



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **280 767 A5**

5(51) C 08 F 2/06
C 08 F 4/00

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | AP C 08 F / 313 566 7 | (22) | 10.03.88 | (44) | 18.07 90 |
| (31) | P3707391.7 | (32) | 12.03.87 | (33) | DE |
| | P3738567.4 | | 13.11.87 | | |

(71) siehe (73)
 (72) Köhler, Manfred, Dr.; Ohngemach, Jörg, Dr.; Poetsch, Eike, Dr.; Eidenschink, Rudolf, Dr.; Greber, Gerhard, Prof. Dr.; Dorsch, Dieter, Dr.; Gehlhaus, Jürgen, Dr.; Dorfner, Konrad, Dr.; Hirsch, Hans-Ludwig, Dr., DE
 (73) Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verwendung coreaktiver Fotoinitiatoren

(55) Fotoinitiatoren, coreaktiv; Beschichtung, strahlungshärtbar; Polymerverband; Einbindung, fest; migrationsfest; Hybridmittelsysteme, thermisch und fotochemisch härtbar

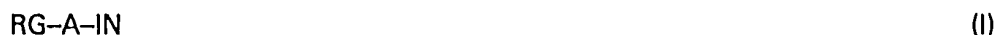
(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung der Verbindungen der Formel I
 RG-A-IN

(1)

mit IN eine Fotoinitiatorgrundstruktur, A eine Spacergruppe und RG eine funktionelle reaktive Gruppe und den im Hauptanspruch hierfür angegebenen Bedeutungen, die als coreaktive Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Systeme eingesetzt werden können, wodurch besonders vorteilhaft strahlungsgehärtete Polymere bzw. Polymerschichten erhalten werden, in denen Fotoinitiatorreste bzw. Fotoinitiatorabbauprodukte in das Polymerprodukt migrationsfest eingebaut sind, so daß sie nicht mehr zu unerwünschten Produktveränderungen führen können.

Patentansprüche:

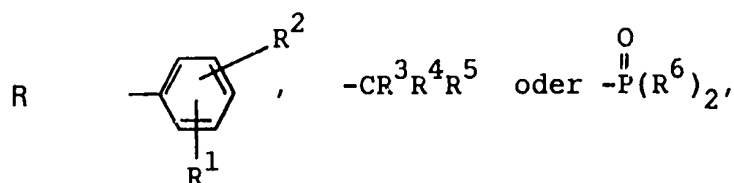
1. Verwendung der Verbindungen der Formel I,



worin bedeutet



mit

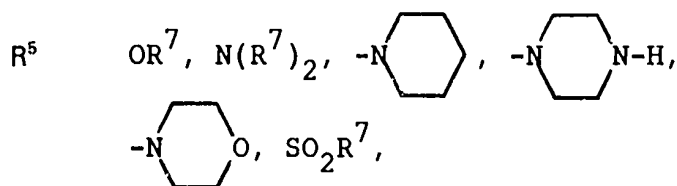


und

R^1 H, C_{1-12} -Alkyl, Halogen, die Gruppe RG-A- oder zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R^1 zusammen auch -S-,

R^2 H, Halogen, C_{1-12} -Alkyl oder C_{1-12} -Alkoxy, die Gruppe RG-A-,

R^3, R^4 jeweils unabhängig voneinander H, C_{1-12} -Alkyl, C_{1-12} -Alkenyl, C_{1-12} -Alkoxy, Phenyl oder zusammen C_{2-6} -Alkylen,



R^6 C_{1-6} -Alkyl, C_{1-6} -Alkanoyl, Phenyl oder Benzoyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen, C_{1-6} -Alkyl oder C_{1-6} -Alkoxy substituiert,

R^7 H, C_{1-6} -Alkyl oder C_{1-6} -Alkanoyl,

A eine Spacergruppe $\text{Z}[(\text{CH}_2)_o\text{Y}]_n[(\text{CH}_2)_m\text{X}]_l$ mit

X, Y, Z jeweils unabhängig voneinander gleich eine Einfachbindung, -O-, -S- oder -NH-, -CO-, -COO-, -CONH-, -O-CO-, -NH-CO-, -NH-COO-,

l, m die Zahlen 1 bis 4,

n, o die Zahlen 0 bis 4,

RG eine der funktionellen reaktiven Gruppen HO-, HS-, H_2N -, Halogen, HO-CO-, H_2N -CO-, $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -, $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ -, N_3 -, SO_3H , SO_2Cl ; $\text{R}^a\text{R}^b\text{C}=\text{CR}^c$ - mit R^a , R^b , R^c jeweils H oder CH_3 und der Maßgabe, daß Z nicht -COO- ist, wenn n gleich 0 und R^5 gleich OR^7 sind; weiterhin Halogen, Cyclopropyl, Oxiranyl, $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^d$ mit R^d gleich C_{1-6} -Alkylen oder Phenylen, N_2^+ -, $(\text{R}^e)_3\text{Si}$ mit R^e gleich Halogen, C_{1-12} -Alkyl, C_{1-12} -Alkoxy, C_{1-12} -Alkanoyloxy, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindungen der Formel I als coreaktive Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Systeme eingesetzt werden.

2. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusammen mit bekannten Fotoinitiatoren und/oder Sensibilisatoren eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindungen der Formel I bei der Strahlungshärtung von Beschichtungen mit UV-härtbaren Lack- und Bindemittelsystemen eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindungen der Formel I bei der Strahlungshärtung von Hybridbindemittelsystemen eingesetzt werden.

5. Verfahren zur Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Systeme, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem zu polymerisierenden Gemisch vor der Auslösung der Fotopolymerisation mindestens eine Verbindung der Formel I als coreaktiven Fotoinitiator zusetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem zu polymerisierenden Gemisch vor der Auslösung der Fotopolymerisation 0,1 bis 20 Gew.-% einer Verbindung der Formel I zusetzt.
7. Fotopolymerisierbare Systeme, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I als coreaktiven Fotoinitiator enthalten.
8. Fotopolymerisierbare Systeme nach dem Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,1 bis 20 Gew.-% einer Verbindung der Formel I enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft coreaktive Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Systeme.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Fotochemisch induzierte Polymerisationsreaktionen haben in der Technik große Bedeutung erlangt, insbesondere wenn es um eine schnelle Härtung von dünnen Schichten geht, wie z. B. bei der Härtung von Lack- und Harzüberzügen auf Papier, Metall und Kunststoff oder bei der Trocknung von Druckfarben, da diese Verfahren sich gegenüber konventionellen Methoden zum Bedrucken und Beschichten von Gegenständen durch Rohstoff- und Energieersparnis und eine geringere Umweltbelastung auszeichnen. Aber auch die Herstellung von Polymermaterialien an sich durch Polymerisation entsprechender ungesättigter monomerer Ausgangsmaterialien erfolgt vielfach fotochemisch, wobei übliche Verfahren wie Lösungs- und Emulsionspolymerisationen zur Anwendung gelangen können.

Da bei den genannten Reaktionen in der Regel keiner der Reaktionspartner in der Lage ist, die fotochemisch wirksame Strahlung in ausreichendem Maße zu absorbieren, müssen sogenannte Fotoinitiatoren zugesetzt werden, die in der Lage sind, entweder eingestrahlte energiereiche Strahlung meist UV-Licht, zu absorbieren und dabei aktive Starterradikale zu bilden, die ihrerseits die Fotopolymerisation auslösen, oder die aufgenommene Energie zur Radikalbildung auf einen der polymerisierbaren Reaktionspartner zu übertragen. An der eigentlichen Polymerisationsreaktion nehmen die Initiatoren normalerweise nicht teil. Als Initiatoren für die Fotopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind daher hauptsächlich Benzophenonderivate, Benzoinether, Benzilketale, Dibenzosuberonderivate, Anthrachinone, Xanthone, Thioxanthone, α -Halogenacetophenonderivate, Dialkoxyacetophenone und Hydroxyalkylphenone eingesetzt worden. Die technische Anwendbarkeit vieler der genannten Substanzen wird jedoch bekannterweise durch eine Reihe von Nachteilen zum Teil deutlich eingeschränkt. Hierzu gehört insbesondere eine häufig nicht zufriedenstellende Reaktivität im Vermögen, die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen zu initiieren. Neben molekulspezifischer Reaktivität spielt hierbei vielfach die Löslichkeit bzw. die möglichst gleichmäßige Einarbeitbarkeit der Fotoinitiatoren in den fotopolymerisierbaren Systemen eine entscheidende Rolle.

Weitere Probleme sind die Dunkellagerstabilität der mit den Fotoinitiatoren versetzten Systeme sowie die mögliche Beeinflussung der Endprodukte durch Reste oder Abbauprodukte des Fotoinitiators. Derartige Reste können, je nach Art und Anteil, zu mehr oder weniger ausgeprägten Beeinflussungen der Produkteigenschaften führen. Bei fotopolymerisierten Lackbeschichtungen, dem Hauptanwendungsgebiet für Fotoinitiatoren beispielsweise, können derartige Reste die erzielbare Endhärte der Schicht beeinflussen; des weiteren kann es, oft auch erst nach längerer Zeit, zu unerwünschten Farbveränderungen, beispielsweise Vergilbung kommen. Initiatorreste oder deren Abbauprodukte können sich aufgrund ihrer mehr oder weniger ausgeprägten Flüchtigkeit durch unangenehmen Geruch bemerkbar machen; ihre Diffusion aus der Beschichtung heraus in umgebende Medien kann Probleme schaffen, beispielsweise wenn mit fotopolymerisierten Beschichtungen versehene Verpackungsmaterialien wie etwa Dosen und Tuben für Lebensmittel vorgesehen sind. Gerade in diesem Anwendungsbereich wird die Frage der Verwendbarkeit entscheidend von der möglichen bzw. erwiesenen Toxizität der Fotoinitiatoren sowie ihrer Abbauprodukte bestimmt.

Ein besonderes Problem vor allem im Hinblick auf eine breite Anwendung von Fotoinitiatoren ist, daß diese naturgemäß nur in solchen Systemen eingesetzt werden können, die im wesentlichen Komponenten mit radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen enthalten.

Thermisch härtbare Systeme auf ausschließlicher Basis nicht radikalisch induzierter Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen können nicht durch den Zusatz von radikalbildenden Fotoinitiatoren in strahlungshärtbare Systeme überführt werden. Dementsprechend ist die Materialauswahl an Komponenten für strahlungshärtbare Systeme beschränkt. Viele materialspezifische Eigenschaften thermisch härtbarer Systeme lassen sich in strahlungshärtbaren Systemen nicht oder noch nicht ohne weiteres nutzen. Ein Ausweg bietet sich hier mit sogenannten Hybridbindemittelsystemen, in denen thermisch und fotochemisch härtbare Anteile kombiniert sind und in denen die thermische und die fotochemische Reaktion gleichzeitig oder auch nacheinander ablaufen können. Bei der Entwicklung derartiger Systeme gibt es aber vielfach Kompatibilitätsprobleme, insbesondere im Hinblick auf die einzusetzenden Fotoinitiatoren. In der Fachwelt bestand somit

weiterhin ein besonderes Bedürfnis nach Fotoinitiatoren, die neben vorzüglichen Initiatoreigenschaften und guter Dunkellagerstabilität der damit versetzten Systeme eine breite Einsatzfähigkeit auch in komplex zusammengesetzten Systemen besitzen und sich selbst bzw. ihre Fotolyseprodukte migrationsfest in solche Systeme einbinden lassen. Einzelne Schritte in diese Richtung sind schon unternommen worden. So beschreiben etwa die DE-OS 3534645 und die EP-OS 161463 Fotoinitiatoren vom Hydroxyalkylphenon-Typ, die spezielle olefinisch ungesättigte Substituenten tragen. Diese Initiatoren bzw. ihre Fotolyseprodukte können durch Copolymerisation mit den Bestandteilen des strahlungshärtbaren Systems in den Polymerverband eingebunden werden. Sie können auch selbst zunächst thermisch polymerisiert werden und dann als polymerer und damit migrationsfester Fotoinitiator in das strahlungshärtbare System eingebracht werden. Diese speziellen copolymerisierbaren bzw. polymeren Fotoinitiatoren haben jedoch nur eine beschränkte Einsatzbreite.

Ziel der Erfindung

Durch die Anwendung der Erfindung lassen sich besonders vorteilhaft strahlungsgehärtete Polymere bzw. Polymerschichten erhalten, in denen Fotoinitiatorreste bzw. Fotoinitiatorabbauprodukte in das Polymerprodukte migrationsfest eingebaut sind, so daß sie nicht mehr zu unerwünschten Produktveränderungen führen können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Fotoinitiatoren aufzufinden und bereitzustellen, die möglichst so strukturiert sein sollten, daß sie neben der Fähigkeit, durch Strahlungseinwirkung die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen zu initiieren, noch die Eigenschaft besitzen, mit beliebigen Bestandteilen strahlungshärtbarer Systeme, unabhängig davon, ob diese nun an der Fotopolymerisationsreaktion teilnehmen oder nicht, zu reagieren, mit dem Ziel, einer festen Einbindung in den resultierenden Polymerverband.

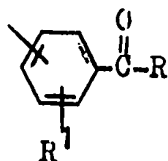
Es wurde nun gefunden, daß dies in hervorragender Weise von Verbindungen der allgemeinen Formel I,



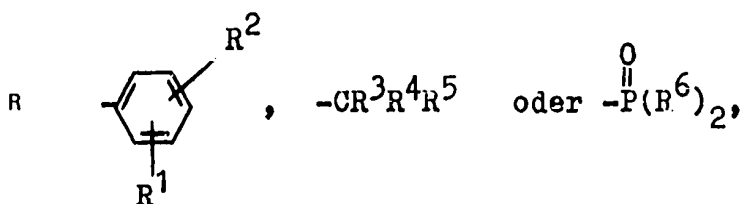
(I)

worin bedeutet

IN eine Fotoinitiatorgrundstruktur



mit

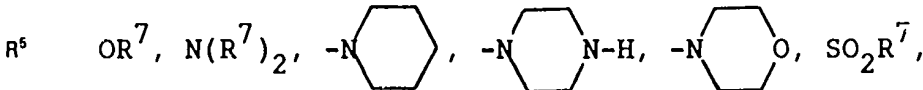


und

R¹ H, C₁₋₁₂-Alkyl, Halogen, die Gruppe RG-A- oder zwei zur Carbonylgruppe ortho-ständige Reste R¹ zusammen auch -S-,

R² H, Halogen, C₁₋₁₂-Alkyl oder C₁₋₁₂-Alkoxy, die Gruppe RG-A-,

R³, R⁴ jeweils unabhängig voneinander H, C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₁₂-Alkenyl, C₁₋₁₂-Alkoxy, Phenyl oder zusammen C₂₋₆-Alkylen,



R⁶ C₁₋₆-Alkanoyl, Phenyl oder Benzoyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen, C₁₋₆-Alkyl oder C₁₋₆-Alkoxy substituiert,

R⁷ H, C₁₋₆-Alkyl oder C₁₋₆-Alkanoyl,

A eine Spacergruppe Z[(CH₂)_oY]_n-[(CH₂)_mX]_l

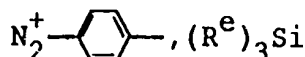
mit

X, Y, Z jeweils unabhängig voneinander gleich eine Einfachbindung, -O-, -S- oder -NH-, -CO-, -COO-, -CONH-, -O-CO-, -NH-CO-, -NH-COO-,

l, m die Zahlen 1 bis 4,

n, o die Zahlen 0 bis 4,

RG eine der funktionellen reaktiven Gruppen HO-, HS-, H₂N-, Halogen, HO-CO-, H₂N-CO-, O=C=N-, S=C=N-, N₃-, SO₃H, SO₂Cl; R^aR^bC=CR^a- mit R^a, R^b, R^c jeweils H oder CH₃ und der Maßgabe, daß Z nicht -COO- sind, wenn n gleich 0 und R⁵ gleich OR⁷ ist; weiterhin Halogen, Cyclopropyl, Oxiranyl, O=C=N-R^d mit R^d gleich C₁₋₆-Alkylen oder Phenylen,



mit R⁶ gleich Halogen, C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₁₂-Alkoxy, C₁₋₁₂-Alkanoyloxy, erfüllt wird.

Die Verbindungen der Formel I sind zum Teil neu. Es sind dies hochreaktive Fotoinitiatoren, die unabhängig von ihrer Fotoreaktivität nicht fotochemisch induzierte (Co)-Reaktionen eingehen können und deshalb als coreaktive Fotoinitiatoren bezeichnet werden sollen.

Als Coreaktionen im Sinne der Erfindung sind alle solche Reaktionen zu verstehen, die die Fotoinitiatoren bzw. ihre Fotolyseprodukte mit Bestandteilen strahlungshärtbarer Systeme, mit sich selbst oder auch mit dem Substrat, auf das dies oder ein entsprechendes strahlungshärtbares System als Lack oder Beschichtung aufgebracht wird, eingehen und die eine ortsfeste Bindung der Fotoinitiatoren bzw. ihrer Abbauprodukte bewirken. Bei diesen Coreaktionen handelt es sich in erster Linie um solche Reaktionen, bei denen kovalente chemische Bindungen geknüpft werden. Es kommen aber auch solche Reaktionen in Betracht, bei denen die fixierende Wirkung auf anderen Wechselwirkungen, wie etwa ionischen oder polaren Wechselwirkungen, beruht.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber konventionellen Fotoinitiatoren ergibt sich aus der Anwesenheit der über die Spacer-Gruppierung A verknüpften reaktiven Gruppe RG, die diesen zusätzlich zur spezifischen Fotoreaktivität die Möglichkeit, nicht fotochemische Reaktionen einzugehen, verleiht. Die Vielfalt an reaktiven Gruppen läßt eine maßgeschneiderte Anpassung an die unterschiedlichsten Anwendungen zu. Die Coreaktion kann unabhängig von der eigentlichen Fotoreaktion vor, während oder nach dieser erfolgen.

Dies führt überraschenderweise zu einem unerwartet hohen Maß an Einbau der unumgesetzten Fotoinitiatoren bzw. der Fotoinitiatorabbauprodukte in das letztendlich erhaltene Polymerprodukt. Hierdurch lassen sich sehr wirksam unerwünschte Einflüsse auf die Eigenschaften des Endproduktes vermindern bzw. gänzlich eliminieren.

Weiterhin bietet die Fixierung von Fotoinitiatoren direkt auf dem Substrat oder in Form einer Schicht von oligomeren, polymeren oder copolymerisierten Fotoinitiatoren eine bessere Verankerung darauf aufgebrachtener fotopolymerisierbarer Beschichtungen mit dem Substrat oder bessere Schichthärtung aufgrund lokal besonders hoher Initiatorkonzentrationen. Gerade in dieser Anwendung lassen sich interessante Effekte und neue Eigenschaften erzielen.

Viele Verbindungen der Formel I sind darüber hinaus wertvolle Synthesewischenprodukte auf dem Weg zu weiterfunktionalisierten Fotoinitiatoren oder strahlungsreaktiven Systemen mit kovalent eingebundenem Fotoinitiator.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der Verbindungen der Formel I als coreaktive Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Systeme, insbesondere bei der Strahlungshärtung von Beschichtungen mit UV-härtbaren Lack- und Bindemittelsystemen, vor allem auch Hybridbindemittelsystemen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel I an sich, soweit sie neu sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthaltender Systeme, wobei man dem zu polymerisierenden Gemisch vor der Auslösung der Fotopolymerisation mindestens eine Verbindung der Formel I als coreaktiven Fotoinitiator zusetzt.

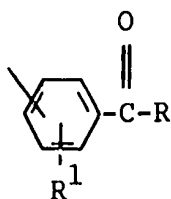
Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus fotopolymerisierbare Systeme, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte fotopolymerisierbare Verbindung sowie gegebenenfalls weitere bekannte und übliche Zusatzstoffe, wobei diese mindestens eine Verbindung der Formel I als coreaktiven Fotoinitiator enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Synthesewischenprodukte bei der Herstellung von weiterfunktionalisierten Fotoinitiatoren sowie von strahlungsreaktiven Systemen mit kovalent eingebundenem Fotoinitiator.

Die Verbindungen der Formel I weichen strukturell von bekannten Fotoinitiatoren ab. In Formel I steht IN für eine beliebige Fotoinitiatorstruktur, die über eine im Prinzip ebenfalls beliebige Spacergruppe A mit einer funktionellen reaktiven Gruppe RG verknüpft ist.

In den Verbindungen der Formel I vereinigen sich somit Fotoinitiatoreigenschaften des Strukturteils IN mit nicht fotochemisch induzierter Reaktivität, also Coreaktivität, des Strukturteils RG.

IN steht im wesentlichen für die aromatische Ketonstruktureinheit



wie sie in praktisch allen klassischen Fotoinitiatoren vorliegt, kann aber auch sonstige beliebige Strukturen mit Fotoinitiatoreigenschaften bedeuten.

Steht R in der aromatischen Ketonstruktureinheit für einen gegebenenfalls substituierten Phenylring, so ergeben sich Fotoinitiatoren der Benzophenonreihe. Bilden in diesem Fall zwei zur Carbonylgruppe ortho-ständige Reste R¹ zusammen eine Schwefelbrücke zwischen den Phenylringen, so resultieren Thioxanthon-Fotoinitiatoren. Coreaktive Thioxanthonderivate sind besonders bevorzugte Fotoinitiatoren im Sinne der Erfindung.

Steht R für die Gruppierung -CR³R⁴R⁵, so ergeben sich gemäß den oben angegebenen Definitionen für R³, R⁴ und R⁵ die Fotoinitiatorgrundstrukturen der Benzoin- und Acyloinether, der Benzilketone und Dialkoxyacetophenone, der Hydroxyalkylphenone und Aminoalkylphenone sowie der α -Sulfonylketone.

Coreaktive Hydroxyalkylphenonderivate sind ebenfalls besonders bevorzugte Fotoinitiatoren im Sinne der Erfindung.

Steht R für die Gruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}(\text{R}^6)_2 \end{array}$, so gehören die resultierenden Fotoinitiatoren zu der Klasse der Acylphosphinoxide.

Die die Fotoinitiatorgrundstruktur IN mit der reaktiven funktionellen Gruppe RG verknüpfenden Spacergruppe A hat vorzugsweise die Struktur $Z[(\text{CH}_2)_o\text{Y}]_n-[(\text{CH}_2)_m\text{X}]_l$.

Im einfachsten Fall, wenn X, Y und Z jeweils eine Einfachbindung darstellen, ist die Spacergruppe eine Alkylbrücke, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen. Die Verknüpfung einer solchen Alkylengruppe mit dem aromatischen Ring des Fotoinitiatorgrundkörpers kann auch über ein Heteroatom erfolgen, wenn X für -O-, -S- oder -NH- steht.

Die Alkylbrücke kann aber auch durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein, was dann der Fall ist, wenn Y für -O-, -S- oder -NH- steht. Auch sind Unterbrechungen der Alkylbrücke durch Carbonyl-, Carboxyl-, Carbonsäureamid- oder Urethangruppen möglich. So können beispielsweise als Spacer eine oder mehrere Oxy-, Thio- oder Aminoalkylengruppen fungieren, vorzugsweise Oxyethylen und Thioethylen. Gemischte Heteroalkylbrücken, insbesondere solche mit Sauerstoff und Schwefel als Heteroatome, sind ebenfalls möglich. Je nach der chemischen Natur der funktionellen reaktiven Gruppe RG ist die Verknüpfung dieser mit der Spacergruppe gemäß den Definitionen für Z eine Einfachbindung, -O-, -S-, -NH- oder eine Carboxylgruppe bzw. ein Derivat hiervon wie Carbonsäureamid- bzw. Urethangruppe.

Als reaktive Gruppen RG kommen alle funktionellen Gruppen in Frage, die leicht nicht-photochemisch induzierte Reaktionen eingehen können. Ziel einer jeden solchen Reaktion ist eine ortsfeste Einbindung des Fotoinitiators bzw. seiner Fotolyseprodukte in das System. Solche Reaktionen können beispielsweise sein nucleophile Substitutionen durch oder umgekehrt an der Gruppe RG wie etwa Veresterung, Etherbildung oder Säureamidbildung. Geeignete Gruppen RG sind neben Halogenen wie insbesondere Chlor und Brom, vor allem Hydroxyl-, Thiol-, Carboxyl- und Sulfonylgruppen und deren Äquivalente. Da, von den Halogenen abgesehen, diese funktionellen Gruppen acide H-Atome besitzen, können sie auch mit Isocyanatgruppen aus dem System zu Urethanen bzw. Urethananalogen reagieren. Umgekehrt ist die Isocyanat-Gruppe wiederum eine besonders bevorzugte Gruppe RG, weil sich diese sehr leicht mit Komponenten des Systems umsetzen läßt, die funktionelle Gruppen mit aciden H-Atomen aufweisen.

Als reaktive Gruppen RG sind ebenfalls solche bevorzugt, die thermisch initiierte radikalische oder ionische Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen eingehen können. Hierzu gehören die Vinylgruppe und ihre ein- oder mehrfach methylierten Analoga sowie die Cyclopropyl- und die Oxiranylgruppe. Isocyanatfunktionalisierte C_{1-6} -Alkyl- bzw. Phenylgruppen sind Beispiele für polyadditionsfähige Gruppen. Insertionsreaktionen in beliebige Komponenten des Systems können durch Überzeugung von Carbenen oder Radikalen bewerkstelligt werden, beispielsweise mit der Azidgruppe als reaktive Gruppe RG. Zur kovalenten Bindungsknüpfung sind auch die typischen Reaktionen der Diazoniumgruppe geeignet. Die Silylgruppe bietet neben der Polysiloxanbildung insbesondere die Möglichkeit einer kovalenten Verknüpfung mit dem Substrat, vornehmlich dann, wenn dieses anorganischer Natur ist, wie etwa Glas, Keramik, Metall. Gemäß den angegebenen Definitionen für Fotoinitiatorgrundstruktur IN, Spacer A und reaktive Gruppe RG lassen sich durch Kombination zahlreiche coreaktive Fotoinitiatoren mit für die unterschiedlichsten Anwendungen und Einsatzzwecke maßgeschneiderten Eigenschaften realisieren. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können nach Standardverfahren der organischen Chemie hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen hierbei können den Standardwerken der präparativen organischen Chemie entnommen werden, z. B. HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, oder ORGANIC SYNTHESIS, J. Wiley, New York/London/Sydney.

Generell ist es günstig, die erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren oder deren Vorstufen nach den bewährten Synthesemethoden, wie sie für die bekannten Fotoinitiatoren gängig sind, herzustellen.

Hierbei ist es vorteilhaft, gleich von den bekannten Fotoinitiatoren als Ausgangssubstanzen auszugehen und an diese mit gängigen Reaktionen, wie Substitutionsreaktionen, in ein oder mehreren Schritten wie Spacergruppe A und die reaktive Gruppe RG anzuknüpfen. Es können aber auch schon geeignete substituierte Vorstufen der bekannten Fotoinitiatoren genommen werden und in diese erst, wenn Spacer und reaktive Gruppen schon vorliegen, die eigentliche Fotoinitiator-Wirkstruktur erzeugt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können erfindungsgemäß als Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen bzw. für die Härtung fotopolymerisierbarer Systeme, die solche Verbindungen enthalten, und insbesondere auch als UV-Härter für Lackbeschichtungen, UV-härtbare Bindemittel- und Hybridbindemittelsysteme, Druckfarben und bei der Strahlungshärtung wäßriger Prepolymerdispersionen verwendet werden. Diese Verwendung erfolgt in üblicher Weise. Die erfindungsgemäß anzuwendenden Verbindungen werden den zu polymerisierenden Systemen in der Regel in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-% zugesetzt.

Dieser Zusatz geschieht in der Regel durch einfaches Lösen und Einrühren, da die meisten oder erfindungsgemäß zu verwendenden Fotoinitiatoren flüssig oder in den zu polymerisierenden Systemen zumindest gut löslich sind. Unter einem zu polymerisierenden System wird ein Gemisch von durch freie Radikale initiiierbaren mono- oder polyfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren, Oligomeren, Prepolymeren, Polymeren oder Mischungen dieser Oligomeren, Prepolymeren und Polymeren mit ungesättigten Monomeren verstanden, das, falls erforderlich oder erwünscht, weitere Zusätze wie z. B. Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, aber auch weitere bekannte Fotoinitiatoren sowie Reaktionsbeschleuniger enthalten kann. Als ungesättigte Verbindungen kommen alle diejenigen in Frage, deren C=C-Doppelbindungen durch z. B. Halogenatome, Carbonyl-, Cyano-, Carboxy-, Ester-, Amid-, Ether- oder Arylgruppen oder durch konjugierte weitere Doppel- oder Dreifachbindungen aktiviert sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Methyl-, Ethyl-, n- oder tert. Butyl-, Cyclohexyl-, 2-Ethylhexyl-, Benzyl-, Phenoxyethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, niederes Alkoxyethyl-, Tetrahydrofurfurylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, -propionat, -acrylat, -succinat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, Styrol, Divinylbenzol, substituierte Styrole, sowie die Mischungen von solchen ungesättigten Verbindungen. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Ethylendiacylat, 1,6-Hexandioldiacylat, propoxyliertes Bisphenol-A-diacylat und -dimethacrylat, Trimethylolpropan-diacylat und Pentaerythrittriacylat können mit den erfindungsgemäß verwendeten Fotoinitiatoren polymerisiert werden. Als fotopolymerisierbare Verbindungen kommen weiterhin ungesättigte Oligomere, Prepolymere oder Polymere und deren Mischungen mit ungesättigten Monomeren in Frage. Hierzu zählen beispielsweise ungesättigte Polyester, ungesättigte Acrylmaterialien, Epoximaterialien, Urethane, Silikone, Aminopolyamid-Harze und insbesondere Harze wie acryliertes

Silikonöl, acrylierte Polyester, acrylierte Urethane, acrylierte Polyamide, acryliertes Sojabohnenöl, acryliertes Epoxidharz, acryliertes Acrylharz, zweckmäßig im Gemisch mit einem oder mehreren Acrylaten eines Mono-, Di- oder Polyalkohols. Die fotopolymerisierbaren Verbindungen oder Systeme können durch den Zusatz bekannter thermischer Inhibitoren und Antioxidantien, wie beispielsweise Hydrochinon oder Hydrochinonderivate, Pyrogallol, Thiophenole, Nitroverbindungen, β -Naphthylamine oder β -Naphthole in den üblichen Mengen stabilisiert werden, ohne daß dadurch die Initiatorwirkung der erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren nennenswert beeinträchtigt wird. Durch solche Zusätze soll vor allem eine vorzeitige Polymerisation während der Herstellung der Systeme durch Mischen der Komponenten verhindert werden.

Weiterhin können geringe Mengen von Lichtstabilisatoren, wie beispielsweise Benzophenon-Derivate, Benzotriazol-Derivate, Tetraalkylpiperidine oder Phenylsalicylate, zugesetzt werden.

Um die inhibierende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschließen, setzt man fotopolymerisierbaren Systemen häufig auch Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zu. Infolge mangelnder Löslichkeit im Polymeren schwimmen diese bei Beginn der Polymerisation aus und bilden eine transparente Oberflächenschicht, die den Zutritt von Luft verhindert. Der Luftsauerstoff kann beispielsweise auch durch Einführung von autoxidablen Gruppen, wie z. B. Allylgruppen, in das zu härtende System deaktiviert werden.

Die erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren können auch in Kombination mit bekannten radikalischen Initiatoren, wie beispielsweise Peroxiden, Hydroperoxiden, Ketonperoxiden oder Percarbonsäureestern verwendet werden. Weiterhin können sie Pigmente oder Farbstoffe, wie sie z. B. in fotochemisch aushärtenden Druckfarben gebräuchlich sind, enthalten. In diesem Fall wird die Fotoinitiatormenge höher gewählt, beispielsweise 6 bis 12 Gew.-%, während für farblose fotopolymerisierbare Produkte 0,1 bis 5 Gew.-% in den meisten Fällen voll ausreichen. Je nach Verwendungszweck können Füllstoffe, wie Talkum, Gips oder Kieselsäure, Fasern, organische Zusatzstoffe wie Thixotropiemittel, Verlaufsmittel, Bindemittel, Gleitmittel, Mattierungsmittel, Weichmacher, Netzmittel, Silikone zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit, Antiausschwimmittel oder untergeordnete Mengen an Lösungsmitteln zugesetzt werden.

Als gegebenenfalls zusammen mit den erfindungsgemäßen Initiatoren verwendbare bekannte Fotoinitiatoren kommen beispielsweise in Frage Benzophenone wie z. B. Michlers Keton [4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon], 4,4'-Bis(diäthylamino)benzophenon, p-Dimethylaminobenzophenon, p-Chlorbenzophenon, Benzophenon; Anthrachinone wie z. B. Anthrachinon, 2-Chloranthrachinon, 2-Alkylanthrachinone; Xanthere wie z. B. 2-Halogenxanthere oder 2-Alkylxanthere; Thioxanthere wie 2-Chlorthioxanthon, 2-Alkylthioxanthere; Acridanone wie z. B. 2-Alkylacridanone oder N-substituierte Acridanone; Benzone wie z. B. p-Dimethylaminobenzoin und Alkylether des Benzoins; Benzylketale, α -Halogenketone, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxyalkylphenone und α -Aminoalkylphenone wie sie beispielsweise in der DE-OS 27 22 264 und in der EP-OS 3002 beschrieben sind, weiterhin z. B. Fluorenone, Dibenzosuberone, Phenanthrenchinone, Benzoesäureester wie z. B. Hydroxypropylbenzoat, Benzoylbenzoatacrylat. Gemische mit bekannten Initiatoren enthalten die erfindungsgemäß anzuwendenden coreaktiven Fotoinitiatoren in der Regel in Anteilen von mindestens 10 Gew.-%, vorteilhafterweise von 50 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzter Initiatormischung.

Es ist vorteilhaft, neben den erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren in den fotopolymerisierbaren Systemen Reaktionsbeschleuniger einzusetzen. Als solche können beispielsweise organische Amine, Phosphine, Alkohole und/oder Thiole, die alle mindestens eine zum Heteroatom α -ständige CH-Gruppe aufweisen, zugesetzt werden. Geeignet sind z. B. primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische, aromatische, araliphatische oder heterocyclische Amine, wie sie z. B. in der US-PS 3,759,807 beschrieben sind. Beispiele für solche Amine sind Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Cyclohexylamin, Benzoldimethylamin, Di-cyclohexylamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Phenyl-diethanolamin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, p-Dimethylaminobenzoessäurebutylester, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton) oder 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon. Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine wie beispielsweise Trimethylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Octyl-dimethylamin, Dodecyl-dimethylamin, Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Tris(hydroxypropyl)amin, Dimethylaminobenzoessäurealkylester. Weiterhin kommen als Reaktionsbeschleuniger beispielsweise Trialkylphosphine, sekundäre Alkohole und Thiole in Frage. Der Zusatz derartiger Reaktionsbeschleuniger kann sich in den für sie üblichen Mengen bewegen.

Fotopolymerisierbare Systeme, die zusätzlich als Reaktionsbeschleuniger ein tertiäres organisches Amin enthalten, stellen eine besonders bevorzugte Form der vorliegenden Erfindung dar.

Der Ausdruck „Fotopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen“ ist im weitesten Sinn zu verstehen. Darunter fällt z. B. auch das weitere Polymerisieren oder das Quervernetzen von polymeren Materialien, etwa von Prepolymeren, wie Homo-, Co- und Terpolymerisation von einfachen Monomeren und auch die Kombination der genannten Reaktionsarten. Durch die Einwirkung von energiereicher Strahlung, vorzugsweise UV-Licht, auf die die erfindungsgemäßen coreaktiven Fotoinitiatoren enthaltenden fotopolymerisierbaren Systemen kann die Fotopolymerisation ausgelöst werden. Die Fotopolymerisation erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Bestrahlen mit Licht oder UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250–500 nm, vorzugsweise von 300–400 nm. Als Strahlenquellen können Sonnenlicht oder künstliche Strahler verwendet werden. Vorteilhaft sind zum Beispiel Quecksilberdampf-Hochdruck-, -Mitteldruck- oder -Niederdrucklampen sowie Xenon- und Wolframlampen.

Die Durchführung der Fotopolymerisation unter Verwendung der erfindungsgemäßen Fotoinitiatoren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich geschehen. Die Bestrahlungsdauer hängt von der Art der Durchführung, von der Art und Menge der eingesetzten polymerisierbaren Materialien, von Art und Konzentration der verwendeten Fotoinitiatoren und von der Intensität der Lichtquelle ab und kann, wie beispielsweise bei der Strahlungshärtung von Beschichtungen, im Bereich weniger Sekunden bis Minuten, bei Großansätzen, wie beispielsweise bei der Massepolymerisation, aber auch im Stundenbereich liegen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden bevorzugt verwendet als Fotoinitiatoren bei der UV-Härtung von dünnen Schichten wie beispielsweise Lackbeschichtungen auf allen hierfür üblichen Materialien und Trägern. Diese können vornehmlich sein Papier, Holz, textile Träger, Kunststoff und Metall. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist auch die Trocknung bzw. Härtung von Druckfarben und Siebdruckmaterialien, von denen letztere bevorzugt bei der Oberflächenbeschichtung bzw. -gestaltung von beispielsweise Dosen, Tuben und metallenen Verschlusskappen eingesetzt werden. Aufgrund der weitestgehenden bis völligen Abwesenheit freier Initiatorreste in mit den erfindungsgemäßen coreaktiven Fotoinitiatoren versetzten Systemen nach erfolgter Fotopolymerisation sind diese besonders geeignet in Anwendungsgebieten, wo eine Diffusion derartiger Reste in entsprechende Endprodukte umgebende Medien ausgeschlossen werden soll, beispielsweise wenn mit fotopolymerisierten Beschichtungen versehene Verpackungsmittel mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Nachfolgend seien die wesentlichen Klassen der erfindungsgemäßen coreaktiven Fotoinitiatoren, typische Vertreter, deren Herstellung sowie bevorzugte Anwendungsweise dargestellt.

Verbindungen der Unterformel II



mit den oben angegebenen Bedeutungen für die jeweiligen Substituenten repräsentieren im wesentlichen die besonders bevorzugten coreaktiven Fotoinitiatoren vom Hydroxyalkylphenon-Typ (R^3, R^4 gleich C_{1-12} -Alkyl, R^5 gleich OH) sowie vom Aminoalkylphenon-Typ (R^5 gleich gegebenenfalls auch alkylsubstituiertes Amino), des weiteren coreaktive Derivate von Benzoinethern (R^3 gleich Phenyl, R^4 gleich H, C_{1-12} -Alkyl oder Phenyl, R^5 gleich C_{1-12} -Alkoxy), Benzilketalen (R^3 gleich Phenyl, R^4 und R^5 gleich C_{1-12} -Alkoxy) und Dialkoxyacetophenonen (R^3 gleich H, C_{1-12} -Alkyl, R^4 und R^5 gleich C_{1-12} -Alkoxy). Bei der Herstellung der Verbindungen der Formel II kommt neben der Funktionalisierung handelsüblicher oder nach bekannten Methoden hergestellter üblicher Fotoinitiatoren insbesondere bei den bevorzugten Hydroxyalkylphenon- und Aminoalkylphenon-Derivaten der Herstellung aus entsprechend substituierten Vorstufen der zugrunde liegenden Fotoinitiatoren besondere Bedeutung zu, wobei analog zu den hierfür bekannten Methoden vorgegangen wird. Diese Methoden sind beispielsweise ausführlich in der DE-OS 27 22264 und der EP-OS 3002 beschrieben. Coreaktive Hydroxyalkylphenon-Derivate können etwa aus geeigneten Phenylderivaten, die die Spacergruppierung A und funktionelle Gruppe RG oder entsprechende Vorstufen schon enthalten, in der Weise erhalten werden, daß man zur Einführung der Fotoinitiatorwirkstruktur oder einer Vorstufe hiervon mit einem entsprechenden Carbonsäurehalogenid nach Friedel-Crafts acyliert. Als Ausgangsstoffe geeignete Phenylderivate lassen sich beispielsweise Phenol, Phenylthiol, Phenoxyessigsäure sowie ein- oder mehrfach ethoxyliertes Phenol wie 2-Hydroxyethylphenylether einsetzen. Für die Friedel-Crafts-Acylierung empfiehlt es sich in manchen Fällen, die terminalen funktionellen Gruppen durch geeignete, später wieder entfernbare Schutzgruppen zu schützen, etwa durch Acylierung im Falle der OH-Gruppe. Anilinderivate lassen sich unter Vilsmeier-Bedingungen, z. B. mit Isobuttersäure-N,N-dimethylamid und Phosphoroxichlorid acylieren. Zur Erzeugung der Fotoinitiatorwirkstruktur des Hydroxyalkylphenontyps kann beispielsweise mit Isobuttersäurehalogenid oder α -Chlorisobuttersäurehalogenid acyliert und anschließend die Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppierung eingeführt werden. So führt beispielsweise die Friedel-Crafts-Acylierung von acyliertem 2-Hydroxyethylphenylether mit Isobuttersäurechlorid und die anschließende Bromierung und Verseifung am tertiären C-Atom zu der Verbindung 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton.



Die Verbindung IIa, die an sich und als Fotoinitiator für wäßrige Systeme bereits in der DE-OS 35 12 179 beschrieben ist, hat hier zentrale Bedeutung, da sie zum einen aufgrund der terminalen OH-Gruppe zur Coreaktivität im Sinne der Erfindung befähigt ist, zum anderen aber auch als Zwischenstufe für eine Vielzahl weiterer, hiervon abgeleiteter coreaktiver Fotoinitiatoren dienen kann, die andere funktionelle Gruppen aufweisen.

Diese Verbindung eignet sich in besonderem Maße auch als coreaktiver Fotoinitiator in Hybrid-Bindemittelsystemen. Derartige Systeme enthalten ganz allgemein zumindest einen thermisch und einen fotochemisch aushärtenden Anteil. Der thermisch härtende Anteil ist normalerweise ein Zwei- oder Mehrkomponenten Reaktionsharz vorzugsweise vom Polyol/Polyisocyanat-Typ. Als fotochemisch härtender Teil kommen alle hierfür üblichen monomeren, oligomeren oder polymeren ungesättigten Verbindungen und deren Kombinationen in Frage, deren Polymerisation bzw. Vernetzung durch den Einfluß energiereicher Strahlung und mit Hilfe des Fotoinitiators erfolgt. Solche Hybridsysteme lassen sich durch Mischen aller Komponenten erhalten, wobei zweckmäßigerweise die Isocyanatkomponente, wie für Polyurethan-bildende Reaktivharze üblich, erst kurz vor der Anwendung zugegeben wird, um eine vorzeitige Aushärtung des thermisch polymerisierenden Anteils zu vermeiden. Zur Aushärtung von mit derartigen Hybridsystemen hergestellten Beschichtungen werden diese zunächst in für strahlungshärtende Systeme üblicher Weise bestrahlt, wobei eine rasche Oberflächentrocknung und Anhärtung der Schicht erzielt wird. Der endgehärtete Zustand wird nach Ablauf der thermischen Reaktion, die auch durch Wärmezufuhr beschleunigt werden kann, erreicht. Der Vorteil dieser Systeme gegenüber den langsam trocknenden Systemen auf rein thermischer Reaktivharzbasis ist die erhebliche Zeit- und Energieersparnis; die beschichteten Gegenstände sind sofort stapelbar oder schneller weiterverarbeitbar.

Der ungesättigt funktionalisierte Fotoinitiator IIc ist mit ungesättigten Komponenten beliebiger strahlungshärtbarer Zusammensetzungen copolymerisierbar. Er kann auch selbst thermisch polymerisiert werden. Der resultierende polymere Fotoinitiator kann strahlungshärtbaren Zusammensetzungen zugefügt werden, wo er aufgrund seines polymeren Charakters migrationsfest verbleibt. Er kann auch zunächst nur als polymere Initiatorschicht auf ein Substrat aufgebracht werden; eine darüber gezogene fotohärtbare Lackbeschichtung, die keinen weiteren Initiatorzusatz benötigt, kann dann mit vorzüglicher Substrathaftung gehärtet werden.

In analoger Weise kann der Silyl-funktionalisierte Initiator II d eingesetzt werden, wobei seine Anwendung vornehmlich bei der Beschichtung von anorganischen Substraten wie Metallen, Glas oder anderen silikatischen Materialien aufgrund der haftungsverbessernden Silylgruppen Vorteile bringt.

Verbindung II e kann analog zu II a eingesetzt werden; Verbindung II f ist aufgrund der Azidogruppe hochreaktiv und beispielsweise zu Insertionsreaktionen befähigt.

Der Carbonsäure-funktionalisierte Fotoinitiator
4-(Hydroxycarbonylmethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



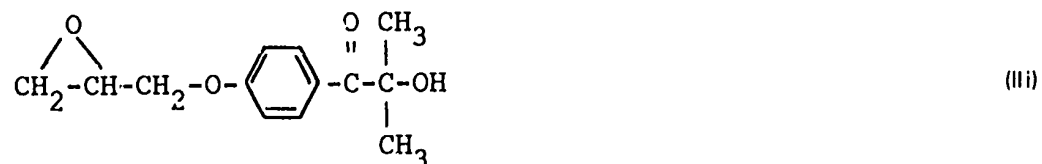
erlaubt eine Fixierung durch Carbonsäure-typische Reaktionen wie Salzbildung, Veresterung, Säureamidbildung usw. Besonders interessant ist die Fixierung durch Veresterung mit makromolekularen Polyhydroxyverbindungen wie Cellulose und verwandten Materialien.

Bei cerartig modifizierten Materialien wird oberflächlich eine sehr hohe Initiatorkonzentration erreicht, die sehr vorteilhaft für die nachträglich weitere Modifizierung mit fotopolymerisierbaren Materialien ist, etwa bei der fotoinitiierten Aufpfropfung von Monomeren („Fotografting“).

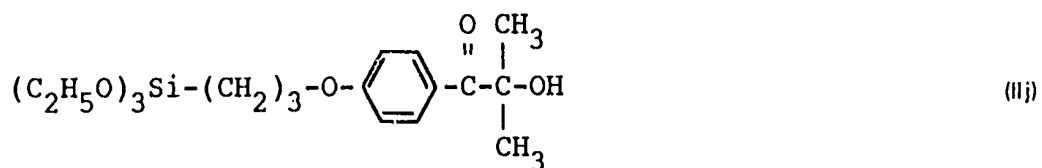
In analoger Weise herstellbar und anwendbar wie die vorausgegangenen Verbindungen sind die coreaktiven Fotoinitiatoren:
4-Allyloxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



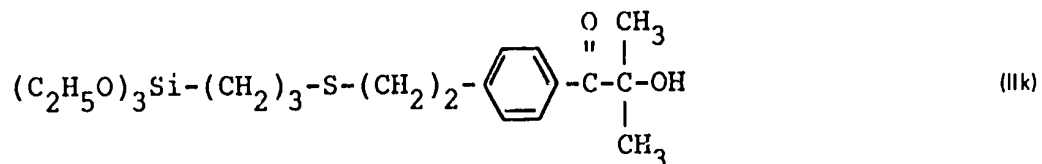
4-Oxiranylmethoxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



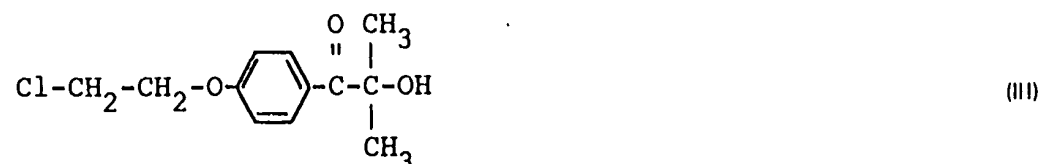
4-[3-(Triethoxysilyl)propoxy]phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



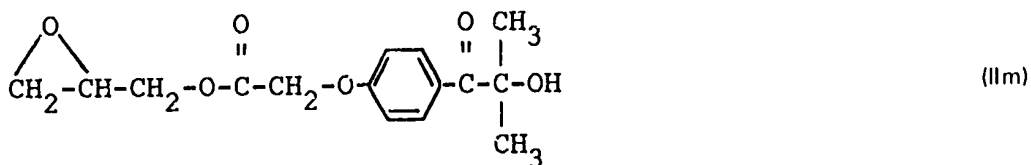
4-[2-(3-Triethoxysilylpropylthio)ethyl]phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



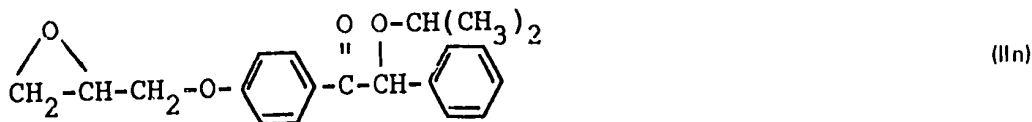
4-(2-Chlorethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



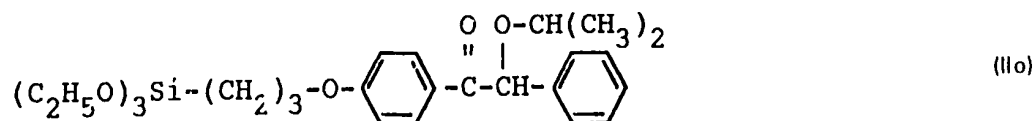
1-(Oxiranylmethoxycarbonylmethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



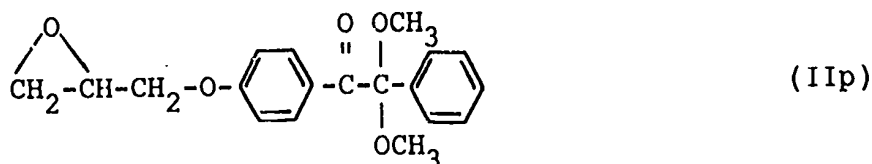
4-Oxiranylmethoxyphenyl-(α -isopropoxybenzyl)keton



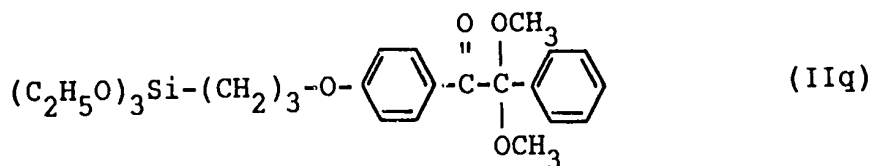
4-[3-(Triethoxysilyl)propoxy]phenyl-(α -isopropoxybenzyl)keton



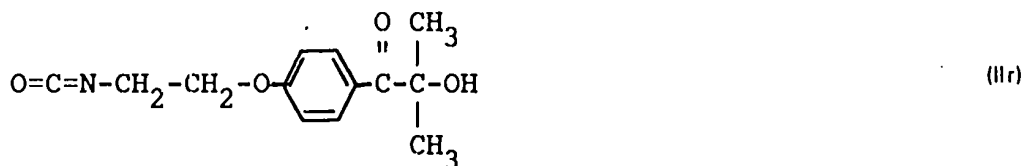
4-Oxiranylmethoxyphenyl-(α,α -dimethoxybenzyl)keton



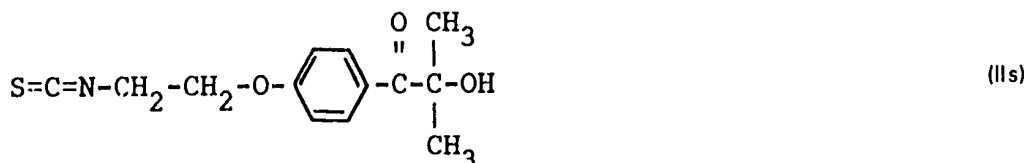
4-[3-(Triethoxysilyl)propoxy]phenyl-(α,α -dimethoxybenzyl)keton



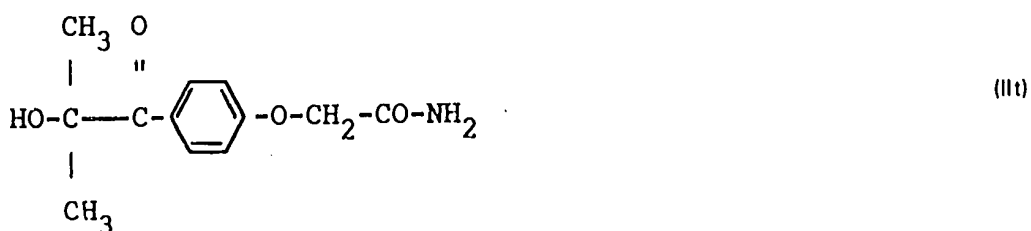
4-(2-Isocyanatoethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



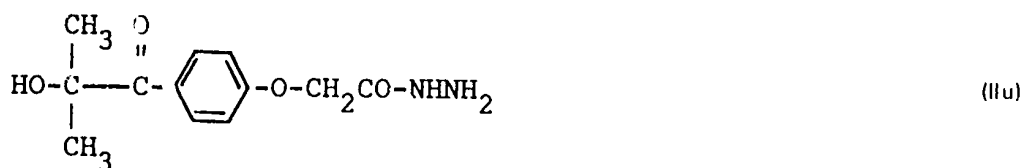
4-(2-Isothiocyanatoethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



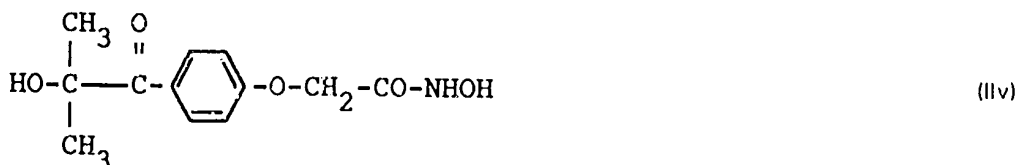
4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyessigsäureamid



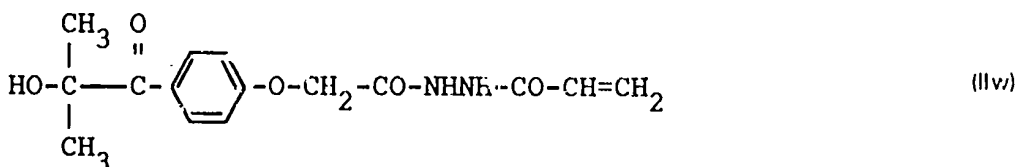
4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyessigsäurehydrazid



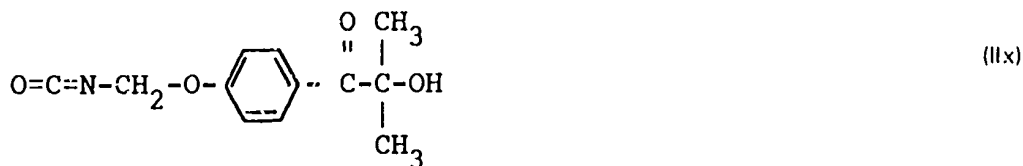
N-[4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyacetyl]hydroxylamin



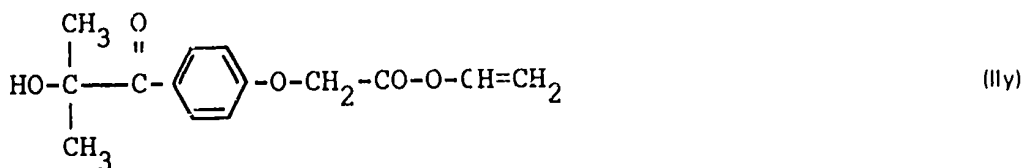
N-[4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyacetyl]N'-acryloylhydrazin



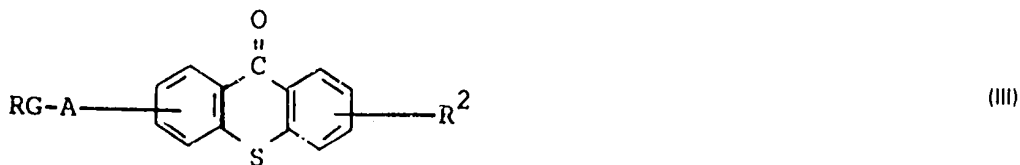
4-Isocyanatomethoxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton



4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyessigsäurevinylester



Verbindungen der Unterformel III



mit den oben angegebenen Bedeutungen für die jeweiligen Substituenten repräsentieren die ebenfalls besonders bevorzugten coreaktiven Fotoinitiatoren vom Thioxanthon-Typ.

Ausgangsstoffe hierfür sind handelsübliche Thioxanthon-Fotoinitiatoren bzw. Derivate hiervon, die für eine einfache Einführung der Spacergruppe A und funktioneller Gruppen RG prädestiniert sind. Besonders geeignet als derartige Ausgangssubstanzen sind 2-Chlorthioxanthon und 2-Hydroxythioxanthon.

Durch Umsetzung von 2-Chlorthioxanthon etwa mit 2-Mercaptoethanol erhält man den Hydroxy-funktionalisierten Fotoinitiator 2-(2-Hydroxyethylthio)thioxanthon (IIIa).

In ähnlicher Weise ist erhältlich der Amino-funktionalisierte Fotoinitiator 2-(2-Aminoethylthio)thioxanthon (IIIb).

Beide Verbindungen können völlig analog zu Verbindung IIa als coreaktive Fotoinitiatoren, insbesondere auch in Hybrid-Bindemittelsystemen, eingesetzt werden.

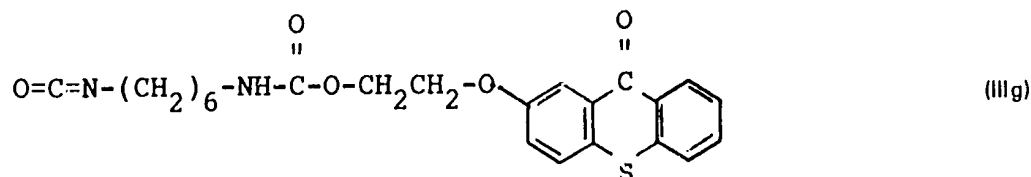
Verbindungen III a und III b können, ebenfalls völlig analog zu Verbindungen II a, auch wiederum als Ausgangsprodukt für weitere coreaktive Fotoinitiatoren mit anderen funktionellen Gruppen dienen. So können beispielsweise durch Umsetzung mit Acrylsäurechlorid oder Allylbromid die ungesättigt funktionalisierten Fotoinitiatoren

2-[2-(Acryloyloxy)ethylthio]thioxanthon (III c),
 2-[2-(Acryloylamino)ethylthio]thioxanthon (III d),
 2-[2-(Allyloxy)ethylthio]thioxanthon (III e) und
 2-[2-(Allylamino)ethylthio]thioxanthon (III f)
 gewonnen werden.

Diese Verbindungen eignen sich hervorragend als mit ungesättigten Komponenten strahlungshärtbarer Zusammensetzungen copolymerisierbare Fotoinitiatoren. Sie können aber auch selbst thermisch polymerisiert werden und als polymere Fotoinitiatoren, wie für Verbindung II c beschrieben, verwendet werden.

Durch Umsetzung von III a mit einer äquivalenten Menge eines Diisocyanats sind Isocyanat-funktionalisierte Fotoinitiatoren wie beispielsweise

2-[2-(6-Isocyanatohexylaminocarbonyloxy)ethoxy]thioxanthon



erhältlich. Eine kovalente Einbindung in das strahlungshärtbare Polymersystem kann durch Reaktion der Isocyanatgruppe mit OH-Gruppen der Komponenten erfolgen. Besonders günstig ist der Einsatz in Hybrid-Bindemittelsystemen, die als thermisch härtenden Anteil ein Polyurethanbildendes Reaktivsystem aufweisen. Hier kann der Isocyanat-funktionalisierte Fotoinitiator mit dem Isocyanat-Härter der Reaktivharzkomponente gemischt werden und dieses Gemisch sozusagen als „Hybrid-Härter“ angewendet werden.

In analoger Weise, wie für die entsprechenden Verbindungen der Unterformel II beschrieben, können auch Epoxy-, Silyl- und Carbonsäure-funktionalisierte Thioxanthon-derivate erhalten und entsprechend eingesetzt werden wie beispielsweise die Verbindungen

2-(Oxiranylmethoxy)thioxanthon (III h) und
 2-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)thioxanthon (III i).

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (II a)

- a) Zu 880 g (8,8 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 480 ml Dichlormethan werden bei -5 bis 0°C 336 g (3,2 mol) Isobuttersäurechlorid innerhalb von 40 Minuten unter Rühren zugetropft. Danach werden bei der gleichen Temperatur 540 g (3,0 Mol) 2-Phenoxyethylacetat innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Man rührt noch weitere 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur und gießt die Reaktionsmischung dann in ein Gemisch aus 1,8 l konzentrierter Salzsäure und 5 kg Eis. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeeengt und der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 740 g 4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl-2-propylketon mit Siedepunkt $145-152^{\circ}\text{C}/0,3-0,5$ Torr.
- b) 205 g (1,0 Mol) 4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl-2-propylketon werden in 200 ml Eisessig gelöst und unter Rühren bei 25°C innerhalb von 2 Stunden mit 192 g (1,2 Mol) Brom versetzt. Es wird etwa 10 Stunden nachgerührt und dann in 3 l Eiswasser eingegossen. Das Produkt wird mit Essigester extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet und durch Einengen erhält man 365 g eines dickflüssigen Öles. Dieses wird in 1 l Ethanol gelöst und unter Rühren bei 25°C innerhalb von 20 Minuten mit 380 g 32%iger Natronlauge versetzt. Es wird 10 Minuten nachgerührt und dann das Ethanol entfernt. Der ölige Rückstand wird in 3 l Eiswasser gegeben, und diese Mischung extrahiert man mehrmals mit insgesamt 1,5 l Essigester. Nach dem Trocknen, Filtrieren und Einengen der Lösung werden 250 g öliges Rohprodukt isoliert. Durch Umkristallisation aus Aceton/Petrolether und/oder chromatographische Aufreinigung erhält man 145 g 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton in Form einer farblosen Festsubstanz vom Schmelzpunkt $88-90^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 2

4-(2-Allyloxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (III c)

Zu einer Mischung von 44,9 g (0,2 mol) II a und 8,8 g (0,22 mol) granuliertem Natriumhydroxid in 300 ml Toluol werden 26,8 g (0,22 mol) Allylbromid und 1,8 g Methyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator gegeben und 20 Stunden bei 50°C gerührt. Danach wird mit Toluol extrahiert. Übliche Aufarbeitung und chromatographische Reinigung ergeben 28,5 g analysenreine Verbindung III c.

Beispiel 3

4-[2-(Oxiranylmethoxy)ethoxy]phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (III b)

Durch Umsetzung analog zu Beispiel 2, jedoch mit Epichlorhydrin erhält man Verbindung III b.

Beispiel 4

4-[2-(3-Triethoxysilylpropoxy)ethoxy]phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (III d)

5,3 g (0,02 mol) Verbindung III c, 4,9 g (0,03 mol) Triethoxysilan und 20 mg Platinkatalysator (Norbornen-Pt-Acetylacetonat-Komplex) in 50 ml Methylenechlorid werden 4 Stunden unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt. Nach Einengen und chromatographischer Reinigung des Rückstandes erhält man 3,4 g analysenreine Verbindung III d.

Beispiel 5

4-(Hydroxycarbonylmethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton (IIg)

Analog zu Beispiel 1 erhält man aus 931 g (5,6 mol) Phenoxyessigsäuremethylester durch Friedel-Crafts-Acylierung mit 657 g (6,2 mol) Isobuttersäurechlorid und anschließende Bromierung und Hydrolyse 612 g an Verbindung IIg vom Schmelzpunkt 131–134°C.

Beispiel 6

4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyessigsäureamid (II t)

25,2 g (0,1 mol) 4-(2-Hydroxy-2-methylpropionyl)phenoxyessigsäuremethylester (erhalten durch Veresterung von Verbindung IIg mit Methanol) in 50 ml Dioxan werden unter Rühren tropfenweise mit 75,0 g 25%igem Ammoniak versetzt. Nach 2 Stunden Rühren wird bis zur Verfestigung eingeengt. Das Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei man 22,1 g an Verbindung II t vom Schmelzpunkt 139°C erhält.

Beispiel 7

4-(2-Azidoethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (II f)

37,6 g (0,1 mol) 4-(p-Tolylsulfonyloxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (erhalten durch Umsetzung von Verbindung IIa mit p-Toluolsulfonsäurechlorid) und 9,8 g (0,15 mol) Natriumazid werden in 100 ml DMSO bei 60°C eine Stunde gerührt. Durch extraktive Aufarbeitung mit Wasser und Ether bzw. Methyl-t-butylether erhält man 22,4 g an Verbindung II f als hellgelbes, leicht bewegliches Öl. IR: $\nu = 2114 \text{ cm}^{-1}$ (N_3).

Beispiel 8

4-Allyloxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (II h)

36,0 g (0,2 mol) 4-Hydroxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton werden in 450 ml Dimethylsulfoxid unter Inertgas portionsweise mit 6,6 g (0,22 mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffinöl) versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 26,3 g (0,22 mol) Allylbromid in 40 ml Dimethylsulfoxid bei 30–40°C zugetropft und 15 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 2 l Wasser gegeben und dann mit Methyl-t-butylether extrahiert. Durch Entfernen des Lösungsmittels erhält man 41,5 g an Verbindung II h.

Beispiel 9

4-Oxiranylmethoxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (II i)

Analog zu Beispiel 3 erhält man aus 36,0 g (0,2 mol) 4-Hydroxyphenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton und 19,0 g (0,2 mol) Epichlorhydrin 6,8 g analysenreine Verbindung II i vom Schmelzpunkt 54°C.

Beispiel 10

4-[3-(Triethoxysilyl)propoxy]-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)keton (II j)

Analog zu Beispiel 4 erhält man aus 14,3 g (0,065 mol) II g und 16,0 g (0,0975 mol) Triethoxysilan 10,2 g analysenreine Verbindung II j.

Beispiel 11

2-(2-Hydroxyethylthio)thioxanthon (III a)

5,8 g (0,0225 mol) 2-Chlorthioxanthon und 2,6 g (0,0225 mol) 2-Mercaptoethanol-Kaliumsalz werden in 20 ml N,N-Dimethylacetamid 18 Stunden bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann in 2 n-Salzsäure gegeben und mit Essigester extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhält man 3,5 g analysenreine Verbindung III a mit Schmelzpunkt 94°C.

Beispiel 12

2-(2-Aminoethylthio)thioxanthon (III b)

17,0 g (0,15 mol) Cysteaminiumchlorid und 19,8 g (0,3 mol) Kaliumhydroxid werden in 180 ml Toluol 3 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Der eingeengte Rückstand wird mit 24,6 g (0,1 mol) 2-Chlorthioxanthon und 180 ml Dimethylpropylenharnstoff versetzt und 20 Stunden bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 1 l 2 n-Salzsäure gegeben und die wäßrige Phase mit Essigsäure extrahiert. Die wäßrige Phase wird dann auf pH 10 eingestellt und mit Essigester extrahiert. Aufarbeitung der organischen Phase ergibt 24,0 g analysenreine Verbindung III b.

Beispiel 13

2-[2-(Acryloxyloxy)ethylthio]thioxanthon (III c)

Zu 14,0 g (0,05 mol) Verbindung III a, 6,0 g Pyridin und 0,07 g 4-Methoxyphenol in 150 ml Toluol werden 6,8 g (0,075 mol) Acrylsäurechlorid in 30 ml Toluol bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren bei 50°C wird die Mischung mit 500 ml Wasser und 250 ml Essigester versetzt. Aufarbeitung der organischen Phase und chromatographische Reinigung ergeben 5,0 g analysenreine Verbindung III c vom Schmelzpunkt 68–71°C.

Beispiel 14

2-[2-(Acryloylamino)ethylthio]-thioxanthon (III d)

Analog zu Beispiel 10 erhält man aus 14,5 g (0,05 mol) Verbindung III b und 5,0 g (0,055 mol) Acrylsäurechlorid 4,6 g analysenreine Verbindung III d mit Schmelzpunkt 161°C.

Beispiel 15

Polymerer Fotoinitiator

18,6 g (0,05 mol) 2-[2-(Acryloxyloxy)ethylthio]thioxanthon (III e) und 0,15 g Dibenzoylperoxid werden in 100 ml Toluol 20 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Polymerprodukt wird durch Umfällung aus Methylenchlorid/n-Hexan gereinigt. Man erhält ein gelbes amorphes Pulver, dessen mittleres Molekulargewicht mittels Gelpermeationschromatographie zu etwa 3200 bestimmt wird.

Die nachfolgenden Beispiele 16–21 veranschaulichen die erfindungsgemäße Anwendung der coreaktiven Fotoinitiatoren bei der Strahlungshärtung fotopolymerisierbarer Bindemittelsysteme.

Beispiel 16

Hybrid-Bindemittelsystem

Ein Hybrid-Bindemittelsystem, bestehend aus 40,5 Gew.-Teilen eines hydroxygruppenhaltigen Polyacrylates/ etwa 65%ig in Butylacetat/Xylol (Desmophen® A 365, Fa. Bayer AG), 17,0 Gew.-Teilen eines aliphatischen Polyisocyanats/ etwa 75%ig in Methoxypropylacetat/Xylol (Desmodur® N 75, Fa. Bayer AG), 30,0 Gew.-Teilen eines acrylierten Polyurethan-Prepolymers (VPS 1748, Fa. Degussa AG), 20,0 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat, 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythrittriacylat und 5,0 Gew.-Teilen des hydroxyfunktionalisierten Fotoinitiators IIa, wurde durch Mischen der Komponente hergestellt, wobei das Polyisocyanat erst kurz vor der Anwendung zugefügt wurde.

Das gebrauchsfertige Hybrid-Bindemittelsystem wurde mit einer Spiralrakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf Glasplatten (10 cm x 10 cm) aufgetragen. Nach einer Abluftzeit von 5 Minuten wurden die Beschichtungen mit einem UV-Bestrahlungsgerät (Fa. Beltron), bei der die Platten auf einem Transportband bei Bandgeschwindigkeiten zwischen 2,5 und 40 m/min unter zwei Hg-Mitteldrucklampen von jeweils 50 Watt/cm Leistung in einem Abstand von 10 cm durchgeführt werden, gehärtet. Bei Bandgeschwindigkeiten zwischen 2,5 und 15 m/min wurden sofort feste Lackbeschichtungen mit trockener Oberfläche erhalten.

Die thermische Nachhärtung der Polyurethan-Reaktivharz-Komponente ergab eine Endhärte der Schichten von:

| | |
|----------------------------------|--------------|
| – bei 20 Stunden/Raumtemperatur: | 168 Sekunden |
| – bei 1 Stunde/60°C: | 188 Sekunden |
| – bei 3 Stunden/60°C: | 198 Sekunden |

(Pendelhärte nach König)

Nach Extraktion von voll ausgehärtetem Schichtmaterial mit Acetonitril wurde mittels Hochdruckflüssigchromatographie der Anteil an nicht in das Material eingebundenem Initiator zu maximal 3% der ursprünglich eingesetzten Menge bestimmt. In analoger Weise erhält man gleichermaßen gute Ergebnisse mit den Initiatoren IIIa und IIIb.

Beispiel 17

UV-härtbares Bindemittelsystem

Ein UV-härtbares Bindemittelsystem, bestehend aus 60 Gew.-Teilen eines acrylierten Polyurethan-Prepolymers (Prepolymer SP 1748, Fa. Degussa AG), 40 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat, 15 Gew.-Teilen Pentaerythrittriacylat und 5 Gew.-Teilen des ungesättigt funktionalisierten Fotoinitiators IIc wurde analog zu Beispiel 16 zu 50 µm dicken Beschichtungen verarbeitet und bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet. Der erhaltenen, voll ausgehärteten Beschichtungen sind völlig geruchsfrei und farblos.

In analoger Weise erhält man gleichermaßen gute Ergebnisse mit den Initiatoren IIh und IIIc–III f.

Beispiel 18

UV-härtbares pigmentiertes Bindemittelsystem

In 60 Gew.-Teilen eines acrylierten Epoxid-Prepolymer (Laromer® PE 55 F, Fa. BASF AG) und 40 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat wurden 30 Gew.-Teile Titandioxid (Anatas) homogen eingearbeitet. Anschließend wurden 4 Gew.-Teile des ungesättigt funktionalisierten Thioxanthon-Fotoinitiators IIIc und 8 Gew.-Teile N-Methyldiethanolamin als Coinitiator eingeührt. Der in einer Schichtdicke von 12 µm auf Glasplatten aufgebraute Lack ließ sich bei Bandgeschwindigkeiten zwischen 2,5 und 20 m/min und einer Strahlungsleistung von 120 W/cm zu festen Beschichtungen mit trockener Oberfläche härten.

Bei einer Bandgeschwindigkeit von 2,5 m/min beträgt die Pendelhärte nach König 155 Sekunden. Die Lackfilme sind geruchlos und vergilbungsfrei.

Beispiel 19

Der entsprechende Einsatz des hydroxyfunktionalisierten Thioxanthon-Fotoinitiators IIIa ergab bei einer Härtung mit 2,5 m/min Lackschichten mit einer Pendelhärte von 149 Sekunden.

Beispiel 20

UV-härtbares Bindemittelsystem

50 µm dicke Beschichtungen mit einem System bestehend aus 75 Gew.-Teilen eines acrylierten Epoxid-Prepolymers (Laromer® EA 81, Fa. BASF AG) und 25 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat ließen sich bei einer Bandgeschwindigkeit von 2,5 m/min und einer Strahlungsleistung von 80 W/cm bei einer Initiierung mit 0,5 Gew.-% des ungesättigt funktionalisierten Thioxanthon-Derivats III d und 2,0 Gew.-% N-Methyldiethanolamin zu Lackschichten mit einer Pendelhärte von 172 Sekunden härten.

Beispiel 21

Schichthärtung mit substratgebundenem Initiator

Eine 25%ige ethanolische Lösung des silylfunktionalisierten Fotoinitiators II d wurde auf Glasplatten (5 cm x 5 cm) aufgeschleudert und die so behandelten Platten 30 Minuten auf 190°C erhitzt. Danach wurde mit Aceton abgespült und mit einem Gemisch aus 75 Gew.-Teilen eines acrylierten Epoxid-Prepolymers (Laromer® EA 81, Fa. BASF AG) und 25 Gew.-Teilen Hexandioldiacrylat beschichtet. Nach UV-Härtung bei 3,75 m/min und einer Strahlungsleistung von 120 W/cm und nochmaliger Abspülung mit Aceton wurden harte, sehr fest haftende Beschichtungen einer Dicke von 0,7–0,8 µm erhalten. Entsprechende Ergebnisse erhält man mit dem Initiator IIj.