



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 39 020 T2** 2009.03.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 032 576 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 39 020.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/00846**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 910 669.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/038195**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.09.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.03.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 5/02 (2006.01)**

C08F 4/52 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

44497 26.02.1997 CH

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:

**HALL-GOULLE, Veronique, CH-4153 Reinach, CH;
TURNER, Sean Colm, Berkeley, CA 94705, US;
CUNNINGHAM, Allan Francis, Somers, NY 10589,
US**

(54) Bezeichnung: **Photoaktivierbare stickstoffhaltige Basen auf Basis von ALPHA-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumketonen und Arylboraten**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft α -Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumketone in Form ihrer Tetra-aryl- oder Triarylalkylboratsalze, welche photochemisch in Amine, Imine oder Amidine umgewandelt werden können sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Weitere Gegenstände der Erfindung sind basisch polymerisierbare oder vernetzbare Zusammensetzungen, enthaltend diese α -Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumketone in Form ihrer Tetra- oder Triarylalkylboratsalze, ein Verfahren zur Durchführung photochemisch induzierter, basisch katalysierter Reaktionen sowie deren Verwendung als Photoinitiatoren für basisch katalysierte Reaktionen.

[0002] Die photolytische Spaltung von spezifischen α -Aminoketonen in Radikale und die dadurch ausgelöste Photopolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren, ist seit langem bekannt und beispielsweise in der EP 284561 beschrieben.

[0003] Neben radikalisch polymerisierbaren Oligomeren oder Monomeren sind vor allem für photolithographische Verfahren basisch katalysierbare Systeme bekannt geworden. Diese Systeme benötigen einen Photoinitiator, der bei Belichtung eine Base abspaltet. D. R. MacKean et al., Polym. Mater. Sci. Eng. (1992), 66, 237–238 berichten beispielsweise über die Photostrukturierung von Polyimid, wobei als Photoinitiatoren spezifische Carbamate eingesetzt werden.

[0004] Ko et al. berichten in J. of Polymer Science: Polym. Chem. Ed., Vol. 12, 2943–2951 (1974) über BF_4^- Salze mit α -Ammoniumketonen, die bei Belichtung unter α -Spaltung in Radikale zerfallen, jedoch kein freies Amin bilden und damit als latente Basen ungeeignet sind. In J. Chem. Soc. (C), 1971, 1863–1869 werden Bromsalze von α -Ammoniumketonen beschrieben, die bei Belichtung zu protonierten Aminen führen und damit ebenfalls als latente Basen nicht geeignet sind.

[0005] Vor kurzem berichteten Neckers et al in Chem. Mater. 1996, 8, 1360–1362 über neue Systeme zur Photostrukturierung auf der Basis von polymeren Ammonium-Phenylboraten, die bewegliche Benzophenongruppen am Polymergerüst aufweisen.

[0006] In JP 07-070068-A, JP 07-070221-A, und JP 09-328507-A werden Pyridinumborat-Salze als radikalische Photopolymerisationsinitiatoren offenbart.

[0007] In EP-A-377 321 sind photopolymerisierbare Zusammensetzungen, welche als eine Komponente in einer Mischung aus verschiedenen Photoinitiatoren als eine Komponente ein aromatisches Onium-Salz enthalten, beschrieben. Als geeignete Oniumsalze sind unter anderen Tetrahalogenoborate mit Ammonium und entsprechenden Kationen offenbart.

[0008] In J. Org. Chem. USSR 23(4), (1987), 792-96 geben die Autoren eine Übersicht über Dissoziationsprozesse in N-phenylacylimidazolium, welche in pharmazeutischen Anwendungen eingesetzt werden.

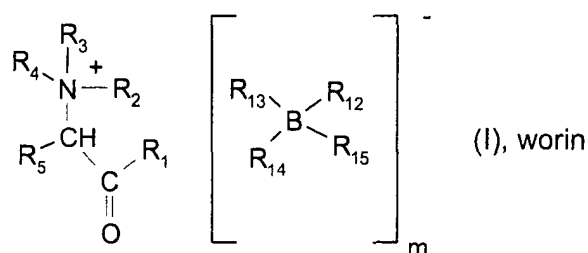
[0009] F. Wiegand et al. offenbaren in Chem. Ber. 94 (1961), 3147-50 die Reaktion von Trimethylammonium-methylid mit Säurechloriden, wobei die entsprechenden Ammoniumsalze erhalten werden.

[0010] Aus Chemical Abstract 80214j sind Tetraphenylborat-Derivative als adrenerge Amine bekannt.

[0011] Es wurde nun überraschend gefunden, dass bestimmte α -Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumketone in Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylboratsalze bei der Belichtung mit sichtbarem Licht oder UV-Licht eine Amin-, Imin- oder Amidinogruppe abspalten. Diese Gruppen sind genügend basisch, um eine Vielzahl von basisch katalysierbaren Reaktionen, insbesondere Polymerisationen, auszulösen. Die Verbindungen weisen eine hohe Empfindlichkeit auf und je nach Wahl des Substitutionsmusters kann das Absorptionsspektrum in einem weiten Bereich variiert werden.

[0012] Die Verbindungen ermöglichen es, sogenannte Eintopfsysteme mit basisch katalysierbaren Oligomeren oder Monomeren herzustellen, die eine ausserordentlich lange Lagerstabilität aufweisen. Erst nach der Belichtung wird beispielsweise eine Polymerisation ausgelöst. Die Systeme können vollständig oder weitgehend lösungsmittelfrei formuliert werden, da die Verbindungen in den Monomeren oder Oligomeren ohne Beeinflussung gelöst werden können. Der aktive Katalysator entsteht erst nach der Belichtung. Diese Systeme können für viele Zwecke eingesetzt werden, wie zum Beispiel für Lackierungen, Beschichtungen, Formmassen oder photolithographische Abbildungen.

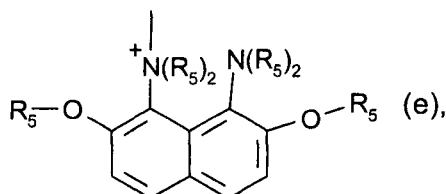
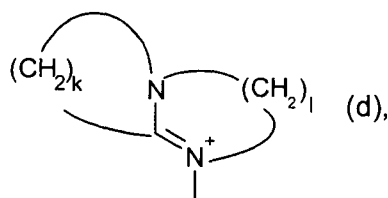
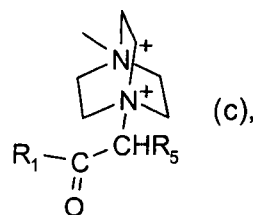
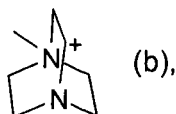
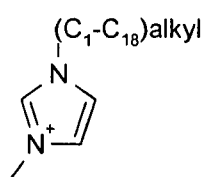
[0013] Ein Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I)



m 1 oder 2 ist und die Anzahl der positiven Ladungen des Kations darstellt;

R₁ ist Phenyl, Naphthyl, Pyrenyl, Thioxanthyl oder Phenothiazinyl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁-C₁₈Alkyl, C₁-C₁₈Haloalkyl, NR₆R₇, CN, NO₂, SR₈ oder OR₈ mono- oder polysubstituiert sind;

R₂, R₃, R₄ jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₈Alkyl darstellen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom eine Gruppe der Strukturformel (a), (b), (c), (d) oder (e) bedeuten



worin

k und l unabhängig voneinander eine Nummer von 2 bis 12 bedeuten;

R₅, R₆, R₇ und R₈ Wasserstoff oder C₁-C₁₈Alkyl darstellen;

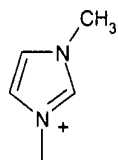
R₁₂, R₁₃, R₁₄ Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl darstellen, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁-C₁₈Alkyl, C₁-C₁₈Haloalkyl, NO₂, OH, CN, OR₈ oder Halogen mono- oder polysubstituiert sind; und

R₁₅ C₁-C₁₈Alkyl oder Phenyl welches unsubstituiert oder mit C₁-C₁₈Alkyl, C₁-C₁₈Haloalkyl, NO₂, OH, CN, OR₈ oder Halogen mono- oder polysubstituiert ist, darstellt; Mit der Massgabe, dass,

wenn R₁₂, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ gleichzeitig Phenyl bedeuten,

(a) R₂, R₃ und R₄ nicht alle gleichzeitig Methyl sind; und

(b) R₂, R₃ und R₄ zusammen kein



darstellen.

[0014] Durch die Wahl des aromatischen oder heteroaromatischen Rest R₁ sowie des jeweiligen Borat-Anions lässt sich das Maximum der Absorption in einem weiten Bereich variieren und damit die Photoempfindlichkeit der Verbindungen vom UV bis in den Tageslichtbereich hinein verschieben.

[0015] Alkyl in den verschiedenen Resten mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl. Bevorzugt ist Alkyl mit 1 bis 12, insbeson-

dere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0016] Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

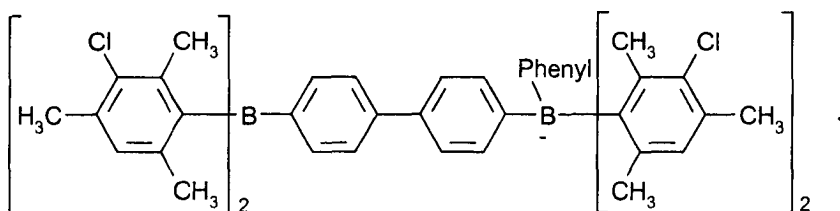
[0017] Beispiele für C_1 - C_{18} -Halogenalkyl sind ganz oder teilweise halogeniertes C_1 - C_{18} -Alkyl. Beispiele hierfür sind die Stellungsisomeren von Mono- bis Decafluorpentyl, Mono- bis Octafluorbutyl, Mono- bis Hexafluorpropyl, Mono- bis Tetrafluorethyl sowie Mono- und Difluormethyl sowie die entsprechenden Chlor, Brom und Iod Verbindungen. Bevorzugt sind die perfluorierten Alkylreste. Beispiele hierfür sind Perfluorpentyl, Perfluorbutyl, Perfluorpropyl, Perfluorethyl und insbesondere Trifluormethyl.

[0018] Beispiele für die NR_6R_7 Aminogruppe sind die jeweiligen Monoalkyl- oder Dialkylaminogruppen wie Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, Octadecylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Di-n-butylamino Di-isobutylamino, Dipentylamino, Di-hexylamino oder Dioctadecylamino. Weitere Dialkylaminogruppen sind solche, bei denen die beiden Reste unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind wie beispielsweise Methylethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisobutylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisobutylamino, Ethyl-tert-butylamino, Isopropyl-n-butylamino oder Isopropylisobutylamino.

[0019] Die Alkoxygruppe OR_8 mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt ist Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z. B. 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0020] Beispiele für die Thioalkylgruppe SR_8 sind Thiomethyl, Thioethyl, Thiopropyl, Thiobutyl, Thiopentyl, Thiohexyl, Thioheptyl, Thiooctyl oder Thiooctadecyl, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können.

[0021] Geeignete Boratanionen zum Stickstoffbasenkation in den Verbindungen der Formel I sind beispielsweise auch US 4772530, GB 2307474, GB 2307473, GB 2307472, EP 775706 zu entnehmen. Beispiele sind Triphenylbutylborat, Triphenylhexylborat, Triphenylmethylborat, Dimesityl-phenyl-methyl- oder -butylborat, Di(bromomesityl)-phenyl-methyl- oder -butylborat, Tris(3-fluorphenyl)-hexylborat, Tris(3-fluorphenyl)-methyl- oder -butylborat, Dichloromesitylphenyl-methyl- oder -butylborat, Tris(dichloromesityl)-methylborat, Tris(3-chlorphenyl)-hexylborat, Tris(3-chlorphenyl)-methyl- oder -butylborat, Tris(3-bromphenyl)-hexylborat, Tris(3-bromphenyl)-methyl- oder -butylborat, Tris(3,5-difluorphenyl)-hexylborat, Dimesitylbiphenyl-butylborat, Dimesityl-naphthylmethyl- oder -butylborat, Di(o-tolyl)-9-anthracylmethyl- oder -butylborat, Dimesityl-9-phenanthryl-phenyl- oder -butylborat oder



[0022] Die Herstellung dieser Anionen ist in den vorstehend genannten Publikationen beschrieben.

[0023] Die Herstellung der Bromide oder Jodide von den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I erfolgt beispielsweise nach den von A. Padwa, W. Eisenhardt, R. Gruber und D. Pashayan in J. Am. Chem. Soc., 93, 6998 (1971) oder T. Laird and H. Williams, J. Chem. Soc. (C), 3467 (1971) beschriebenen Methoden.

[0024] In analoger Weise werden daraus die Borste erhalten. Die Reaktion kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Vorteilhaft wird ein Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln mitverwendet, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

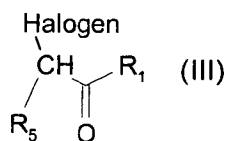
[0025] Die Reaktion wird zweckmässig in einem Temperaturbereich von -10°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Bevorzugt wird sie bei 10°C bis 50°C durchgeführt.

[0026] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, wobei in einem ersten Schritt eine Stickstoffbase der Formel II

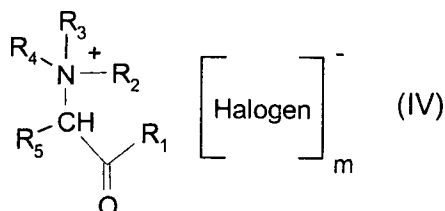


(II)

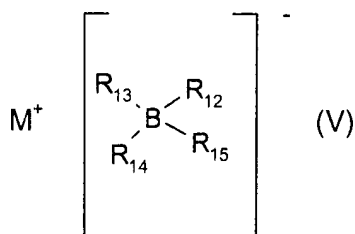
mit einem α -Halogenketon der Formel III



zu einer Verbindung der Formel IV



umgesetzt wird und in einem zweiten Schritt die Verbindungen der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V



zur Verbindung der Formel I umgesetzt wird, worin Halogen Brom oder Iod bedeutet und M Na, K oder Ammonium ist, und die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{15} die vorstehend angegebenen Bedeutungen einschliesslich der Bevorzugungen haben.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

- A) mindestens eine Verbindung der Formel (I) und
- B) mindestens eine organische Verbindung, welche zu einer basenkatalysierten Additions- oder Substitutionsreaktion befähigt ist.

[0028] Die basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktion kann mit niedermolekularen Verbindungen (Monomeren), mit Oligomeren, mit polymeren Verbindungen oder mit einem Gemisch dieser Verbindungen durchgeführt werden. Beispiele für Reaktionen, die sowohl an Monomeren als auch an Oligomeren/Polymere mit den erfindungsgemässen Photoinitiatoren durchgeführt werden können, sind die Knoevenagel-Reaktion oder die Michael-Addition.

[0029] Von besonderer Bedeutung sind Zusammensetzungen, worin die Komponente B) ein anionisch polymerisierbares oder vernetzbares organisches Material ist. Das organische Material kann in Form von einfach oder mehrfach funktionellen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren vorliegen.

[0030] Besonders bevorzugte oligomere/polymere Systeme sind Bindemittel bzw. Lacksysteme wie sie in der Beschichtungsindustrie üblich sind.

[0031] Beispiele für solche basisch katalysierbare Bindemittel, bzw. Lacksysteme sind:

- a) Acrylatcopolymere mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan-Seitengruppen, beispielsweise die im US 4772672 oder US 4444974 beschriebenen Polymeren;
- b) Zweikomponentensysteme aus hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- c) Zweikomponentensysteme aus funktionellen Polyacrylaten und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält;
- d) Zweikomponentensysteme aus fluormodifizierten oder siliconmodifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- e) Zweikomponentensysteme aus (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;

- f) Zweikomponentensysteme aus (Poly)ketiminen und ungesättigten Acrylatharzen oder Acetoacetatharzen oder Methyl- α -acrylamido-methylglykolat;
- h) Zweikomponentensysteme aus (Poly)oxazolidinen und anhydridgruppenhaltigen Polyacrylaten oder ungesättigten Acrylatharzen oder Polyisocyanaten;
- i) Zweikomponentensysteme aus epoxygruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten;
- l) Polymere auf Basis von Allyl-glycidylether;
- m) Zweikomponentensysteme aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat;
- n) Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte CH_2 -Gruppen enthaltendem Polymer, wobei die aktivierten CH_2 -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können, wie dies beispielsweise in der EP 161697 für (Poly)malonatgruppen beschrieben ist. Andere Verbindungen mit aktivierten CH_2 -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cianoacetate.

[0032] Innerhalb dieser basisch katalysierbaren Bindemittel sind folgende besonders bevorzugt:

- b) Zweikomponentensysteme aus hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- c) Zweikomponentensysteme aus funktionellen Polyacrylaten und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält;
- i) Zweikomponentensysteme aus epoxygruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten;
- m) Zweikomponentensysteme aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat, und
- n) Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte CH_2 -Gruppen enthaltendem Polymer, wobei die aktivierten CH_2 -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können. Andere Verbindungen mit aktivierten CH_2 -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cianoacetate.

[0033] Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem (Poly)malonat sowie deren Herstellung sind in der EP 161687 beschrieben. Die Malonatgruppe kann dabei in einem Polyurethan, Polyester, Polyacrylat, Epoxidharz, Polyamid oder Polyvinyl Polymer entweder in der Hauptkette oder in einer Seitenkette gebunden sein. Als α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung kann jede durch eine Carbonylgruppe aktivierte Doppelbindung eingesetzt werden. Beispiele sind Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure. In den Estergruppen können auch zusätzliche Hydroxylgruppen vorhanden sein. Auch Di- und Triester sind möglich.

[0034] Typisch sind zum Beispiel Hexandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacylat. Anstelle der Acrylsäure können auch andere Säuren und deren Ester oder Amide verwendet werden wie zum Beispiel Crotonsäure oder Zimtsäure.

[0035] Die Komponenten des Systems reagieren unter Basenkatalyse bei Raumtemperatur miteinander und bilden ein vernetztes Beschichtungssystem, welches für viele Anwendungen geeignet ist. Aufgrund seiner bereits guten Witterungsbeständigkeit ist es zum Beispiel auch für Aussenanwendungen geeignet und kann bei Bedarf zusätzlich durch UV-Absorber und andere Lichtschutzmittel stabilisiert werden.

[0036] Als Komponente B) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kommen weiterhin Epoxysysteme in Frage. Für die Herstellung von erfindungsgemässen härtbaren Gemischen mit Epoxidharzen als Komponente B) eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für solche Epoxidharze sind:

- I) Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen. Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.
- II) Polyglycidyl- oder Poly-(β -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Ka-

talysators und anschliessende Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, wie von Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Sie leiten sich aber auch beispielsweise von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, ab oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan. Die Glycidylether können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie von Novolaken, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol oder durch Kondensation mit Bisphenolen, solche der oben genannten Art.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptopmethylphenyl)-ether ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl-oxo)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

[0037] Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyl-oxopropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyl-oxo-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

[0038] Als Komponente B) können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden. Erfindungsgemäss ist daher auch eine Zusammensetzung, worin die Komponente B) ein Epoxidharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Epoxidharzen ist.

[0039] Die Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator, Komponente A), vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B).

[0040] Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator, Komponente A), verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z. B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylamin-derivate, wie z. B. N-Diethyl-hydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, welche den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

[0041] Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind nachfolgend angegeben.

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-1, 2-(31,5'-Di-tert-bu-

tyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzo-triazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Do-decyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyl-

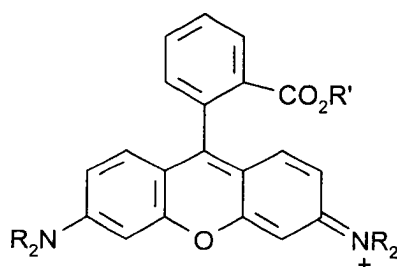
len-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Beispiele für weitere Zusätze sind:

[0042] Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

[0043] Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

[0044] Neben den vorstehend angegebenen Additiven können noch zusätzliche Coinitiatoren vorhanden sein. In der Regel handelt es sich dabei um Farbstoffe, die beispielsweise durch Energieübertragung oder Elektronenübertragung die Gesamtquantenausbeute verbessern. Geeignete Farbstoffe, welche als Coinitiatoren zugesetzt werden können, sind z. B. Triarylmethane, z. B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z. B. Methylen Blau, Xanthone, Thioxanthone, Oxazine, Acridine oder Phenazine, z. B. Safranin, und Rhodamine der Formel



worin R für Alkyl- oder Arylreste steht und R' Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest darstellt, z. B. Rhodamin B, Rhodamin 6G oder Violarin R, ausserdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G.

[0045] Bevorzugt sind Thioxanthone, Oxazine, Acridine, Phenazine und Rhodamine.

[0046] Ebenfalls geeignet sind in diesem Zusammenhang Kombinationen von Farbstoffen mit Borsten wie sie beispielsweise in US 4772530, GB 2307474, GB 2307473, GB 2307472 und EP 775706 beschrieben sind.

[0047] Neben den vorstehend beschriebenen basisch katalysierbaren (härtbaren) Bindemitteln, Komponente B), kann die Zusammensetzung auch noch weitere Bindemittel enthalten. Möglich sind zum Beispiel weitere olefinisch ungesättigte Verbindungen. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

[0048] Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Eisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

[0049] Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acylierte Epoxidharze, acylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie malest-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

[0050] Besonders geeignet sind z. B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Iso-pren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

[0051] Werden solche radikalisch härtbaren Monomeren, Oligomeren/Polymeren zusätzlich verwendet, so ist es zweckmässig einen weiteren radikalisch zerfallenden Photoinitiator zuzusetzen. Solche Photoinitiatoren sind bekannt und werden grosstechnisch hergestellt. Beispiele sind Benzophenon, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketone, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Monoacylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide, Ferrocene oder Titanocene. Beispiele sind in der EP 284561 genannt. Derartige Polymersysteme, bei denen die Härtung/Vernetzung nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt, werden auch als Hybridsysteme bezeichnet.

[0052] Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch nicht reaktive Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des nicht reaktiven Bindemittels kann z. B. 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des nicht reaktiven Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und den hierfür geforderten Eigenschaften wie zum Beispiel Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

[0053] Geeignete Bindemittel sind z. B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000–2000000, bevorzugt 10000–1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z. B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolteterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

[0054] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung basenkatalysierter Reaktionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine erfindungsgemässe Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben, mit Licht einer Wellenlänge von 200 nm bis 650 nm bestrahlt wird.

[0055] In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, dass während oder nach der Belichtung erwärmt wird. Auf diese Weise lässt sich die Vernetzungsreaktion vielfach noch beschleunigen.

[0056] Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm über das UV-Gebiet bis in den Infrarotbereich (ca. 20000 nm, insbesondere 1200 nm) und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metalldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem zu belichtenden Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind auch Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser. Auch Laser im sichtbaren Bereich oder im IR-Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien und die Möglichkeit der Anpassung eines Farbstoffes als Coinitiator an die Laserlinie sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

[0057] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke eingesetzt werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weisslack, z. B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als Pulverlack, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßen-

markierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrigalkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists und als Lötstoppsmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographieverfahren, wie es z. B. in US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

[0058] In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

[0059] Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z. B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind. Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z. B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

[0060] Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester.

[0061] Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z. B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

[0062] Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca. 0,1 µm bis mehr als 100 µm.

[0063] Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen können auch bildmässig belichtet werden. Sie finden dann Anwendung als Negativresists. Sie eignen sich für die Elektronik (Galvanoresist, Aetzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten, Flexo- und Hochdruckplatten oder Siebdruckformen, die Herstellung von Stempeln, den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

[0064] Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

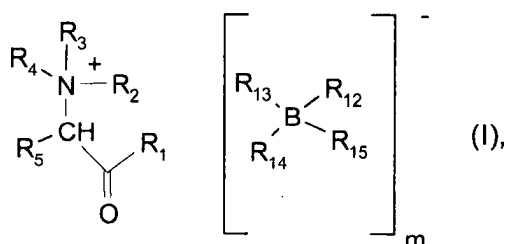
[0065] Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für

kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50–150°C, bevorzugt bei 80–130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

[0066] Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

[0067] Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

[0068] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel I



als Photoinitiator für photochemisch induzierte basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen, insbesondere zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen, worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} und m die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

[0069] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die vorstehend genannte Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.

[0070] Die Verbundmasse besteht in der Regel aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z. B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K. -P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366–370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtungsaktivität und Vergilbungssistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z. B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten.

[0071] Beispiele und Bevorzugungen für basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen sind vorstehend genannt.

[0072] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Insbesondere interessant ist dabei die vorstehend erwähnte Belichtung mittels eines Laserstrahls.

[0073] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten. Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind polymerisierte oder vernetzte erfindungsgemässe Zusammensetzungen.

[0074] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

[0075] In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

"Ph" für Phenyl, "Me" für Methyl, "Et" für Ethyl, "Hex" für Hexyl, "Ar" für Aryl, "DMSO" für Dimethylsulfoxid, "U. V." für Ultraviolett Spektren, "I. R." für Infrarot Spektren, " ^1H NMR" für Wasserstoff-Kernresonanzspektren (Angabe der Verschiebungswerte in ppm), " ^{13}C NMR" Kohlenstoff-Kernresonanzspektren (Angabe der Verschiebungswerte in ppm)

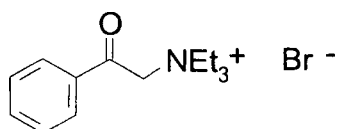
Beispiele A: Herstellung der Bromide und Iodide

Allgemeines Verfahren

[0076] Ein Äquivalent Stickstoffbase wird in Diethylether bei Raumtemperatur gerührt. Ein Äquivalent einer Lösung des entsprechenden α -Bromketons in Toluol wird zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Das ausgefallene Bromid wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Ausbeuten von 80 bis 90%.

[0077] In den Beispielen bedeuten die Extinktionskoeffizienten ϵ die molaren Extinktionskoeffizienten in der Einheit l/mol cm.

Beispiel A1

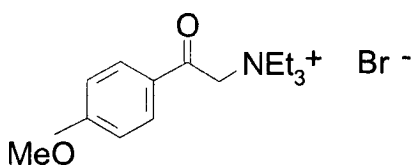


Analyse für $C_{14}H_{22}NOBr$: berechnet: C 56.01; H 7.39; N 4.67; Br 26.61. Gefunden: C 56.02; H 7.34; N 4.45; Br 26.82.

U. V. ($CHCl_3$) max. bei 255 nm (ϵ 13300).

1H NMR ($CDCl_3$): 8.03 (2H, d, ArH), 7.38 (1H, t, ArH), 7.23 (2H, m, ArH), 5.20 (2H, s, CH_2), 3.69 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.16 (9H, t, CH_2CH_3).

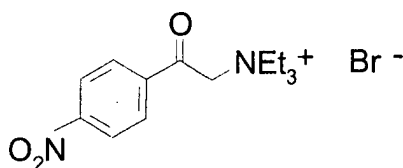
Beispiel A2



U. V. ($CHCl_3$) max. bei 294 nm (ϵ 16800).

1H NMR ($CDCl_3$): 8.37 (2H, d, ArH), 7.00 (2H, d, ArH), 5.44 (2H, s, CH_2), 3.88 (9H, q und s, CH_2CH_3 und OCH_3) und 1.41 (9H, t, CH_2CH_3).

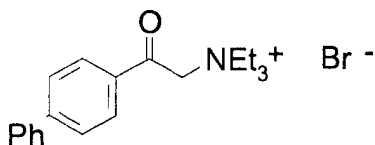
Beispiel A3



U. V. (MeOH) max. bei 261 nm (ϵ 12800).

1H NMR ($CDCl_3$): 8.63 (2H, d, ArH), 8.30 (2H, d, ArH), 5.84 (2H, s, CH_2), 3.86 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.41 (9H, t, CH_2CH_3).

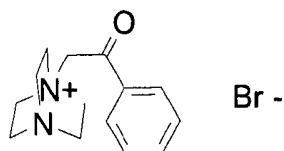
Beispiel A4



U. V. ($CHCl_3$) max. bei 243 nm (ϵ 3000) und 305 nm (ϵ 24000).

1H NMR ($CDCl_3$): 8.41 (2H, d, ArH), 7.74 (2H, d, ArH), 7.58 (2H, d, ArH), 7.44 (3H, m, ArH), 5.57 (2H, s, CH_2), 3.87 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.42 (9H, t, CH_2CH_3).

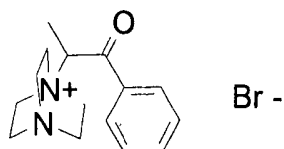
Beispiel A5



U. V. (H₂O) max. bei 252 nm (ϵ 14100).

¹H NMR (D₂O): 8.01 (2H, d, ArH), 7.79 (1H, t, ArH), 7.66 (2H, t, ArH), 3.81 (6H, t, NCH₂) und 3.31 (6H, t, NCH₂).

Beispiel A6

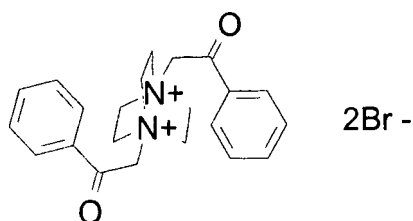


Analyse für C₁₅H₂₁N₂OBr: berechnet C 55.39; H 6.51; N 8.61; Br 24.57; gefunden: C 55.11; H 6.59; N 8.70; Br 24.65.

U. V. (CHCl₃) max. bei 259 nm (ϵ 14000).

¹H NMR (CDCl₃): 8.15 (2H, d, ArH), 7.50 (1H, t, ArH), 7.37 (2H, t, ArH), 6.03 (1H, q, CH), 3.99 (3H, t, NCH₂), 3.85 (3H, t, NCH₂), 3.14 (6H, m, NCH₂) und 1.59 (3H, d, CH₃).

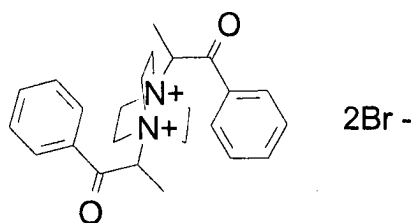
Beispiel A7



U. V. (H₂O) max. bei 254 nm (ϵ 28200).

¹H NMR (D₂O): 8.01 (4H, d, ArH), 7.80 (2H, t, ArH), 7.62 (4H, t, ArH) und 4.50 (12H, s, NCH₂).

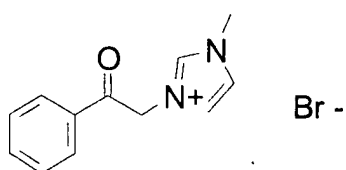
Beispiel A8



U. V. (MeOH) max. bei 256 nm (ϵ 23500).

¹H NMR (D₂O): 8.07 (4H, d, ArH), 7.82 (2H, t, ArH), 7.66 (4H, t, ArH), 5.74 (2H, q, CH), 4.53 (6H, m, NCH₂), 4.30 (6H, m, NCH₂) und 1.85 (6H, d, CH₃).

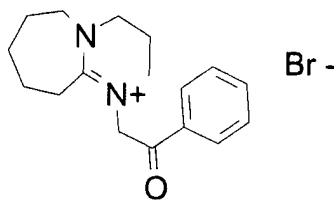
Beispiel A9



U. V. (CD₃CN) max. bei 245 (ϵ 14600) und 281 (ϵ 1500).

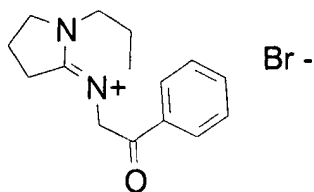
¹H NMR (DMSO): 9.06 (1H, s, ArH), 8.05 (2H, d, ArH), 7.80-7.60 (5H, m, ArH), 6.06 (2H, s, CH₂) und 3.95 (3H, s, NCH₃).

Beispiel A10



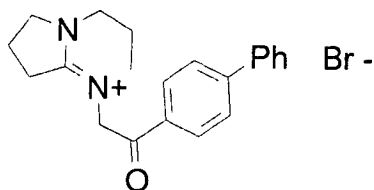
¹H NMR (CDCl₃): 8.07 (2H, d, ArH), 7.63 (1H, t, ArH), 7.50 (2H, t, ArH), 5.57 (2H, s, CH₂), 3.67 (4H, m, NCH₂) und 3.5-1.3 (12H, m, CH₂).

Beispiel A11



¹H NMR (CDCl₃): 8.02 (2H, d, ArH), 7.61 (1H, t, ArH), 7.48 (2H, t, ArH), 5.33 (2H, s, CH₂), 3.84 (2H, t, NCH₂), 3.67 (4H, m, NCH₂), 3.14 (2H, m, CH₂) und 2.3-2.1 (4H, m, CH₂).

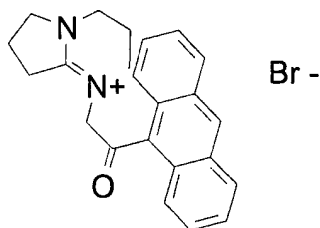
Beispiel A12



U. V. (CHCl_3) max. bei 297 nm (ϵ 22000).

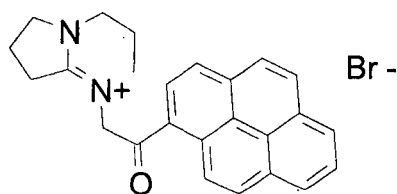
¹H NMR (CDCl₃): 8.08 (2H, d, ArH), 7.67 (2H, d, ArH), 7.54 (2H, d, ArH), 7.37 (3H, m, ArH), 5.37 (2H, s, CH₂), 3.84 (2H, t, NCH₂), 3.54 (4H, m, NCH₂), 3.11 (2H, m, CH₂) und 2.3–2.1 (4H, m, CH₂).

Beispiel A13



¹H NMR (CDCl₃): 8.57 (1H, s, ArH), 8.07 (2H, d, ArH), 7.64-7.50 (6H, m, ArH), 4.96 (2H, s, CH₂), 3.94 (2H, t, NCH₂), 3.82 (2H, t, NCH₂), 3.65 (4H, t, CH₂), 3.45-3.30 (6H, m, CH₂) und 2.4-2.1 (6H, m, CH₂).

Beispiel A14

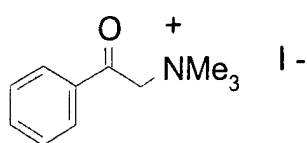


U. V. (CHCl_3) max. bei 245 nm (ϵ 30500), 291 nm (ϵ 22300), 371 nm (ϵ 17500) und 403 nm (ϵ 14900).

^1H NMR (CDCl_3): 9.10 (1H, d, ArH), 8.66 (1H, d, ArH), 8.3-7.8 (7H, m, ArH), 5.56 (2H, s, CH_2), 3.85 (2H, t, NCH_2), 3.57 (2H, t, NCH_2), 3.23 (2H, t, CH_2) und 2.4-2.1 (6H, m, CH_2).

[0078] Die α -Iodketone werden aus kommerziell erhältlichen α -Bromketonen über eine Finkelstein Reaktion hergestellt. Die Iodide werden dann analog der vorstehend beschriebenen Bromide hergestellt.

Beispiel A15

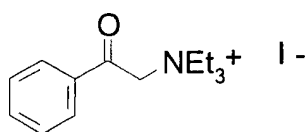


Analyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NOI}$: berechnet C 43.30; H 5.29; N 4.59; I 41.59. Gefunden: C 43.32; H 5.22; N 4.59; I 41.82.

U. V. (CHCl_3) max. bei 246 nm (ϵ 25800).

^1H NMR (CD_3CN): 8.00 (2H, d, ArH), 7.70 (1H, t, ArH), 7.57 (2H, t, ArH), 5.18 (2H, s, CH_2) und 3.37 (9H, s, CH_3).

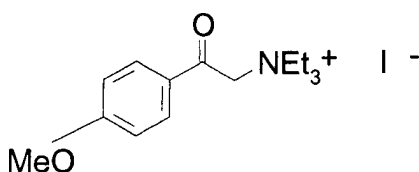
Beispiel A16



U. V. (CHCl_3) max. bei 249 nm (ϵ 18900).

^1H NMR (CDCl_3): 8.19 (2H, d, ArH), 7.58 (1H, t, ArH), 7.43 (2H, t, ArH), 5.25 (2H, s, CH_2), 3.82 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.34 (9H, t, CH_2CH_3).

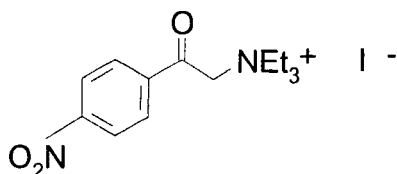
Beispiel A17



U. V. (CHCl_3) max. bei 245 nm (ϵ 10300) und 295 nm (ϵ 18100).

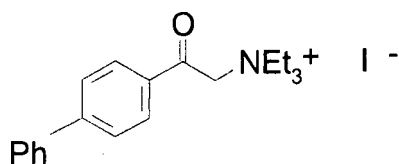
^1H NMR (CDCl_3): 8.25 (2H, d, ArH), 6.93 (2H, d, ArH), 5.20 (2H, s, CH_2), 3.82 (9H, q und s, CH_2CH_3 und OCH_3) und 1.37 (9H, t, CH_2CH_3).

Beispiel A18



^1H NMR (CDCl_3): 8.59 (2H, d, ArH), 8.32 (2H, d, ArH), 5.68 (2H, s, CH_2), 3.86 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.44 (9H, t, CH_2CH_3).

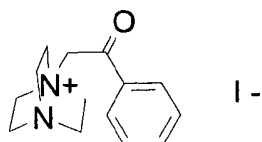
Beispiel A19



U. V. (CHCl₃) max. bei 244 nm (ϵ 11100) und 305 nm (ϵ 23400).

¹H NMR (CDCl₃): 8.38 (2H, d, ArH), 7.72 (2H, d, ArH), 7.57 (2H, d, ArH), 7.42 (3H, m, ArH), 5.40 (2H, s, CH₂), 3.88 (6H, q, CH₂CH₃) und 1.42 (9H, t, CH₂CH₃).

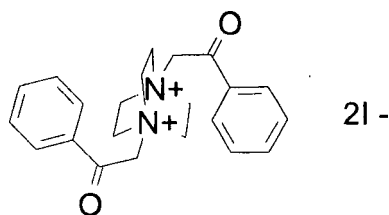
Beispiel A20



U. V. (MeOH) max. bei 249 nm (ϵ 14900).

¹H NMR (D₂O): 8.00 (2H, d, ArH), 7.78 (1H, t, ArH), 7.64 (2H, t, ArH), 3.81 (6H, t, NCH₂) und 3.31 (6H, t, NCH₂).

Beispiel A21

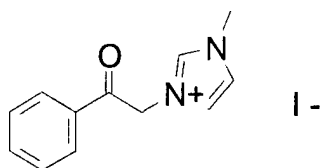


Analyse für C₂₂H₂₆N₂O₂I₂: berechnet C 43.73; H 4.34; N 4.64; I 42.00. Gefunden: C 43.29; H 4.24; N 4.29; I 41.82.

U. V. (MeOH) max. bei 252 nm (ϵ 28400).

¹H NMR (DMSO): 8.04 (4H, d, ArH), 7.79 (2H, t, ArH), 7.64 (4H, t, ArH), 5.55 (4H, s, CH₂) und 4.31 (12H, s, NCH₂).

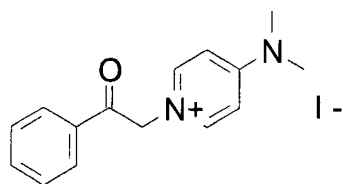
Beispiel A22



U. V. (CH₃CN) max. bei 246 (ϵ 27400).

¹H NMR (DMSO): 9.03 (1H, s, ArH), 8.05 (2H, d, ArH), 7.80-7.60 (5H, m, ArH), 6.04 (2H, s, CH₂) und 3.95 (3H, s, NCH₃).

Beispiel A23

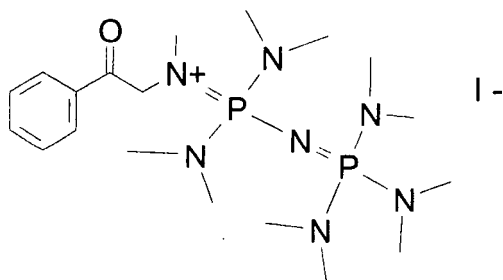


Analyse für C₁₅H₁₇N₂OI: berechnet C 48.93; H 4.65; N 7.61; I 34.46. Gefunden: C 48.89; H 4.60; N 7.34; I 34.48.

U. V. (CH₃CN) max. bei 257 (ε 20500), 289 nm (ε 26200) und 364 (ε 7000).

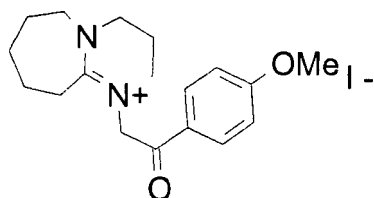
¹H NMR (DMSO): 8.18 (2H, d, ArH), 8.03 (2H, d, ArH), 7.76 (1H, t, ArH), 7.64 (2H, d, ArH), 7.12 (2H, d, ArH), 5.96 (2H, s, CH₂) und 3.23 (6H, s, NCH₃).

Beispiel A24



Analyse für C₂₀H₄₂N₇OP₂I: berechnet C 41.03; H 7.23; N 16.75; I 21.68. Gefunden: C 40.62; H 7.49; N 17.10; I 21.56.

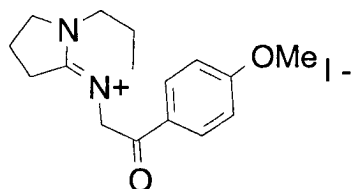
Beispiel A25



U. V. (CHCl₃) max. bei 245 nm (ε 9500), 288 nm (ε 23500) und 366 nm (ε 4100).

¹H NMR (CDCl₃): 7.98 (2H, d, ArH), 6.92 (2H, d, ArH), 5.35 (2H, s, CH₂), 3.81 (3H, s, OCH₃), 3.65 (4H, m, NCH₂) und 3.5-1.3 (12H, m, CH₂).

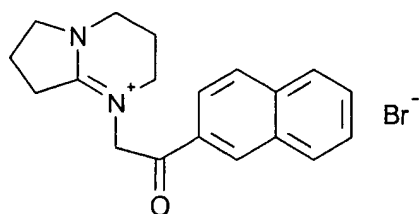
Beispiel A26



U. V. (CHCl₃) max. bei 247 nm (ε 9800) und 287 nm (ε 19500).

¹H NMR (CDCl₃): 7.97 (2H, d, ArH), 6.95 (2H, d, ArH), 5.14 (2H, s, CH₂), 3.85 (5H, m, NCH₂ und OCH₃), 3.55 (4H, m, NCH₂), 3.10 (2H, m, NCH₂) und 2.4-2.2 (4H, m, CH₂).

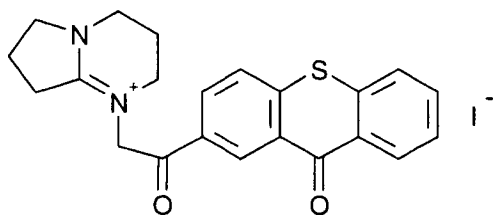
Beispiel A27:



I. R. (KBr): 1690 cm⁻¹, 1665 cm⁻¹ (C=O).

¹H NMR (CDCl₃): 8.72 (1H, s, ArH), 8.02 (2H, m, ArH), 7.85 (2H, m, ArH), 7.56 (2H, m, ArH), 5.45 (2H, s, CH₂), 3.84 (2H, t, NCH₂), 3.58 (4H, m, NCH₂), 3.17 (2H, m, CH₂) und 2.3-2.1 (4H, m, CH₂).

Beispiel A28:



I. R. (KBr): 1695 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} (C=O), 1640 cm^{-1} .

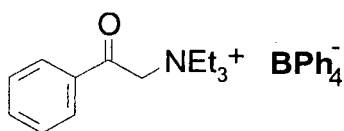
^1H NMR (CDCl_3): 8.95 (1H, d, ArH), 8.43 (1H, d, ArH), 8.14 (1H, dd, ArH), 7.54 (4H, m, ArH), 5.42 (2H, s, CH_2), 3.91 (2H, t, NCH_2), 3.71 (2H, t, NCH_2), 3.62 (2H, t, NCH_2), 3.25 (2H, t, NCH_2) und 2.4-2.2 (4H, m, CH_2).

Beispiele B: Herstellung der Boratsalze

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der Tetraphenylborate

[0079] Ein Äquivalent der Bromide wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer wässrigen Lösung von Na-Tetraphenylborat zugegeben. Das ausgefallene Tetraphenylboratsalz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 95%.

Beispiel B1



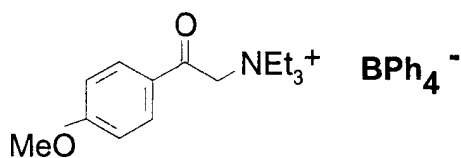
Analyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{NOB}$: berechnet: C 84.59; H 7.85; N 2.60; gefunden: C 84.31; H 8.18; N 2.16.

U. V. (CHCl_3) max. bei 251 nm (ϵ 18900).

^1H NMR (CDCl_3): 7.63 (3H, m, ArH), 7.28 (10H, m, ArH), 6.94 (8H, t, ArH), 6.80 (4H, t, ArH), 3.78 (2H, s, CH_2), 2.81 (6H, q, CH_2CH_3) und 0.75 (9H, t, CH_2CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3): 189.93, 165.96, 165.17, 164.39, 163.61, 136.72, 135.49, 133.99, 129.44, 128.43, 128.37, 128.24, 128.04, 127.87, 127.81, 127.66, 127.48, 127.40, 127.37, 126.24, 126.20, 126.16, 126.12, 122.27, 116.68, 58.60, 54.50 und 7.41.

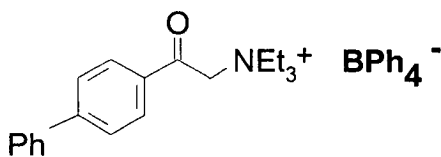
Beispiel B2



Analyse für $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{NO}_2$: berechnet: C 82.24; H 7.79; N 2.46; gefunden: C 82.05; H 8.21; N 2.24.

^1H NMR (DMSO): 8.04 (2H, d, ArH), 7.16 (10H, m, ArH), 6.93 (8H, t, ArH), 6.80 (4H, t, ArH), 5.09 (2H, s, CH_2), 3.89 (3H, s, OCH_3), 3.59 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.20 (9H, t, CH_2CH_3).

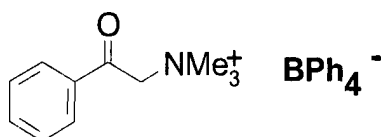
Beispiel B3



Analyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{NOB}$: berechnet: C 85.84; H 7.53; N 2.28; gefunden: C 85.86; H 7.55; N 2.04.

^1H NMR (DMSO): 8.15 (2H, d, ArH), 7.95 (2H, d, ArH), 7.81 (2H, d, ArH), 7.50 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.93 (8H, t, ArH), 6.80 (4H, t, ArH), 5.21 (2H, s, CH_2), 3.62 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.25 (9H, t, CH_2CH_3).

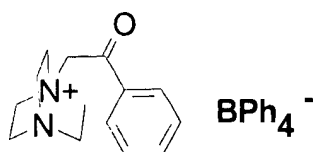
Beispiel B4



Analyse für $C_{35}H_{36}NOB$: berechnet: C 84.50; H 7.29; N 2.82; gefunden: C 84.52; H 7.29; N 2.64.

1H NMR (DMSO): 7.99 (2H, d, ArH), 7.77 (1H, t, ArH), 7.63 (2H, t, ArH), 7.18 (8H, m, ArH), 6.93 (8H, t, ArH), 6.79 (4H, t, ArH), 5.27 (2H, s, CH_2) und 3.31 (9H, s, CH_3).

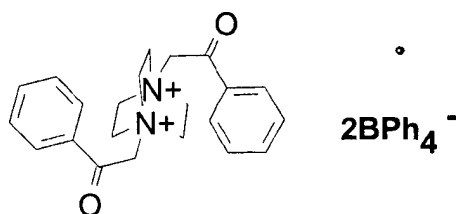
Beispiel B5



Analyse für $C_{38}H_{39}N_2OB$: berechnet: C 82.90; H 7.14; N 5.09; gefunden: C 82.78; H 7.12; N 4.79.

1H NMR (CD_3COCD_3): 8.02 (2H, d, ArH), 7.71 (1H, t, ArH), 7.58 (2H, t, ArH), 7.35 (8H, m, ArH), 6.92 (8H, m, ArH), 6.77 (4H, m, ArH), 3.87 (6H, m, NCH_2) und 3.33 (6H, m, NCH_2).

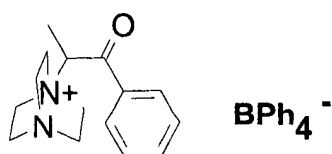
Beispiel B6



Analyse für $C_{70}H_{66}N_2O_2B_2$: berechnet: C 85.02; H 6.73; N 2.83; gefunden: C 84.97; H 6.60; N 2.87.

1H NMR (CD_3COCD_3): 8.00 (4H, d, ArH), 7.77 (2H, t, ArH), 7.60 (4H, t, ArH), 7.34 (16H, m, ArH), 6.93 (16H, m, ArH), 6.78 (8H, m, ArH), 5.63 (2H, s, CH_2) und 4.69 (12H, m, NCH_2).

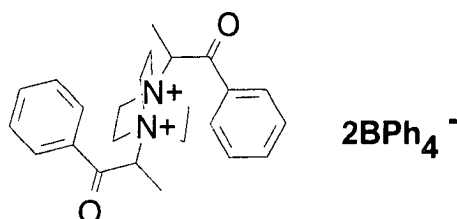
Beispiel B7



Analyse für $C_{39}H_{41}N_2OB$: berechnet: C 82.97; H 7.32; N 4.96; gefunden: C 82.67; H 7.11; N 4.92.

1H NMR (CD_3COCD_3): 8.00 (2H, d, ArH), 7.67 (1H, t, ArH), 7.50 (2H, t, ArH), 7.22 (8H, m, ArH), 6.79 (8H, m, ArH), 6.64 (4H, m, ArH), 5.45 (1H, q, CH), 3.83 (3H, m, NCH_2), 3.57 (3H, m, NCH_2), 3.16 (6H, m, NCH_2) und 1.65 (3H, d, CH_3).

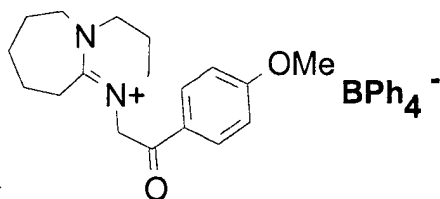
Beispiel B8



1H NMR (CD_3COCD_3): 7.97 (4H, d, ArH), 7.66 (2H, t, ArH), 7.51 (4H, t, ArH), 7.22 (16H, m, ArH), 6.79 (16H,

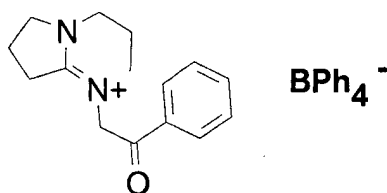
m, ArH), 6.65 (8H, m, ArH), 5.88 (2H, m, CH), 4.57 (6H, m, NCH₂), 4.35 (6H, m, NCH₂) und 1.78 (6H, m, CH₃).

Beispiel B9



¹H NMR (CDCl₃): 7.57 (2H, d, ArH), 7.5-6.8 (22H, m, ArH), 3.88 (3H, s, OCH₃), 3.85 (2H, s, CH₂), 3.23 (2H, m, CH₂), 3.06 (3H, m, CH₂), 2.87 (1H, m, CH₂), 2.53 (2H, t, CH₂), 1.87 (2H, m, CH₂) und 1.7-1.3 (6H, m, CH₂).

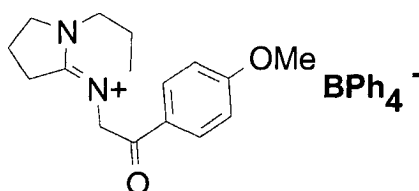
Beispiel B10



Analyse für C₃₉H₃₉N₂O₂B: berechnet: C 83.27; H 6.99; N 4.98; gefunden: C 82.90; H 7.20; N 4.97.

¹H NMR (C₆D₆): 7.78 (3H, m, ArH), 7.61 (5H, m, ArH), 7.15 (14H, m, ArH), 6.77 (3H, m, ArH), 3.35 (2H, s, CH₂), 2.22 (2H, q, CH₂), 1.8-1.0 (12H, m, CH₂) und 0.23 (9H, t, CH₃).

Beispiel B11

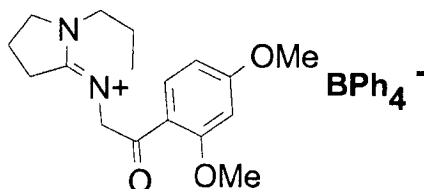


Analyse für C₄₀H₄₃N₂O₂B: berechnet: C 80.80; H 7.29; N, 4.71; gefunden: C 81.01; H 7.29; N 4.62.

U. V. (CH₃CN) max. bei 275 nm (ε 20100).

¹H NMR (CDCl₃): 7.62 (2H, d, ArH), 7.5-6.8 (22H, m, ArH), 3.90 (3H, s, OCH₃), 3.79 (2H, s, CH₂), 3.51 (2H, t, CH₂), 3.17 (2H, t, CH₂), 2.79 (2H, t, CH₂), 2.53 (2H, t, CH₂) und 1.86 (6H, m, CH₂).

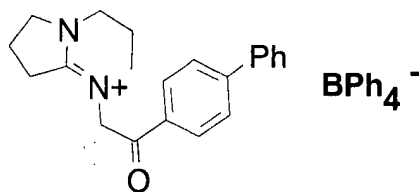
Beispiel B12



U. V. (CHCl₃) max. bei 243 nm (ε 11800), 274 nm (ε 14900) und 312 nm (ε 9400).

¹H NMR (CDCl₃): 7.88 (1H, d, ArH), 7.45 (8H, m, ArH), 6.94 (8H, t, ArH), 6.57 (1H, dd, ArH), 6.41 (1H, d, ArH), 4.07 (2H, s, CH₂), 3.86 (3H, s, OCH₃), 3.61 (3H, s, OCH₃), 3.00 (2H, t, CH₂), 2.65 (2H, t, CH₂), 2.56 (2H, t, CH₂), 1.53 (2H, t, CH₂) und 1.30 (6H, m, CH₂).

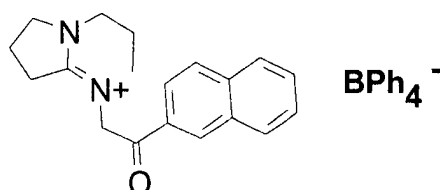
Beispiel B13



Analyse für $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{OB}$: berechnet: C 84.63; H 6.79; N 4.39; gefunden: C 84.50; H 6.84; N 4.35.

^1H NMR (CDCl_3): 7.7-6.7 (29H, m, ArH), 3.71 (2H, s, CH_2), 3.08 (2H, t, NCH_2), 2.72 (2H, t, NCH_2), 2.53 (2H, t, CH_2) und 1.7-1.4 (6H, m, CH_2).

Beispiel B14

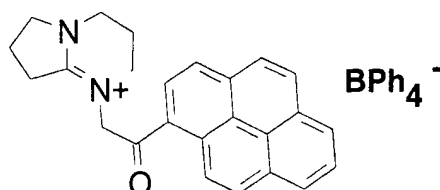


Analyse für $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{OB}$: berechnet: C 84.31; H 6.75; N 4.57; gefunden: C 84.20; H 6.82; N 4.50.

U. V. (CH_3CN) max. bei 250 nm (ϵ 63000) und 284 nm (ϵ 10100).

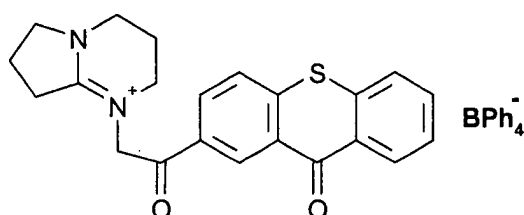
^1H NMR (CD_3CN): 8.58 (1H, s, ArH), 8.00 (4H, m, ArH), 7.68 (2H, m, ArH), 7.27 (8H, m, ArH), 6.98 (8H, m, ArH), 6.83 (4H, t, ArH), 5.04 (2H, s, CH_2), 3.71 (2H, t, NCH_2), 3.40 (4H, m, NCH_2), 2.77 (2H, t, CH_2) und 2.1-1.8 (6H, m, CH_2).

Beispiel B15



U. V. (CHCl_3) max. bei 246 nm (ϵ 40700), 292 nm (ϵ 21100), 374 nm (ϵ 16600) und 406 nm (ϵ 15600).

Beispiel B16



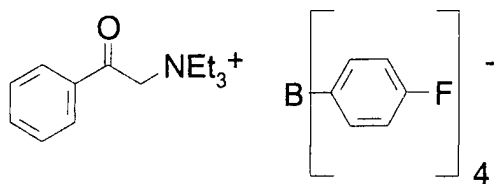
I. R. (KBr): 1695 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} (C=O), 1665 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} .

^1H NMR (CD_3COCD_3): 9.01 (1H, d, ArH), 8.54 (1H, d, ArH), 8.16 (1H, dd, ArH), 7.86 (1H, d, ArH), 7.78 (2H, dd, ArH), 7.64 (1H, m, ArH), 7.35 (8H, m, ArH), 6.79 (4H, t, ArH), 5.18 (2H, s, CH_2), 3.70 (2H, t, NCH_2), 3.58 (2H, t, NCH_2), 3.40 (2H, dd, NCH_2) und 2.7-2.1 (6H, m, CH_2).

Herstellung der Tetra(4-fluorophenyl)boratsalze

[0080] Ein Äquivalent der Bromide wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer wässrigen Lösung von Natriumtetra(4-fluorophenyl)boratdihydrat zugegeben. Das ausgefallene Tetra(4-fluorophenyl)boratsalz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in quantitativer Ausbeute.

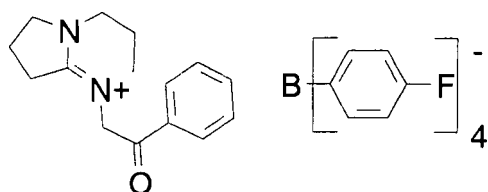
Beispiel B17



U. V. (CHCl₃) max. bei 255 nm (ϵ 16100).

¹H NMR (CDCl₃): 7.81 (2H, d, ArH), 7.63 (1H, t, ArH), 7.45 (2H, t, ArH), 7.16 (8H, m, ArH), 6.67 (8H, m, ArH), 4.36 (2H, s, CH₂), 3.32 (6H, q, CH₂CH₃) und 1.08 (9H, t, CH₂CH₃). ¹³C NMR (C₆D₆): 162.34, 159.20, 137.61, 135.69, 129.57, 128.52, 128.20, 127.88, 116.92, 54.67 und 7.44.

Beispiel B18



Analyse für C₃₉H₃₅N₂OBF₄: berechnet: C 73.82; H 5.56; N 4.41; gefunden: C 73.62; H 5.55; N 4.63.

U. V. (CHCl₃) max. bei 246 nm (ϵ 20700).

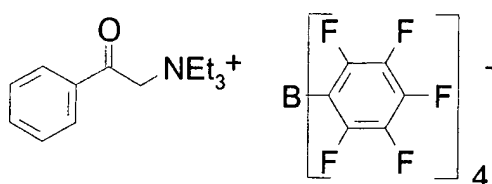
¹H NMR (C₆D₆): 7.74 (2H, d, ArH), 7.61 (8H, m, ArH), 7.34-7.15 (3H, m, ArH), 6.91 (8H, m, ArH), 4.09 (2H, s, CH₂), 2.22 (2H, q, CH₂), 1.8-1.0 (12H, m, CH₂) und 0.23 (9H, t, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃): 197.79, 167.20, 163.43, 141.89, 139.85, 134.37, 133.53, 117.48, 117.43, 117.19, 117.15, 64.01, 59.94, 51.83, 47.73, 35.70, 24.15 und 23.16.

Herstellung von Tetra(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)boratsalz

[0081] Ein Äquivalent der Bromide wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer methanolisch/wässrigen Lösung (3/1) von Tetraethylammonium-tetra(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)borat zugegeben. Das ausgefallene Tetra(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)borat wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in 75% Ausbeute.

Beispiel B19



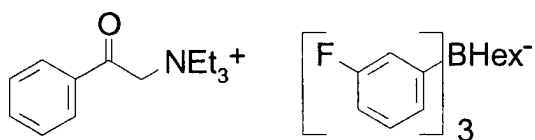
U. V. (CHCl₃) max. bei 256 nm (ϵ 12800).

¹H NMR (CDCl₃): 7.85 (2H, d, ArH), 7.63 (1H, t, ArH), 7.44 (2H, t, ArH), 4.60 (2H, s, CH₂), 3.52 (6H, q, CH₂CH₃) und 1.17 (9H, t, CH₂CH₃).

Herstellung von Tri(3-fluorophenyl)hexylboratsalz

[0082] Ein Äquivalent der Bromide wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer methanolischen Lösung von Tetramethylammonium-tri(3-fluorophenyl)hexylborat zugegeben. Das ausgefallene Tri(3-fluorophenyl)hexylboratsalz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in 75% Ausbeute.

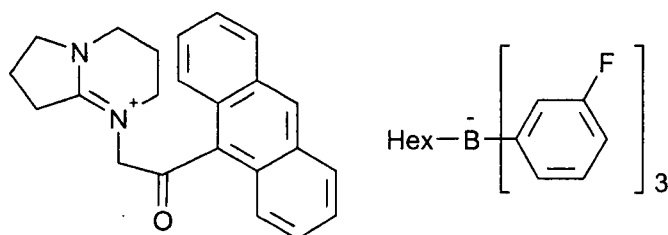
Beispiel B20



U. V. (CHCl₃) max. bei 252 nm (ϵ 17600).

¹H NMR (CDCl₃): 7.68 (3H, m, ArH), 7.49 (2H, t, ArH), 7.22 (3H, d, ArH), 6.99 (6H, m, ArH), 6.53 (3H, m, ArH), 3.78 (2H, s, CH₂), 2.99 (6H, q, CH₂CH₃) und 1.4-0.7 (22H, m, CH₂ und CH₃).

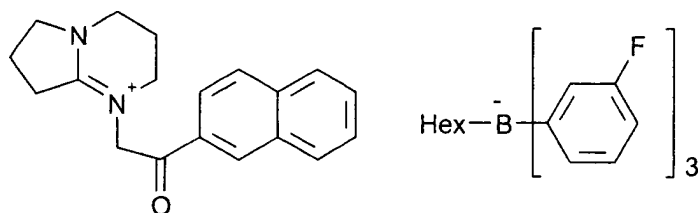
Beispiel B21:



U. V. (CHCl₃) max. Bei 257 nm (ϵ 89900), 369 nm (ϵ 6300) und 388 nm (ϵ 5800).

¹H NMR (CDCl₃): 8.62 (1H, s, ArH), 8.11 (2H, m, ArH), 7.62-7.45 (6H, m, ArH), 7.08 (3H, m, ArH), 6.87 (6H, m, ArH), 6.41 (3H, m, ArH), 4.24 (2H, s, CH₂), 3.44 (2H, t, NCH₂), 3.15 (2H, t, NCH₂), 3.04 (2H, t, NCH₂), 2.51 (2H, t, CH₂), 2.01-1.7 (4H, m, CH₂) und 1.3-0.7 (13H, m, CH₂ und CH₃).

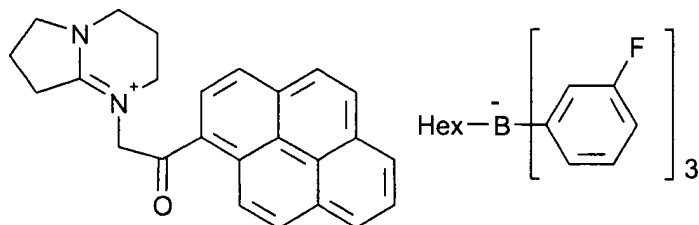
Beispiel B22:



U. V. (CHCl₃) max. bei 256 nm (ϵ 55600), 298 nm (ϵ 11400) und 346 nm (ϵ 2400).

¹H NMR (CDCl₃): 8.21 (1H, s, ArH), 8.01 (1H, d, ArH), 7.90 (2H, m, ArH), 7.81 (1H, d, ArH), 7.64 (2H, m, ArH), 7.21 (3H, m, ArH), 6.94 (6H, m, ArH), 6.49 (3H, m, ArH), 4.16 (2H, s, CH₂), 3.44 (2H, t, NCH₂), 3.06 (2H, t, NCH₂), 2.87 (2H, t, NCH₂), 2.14 (2H, t, CH₂), 2.0-1.7 (4H, m, CH₂) und 1.3-0.7 (13H, m, CH₂ und CH₃).

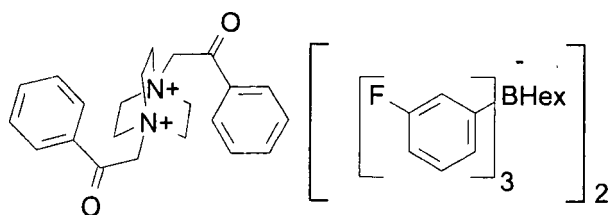
Beispiel B23:



U. V. (CHCl₃) max. bei 246 nm (ϵ 34800), 292 nm (ϵ 24100), 371 nm (ϵ 18500) und 404 nm (ϵ 15800).

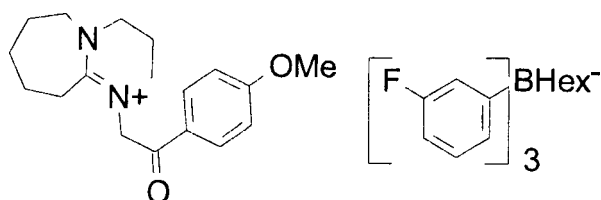
¹H NMR (CDCl₃): 9.16 (1H, d, ArH), 8.3-7.9 (8H, m, ArH), 7.3-6.8 (9H, m, ArH), 6.50 (3H, m, ArH), 4.32 (2H, s, CH₂), 3.36 (2H, t, NCH₂), 3.01 (2H, t, NCH₂), 2.91 (2H, t, NCH₂), 2.18 (2H, t, CH₂), 2.0-1.7 (4H, m, CH₂) und 1.3-0.6 (13H, m, CH₂ und CH₃).

Beispiel B24



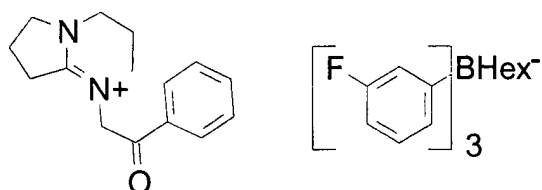
$^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3): 8.00 (4H, d, ArH), 7.77 (2H, t, ArH), 7.60 (4H, t, ArH), 7.34 (16H, m, ArH), 6.93 (16H, m, ArH), 6.78 (8H, m, ArH), 5.63 (2H, s, CH_2) und 4.69 (12H, m, NCH_2), 7.22 (3H, d, ArH), 6.99 (6H, m, ArH), 6.53 (3H, m, ArH), 3.78 (2H, s, CH_2), 2.99 (6H, q, CH_2CH_3) und 1.4-0.7 (22H, m, CH_2 und CH_3).

Beispiel B25



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.47 (2H, d, ArH), 7.0-6.4 (14H, m, ArH), 4.04 (2H, s, CH_2), 3.69 (3H, s, OCH_3), 3.16 (2H, m, CH_2), 3.00 (3H, m, CH_2), 2.85 (1H, m, CH_2), 2.62 (2H, m, CH_2), 1.91 (2H, m, CH_2) und 1.7-0.6 (19H, m, CH_2).

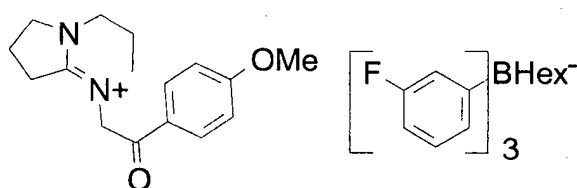
Beispiel B26



U. V. (CHCl_3) max. bei 247 nm (ϵ 24100).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.62 (3H, m, ArH), 7.44 (2H, m, ArH), 7.05 (3H, m, ArH), 6.86 (6H, m, ArH), 6.42 (3H, m, ArH), 3.97 (2H, s, CH_2), 2.62 (2H, t, NCH_2), 2.50 (2H, t, NCH_2), 2.33 (2H, t, NCH_2), 1.74 (2H, t, CH_2), 1.29 (2H, m, CH_2) und 1.15 (2H, m, CH_2).

Beispiel B27

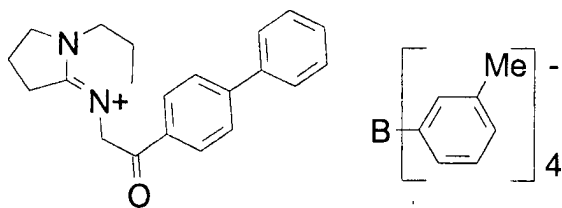


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.62 (2H, d, ArH), 7.08 (3H, m, ArH), 6.86 (8H, m, ArH), 6.42 (3H, m, ArH), 3.96 (2H, s, CH_2), 3.81 (3H, s, OCH_3), 3.30 (2H, t, CH_2), 2.94 (2H, t, CH_2), 2.75 (2H, t, CH_2), 2.03 (2H, t, CH_2), 1.76 (4H, m, CH_2) und 1.3-0.6 (13H, m, CH_2 und CH_3).

Herstellung von Tetra(3-methylphenyl)boratsalz

[0083] Ein Äquivalent der Bromide wird bei Raumtemperatur in Dimethylformamid gerührt und ein Äquivalent einer Lösung von Cäsium-tetrakis(3-methylphenyl)borat in Dimethylformamid zugegeben. Das ausgefallene Tetrakis(3-methylphenyl)boratsalz wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

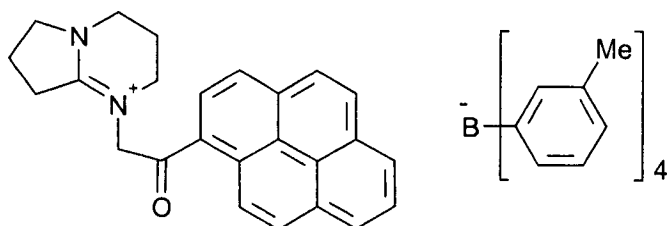
Beispiel B28



U. V. (CHCl_3) max. bei 245 nm (ϵ 17200) und 298 nm (ϵ 23000).

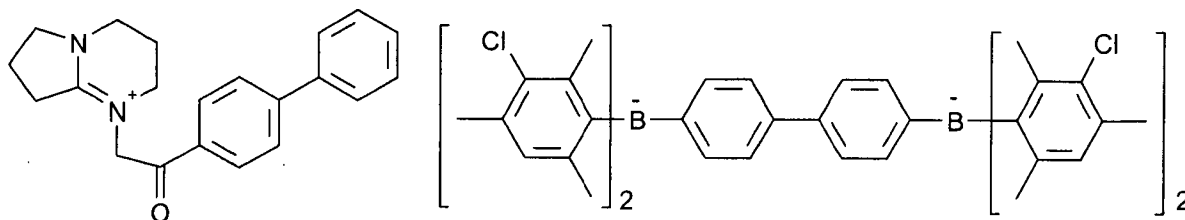
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.57 (5H, m, ArH), 7.43 (4H, m, ArH), 7.31 (4H, m, ArH), 7.21 (4H, m, ArH), 6.77 (4H, t, ArH), 6.57 (4H, d, ArH), 3.51 (2H, s, CH_2), 3.02 (2H, t, CH_2), 2.64 (2H, t, CH_2), 2.49 (2H, t, CH_2), 2.05 (12H, s, CH_3) und 1.7-1.4 (9H, m, CH_3).

Beispiel B29:



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 9.16 (1H, d, ArH), 8.38 (1H, d, ArH), 8.28-8.03 (7H, m, ArH), 7.44 (4H, m, ArH), 7.21 (4H, m, ArH), 7.77 (4H, t, ArH), 6.57 (4H, d, ArH), 3.51 (2H, s, CH_2), 3.02 (2H, t, CH_2), 3.64 (2H, t, CH_2), 2.49 (2H, t, CH_2), 2.05 (12H, s, CH_3) und 1.7-1.4 (9H, m, CH_3).

Beispiel B30:



U. V. (CHCl_3) max. bei 245 nm (ϵ 31900) und 305 nm (ϵ 41800).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.71-7.31 (20H, m, ArH), 6.86-6.57 (6H, m, ArH), 3.88 (2H, s, CH_2), 3.24 (2H, t, CH_2), 2.87 (2H, t, CH_2), 2.62 (2H, t, CH_2), 2.05 (12H, s, CH_3) und 2.4-1.5 (42H, m, CH_2 und CH_3).

Applikationsbeispiele C

Verfahren zur UV-initiierten Michael Addition mit Dimethylmalonat und n-Butylacrylat

[0084] Die latente Base (7.4×10^{-5} mol) und 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (7.4×10^{-5} mol) werden in einer 1:1 Mischung aus Dimethylmalonat und n-Butylacrylat (200 mg, 7.4×10^{-4} mol) gelöst. Die Mischung wird in einem Quarzkolben mit einer Quecksilberhochdrucklampe (200 Watt) aus 30 cm Entfernung belichtet. Nach bestimmter Zeit wird der Umsatz gemessen.

Beispiel C1

[0085] Es wird die Verbindung aus Beispiel B13 eingesetzt. Nach 2 Stunden Belichtung wird ein Umsatz von 55% beobachtet, und nach 6 Stunden sind 100% umgesetzt.

Beispiel C2

[0086] Es wird die Verbindung aus Beispiel B30 eingesetzt. Die Vernetzung wird durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht erzielt.

Basenkatalyse mit Oligomeren/Polymere Verbindungen

Beispiel D1

- Herstellung eines Urethanacrylats auf Basis von Isophorondiisocyanat und 4-Hydroxybutylacrylat.

[0087] Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, alle verwendeten käuflichen Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

[0088] 1566,8 g (13,78 Mol NCO) Isophorondiisocyanat, 2,3 g Dibutylzinndilaurat, 2,3 g 2,5-Ditertiärbutyl-p-Kresol und 802,8 g Butylacetat werden in einem Dreihalskolben mit Kühler und Zutropfeinrichtung vorgelegt. Man lässt trockenen Stickstoff durch das Reaktionsgemisch perlen und erhöht die Temperatur langsam auf 60°C. Man gibt 1987 g (13,78 Mol) 4-Hydroxybutylacrylat zu, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf 80°C erwärmt. Die Temperatur wird bei 80°C gehalten und die Zutropfeinrichtung wird mit Butylacetat (86,6 g) gespült. Man verfolgt die Reaktion durch Titration der Restmenge Isocyanat und beendet sie, wenn der Isocyanatgehalt unter 0,2%, bezogen auf den Festkörper, beträgt. Man erhält ein Reaktionsprodukt mit den folgenden physikalischen Eigenschaften:

Restmenge 4-Hydroxybutylacrylat: < 0,002% bezogen auf den Festkörper (HPLC Analyse),

Farbe: << Gardner 1,

Viskosität: 43 cPa s (20°C),

Festkörper: 79,3% (1 Stunde bei 140°C),

GPC Daten (Polystyrol-Standard), M_n 778, M_w 796, $d = 1,02$.

- Herstellung eines Malonat-Polyesters

[0089] Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, alle verwendeten käuflichen Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

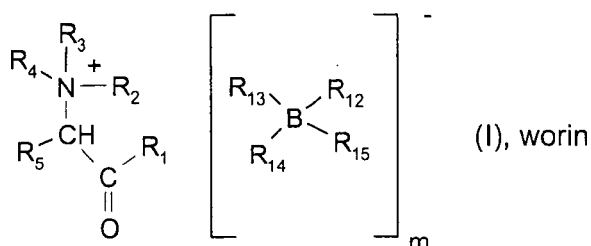
[0090] In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Kondensator werden 1045 g 1,5 Pentandiol, 1377,4 g Diethylmalonat und 242,1 g Xylol vorsichtig zum Rückfluss erhitzt. Die Maximaltemperatur der Reaktionsmischung beträgt 196°C während die Temperatur am Kondensatorkopf auf 79°C gehalten wird. 862 g Ethanol, entsprechend einem Umsatz von 97,7%, werden so abdestilliert. Danach wird Xylol unter Vakuum bei einer Temperatur von 200°C abgezogen. Das erhaltene Polymer hat einen Festkörpergehalt von 98,6%, eine Viskosität von 2710 mmPa s und eine Säurezahl von 0,3 mg KOH/g bezogen auf den Festkörper. M_n beträgt 1838, M_w 3186, die Farbe beträgt 175 auf der APHA Skala (Verfahren der American Public Health Association; "Hazen-Farbzahl"; ISO 6271).

Härtung mit UV-Licht

[0091] $6,4 \cdot 10^{-5}$ Mol des Photoinitiators aus Beispiel B28 werden in einer Mischung 1:1 aus dem vorstehend beschriebenen Urethanacrylat und dem Malonat-Polyester (400 mg Gesamtmenge) gelöst. Die Mischung wird zu einem 50 µm dicken Film auf eine Glasplatte gegossen und mit einer Quecksilberhochdrucklampe (200 W) in einem Abstand von 30 cm belichtet. Nach 30 Minuten ist der Film klebfrei.

Patentansprüche

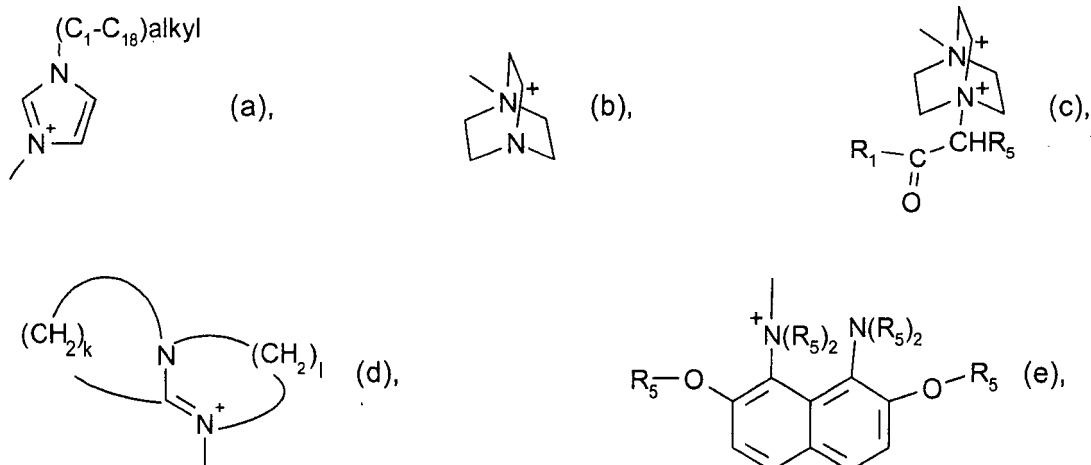
1. Verbindungen der Formel (I)



m 1 oder 2 ist und die Anzahl der positiven Ladungen des Kations darstellt;

R_1 ist Phenyl, Naphthyl, Pyrenyl, Thioxanthyl oder Phenothiazinyl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit

C_1-C_{18} Alkyl, C_1-C_{18} Haloalkyl, NR_6R_7 , CN, NO_2 , SR_8 oder OR_8 mono- oder polysubstituiert sind;
 R_2 , R_3 , R_4 jeweils unabhängig voneinander C_1-C_{18} Alkyl darstellen, oder zusammen mit dem Stickstoffatom eine Gruppe der Strukturformel (a), (b), (c), (d) oder (e) bedeuten



worin

k und l unabhängig voneinander eine Nummer von 2 bis 12 bedeuten;

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl darstellen;

R_{12} , R_{13} , R_{14} Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl darstellen, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1-C_{18} Alkyl, C_1-C_{18} Haloalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 oder Halogen mono- oder polysubstituiert sind; und

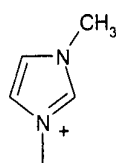
R_{15} C_1-C_{18} Alkyl oder Phenyl welches unsubstituiert oder mit C_1-C_{18} Alkyl, C_1-C_{18} Haloalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 oder Halogen mono- oder polysubstituiert ist, darstellt;

Mit der Massgabe, dass,

wenn R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{15} gleichzeitig Phenyl bedeuten,

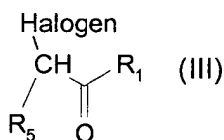
(a) R_2 , R_3 und R_4 nicht alle gleichzeitig Methyl sind; und

(b) R_2 , R_3 und R_4 zusammen kein

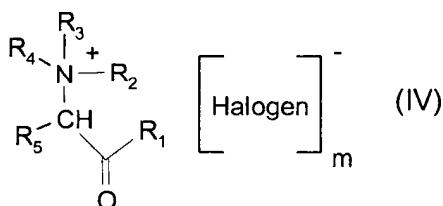


darstellen.

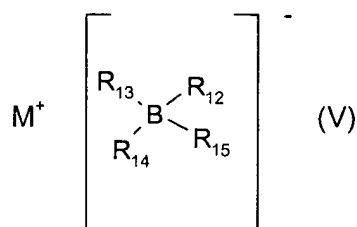
2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine Stickstoffbase der Formel II $NR_2R_3R_4$ (II) mit einem α -Halogenketon der Formel III



zu einer Verbindung der Formel IV



umgesetzt wird, und in einem zweiten Schritt die Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V



zur Verbindung der Formel I umgesetzt wird, worin Halogen Brom oder Iod bedeutet und M Na, K oder Ammonium ist und die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{12} , R_{13} , R_{14} und R_{15} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Zusammensetzung, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel (I) und

B) mindestens eine organische Verbindung, welche zu einer basenkatalysierten Additions- oder Substitutionsreaktion befähigt ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin die Komponente B) ein anionisch polymerisierbares oder vernetzbares organisches Material ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin die Komponente B) eines der folgenden Systeme bedeutet:

- a) ein Acrylatcopolymer mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan-Seitengruppen,
- b) ein Zweikomponentensystem aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat und/oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- c) ein Zweikomponentensystem aus einem funktionellen Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält,
- d) ein Zweikomponentensystem aus einem fluormodifizierten oder siliconmodifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- e) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)ketimin und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- f) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)ketimin und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Acetoacetatharz oder Methyl- α -acrylamido-methylglykolat,
- h) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)oxazolidin und einem anhydridgruppenhaltigen Polyacrylat oder einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyisocyanat,
- i) ein Zweikomponentensystem aus einem epoxygruppenhaltigen Polyacrylat und einem carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat,
- l) ein Polymeres auf Basis von Allyl-glycidylether.
- m) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat,
- n) ein Zweikomponentensystem aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einer Verbindung mit aktivierten CH_2 -Gruppen.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin die Komponente B) eines der folgenden Systeme bedeutet:

- b) ein Zweikomponentensystem aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat und/oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- c) ein Zweikomponentensystem aus einem funktionellen Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält,
- i) ein Zweikomponentensystem aus einem epoxygruppenhaltigen Polyacrylat und einem carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat,
- m) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat,
- n) ein Zweikomponentensystem aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einer Verbindung mit aktivierten CH_2 -Gruppen.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin die Komponente B ein Epoxidharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Epoxidharzen ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B), enthalten ist

9. Zusammensetzung nach Anspruch 3, welche zusätzlich einen Sensibilisator enthält, der aus der Gruppe Thioxanthone, Oxazine, Acridine, Phenazine oder Rhodamine ausgewählt ist.

10. Verfahren zur Durchführung basenkatalysierter Reaktionen, dadurch gekennzeichnet dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 3 mit Licht einer Wellenlänge von 200 nm bis 650 nm bestrahlt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Belichtung erwärmt wird.
12. Verwendung einer organischen Verbindung nach Anspruch 1 als Photoinitiator für photochemisch induzierte basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen.
13. Verwendung einer organischen Verbindung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.
14. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 3 beschichtet ist.
15. Polymerisierte oder vernetzte Zusammensetzung nach Anspruch 3.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen