m Rakel auf Glasplatten aufgetragen. Die Proben werden mit einem UV-Belichtungsgerät (Standard-Hg-Dampflampe, Lampenleistung 80 W/cm, Lampenabstand 11 cm Transportbandgeschwindigkeit 50 m/Min.) bestrahlt. Es wird ein wischfester Film erhalten.