



(10) **DE 197 58 946 B4** 2011.12.08

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **197 58 946.4**
(22) Anmeldetag: **28.02.1997**
(43) Offenlegungstag: **11.09.1997**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **08.12.2011**

(51) Int Cl.: **C07F 9/53** (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09D 167/07 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
558/96 **04.03.1996** **CH**

(62) Teilung aus:
197 08 294.7

(73) Patentinhaber:
Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:
**Maiwald Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80335,
München, DE**

(72) Erfinder:
**Leppard, David George, Marly, CH; Köhler,
Manfred, 79108, Freiburg, DE; Valet, Andreas,
79589, Binzen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	195 32 358	A1
EP	0 615 980	A2

(54) Bezeichnung: **Photoinitiatormischungen, deren Verwendung und sie enthaltende photopolymerisierbare Zusammensetzungen**

(57) Hauptanspruch: Photoinitiatormischung enthaltend (Ia) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid; und mindestens eine Verbindung (II)
1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-Benzoylcyclohexancl, 4[(2-Hydroxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;
oder/und mindestens eine Verbindung (III)
Benzophenon, 2,4,6-Trimethylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-Methylphenyl-phenyl-ke-ton, (3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methylphenyl)-ke-ton, 4[(4-Methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-ke-ton, 2-Carbaxyphenyl-phenyl-ke-ton, 4(2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton;
oder/und mindestens eine Verbindung (IV)
1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-Morphalinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Gegenstände gemäß den Patentansprüchen.

[0002] Bisacylphosphinoxidverbindungen sind als Photoinitiatoren beispielsweise aus der EP 184095 A2 bekannt. Alkyl-bisacylphosphinoxide, sowie Mischungen dieser Verbindungen mit α -Hydroxyketonen oder Benzophenonverbindungen sind in der GB 2259704 A offenbart. In der EP 446175 A2 sind Mischungen aus drei Komponenten, namentlich Mono- oder Bisacylphosphinoxid, α -Hydroxyketon und Benzophenon beschrieben. Gemäß EP 615980 A2 werden bestimmte Bisacylphosphinoxidverbindungen für die Härtung von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen mittels Tageslicht oder tageslichtäquivalenten Lichtquellen eingesetzt. DE 195 32 358 A1 offenbart Bisacylphosphinoxide, welche in dem Rest, der ausser den beiden Benzoylgruppen direkt an das Phosphoratom gebunden ist, mindestens einen Substituenten OR₉ am Phenylring enthalten.

[0003] In der Technik besteht ein Bedarf an wirksamen Photoinitiatormischungen, welche fähig sind photopolymerisierbare Zusammensetzungen effektiv ohne extreme Vergilbungserscheinungen zu härten.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass sich die anspruchsgemäße Verbindung (Ia) als sehr guter Photoinitiator in Photoinitiatormischungen eignet

[0005] Dabei wurde festgestellt, dass die anspruchsgemäße Verbindung (Ia) in Kombination mit den anspruchsgemäßen Verbindungen (II), (III) oder/und (IV) Initiatorgemische (Blends) mit guten Härtungseigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Oberflächen- und Durchhärtung von polymerisierbaren Zusammensetzungen ergibt. Die gehärteten Zusammensetzungen zeigen auch sehr vorteilhafte Eigenschaften im Zusammenhang mit der Vergilbung.

[0006] Die anspruchsgemäße Verbindung (Ia) kann gemäß DE 197 08 294 A1 hergestellt werden, z. B. durch doppelte Benzoylierung von Phenylphosphin mit mindestens 2 Äquivalenten 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in Gegenwart von mindestens zwei Äquivalenten einer Base und anschliessende Oxidation des erhaltenen Diacylphosphins.

[0007] Die Herstellung der anspruchsgemäßen Verbindungen (II) und (III) ist allgemein bekannt und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen (III) ist z. B. der EP 209 831 A zu entnehmen.

[0008] Die Herstellung von Verbindungen (IV) ist beispielsweise der EP 3002 A oder der EP 284 561 A zu entnehmen. Einige Verbindungen (IV) sind ausserdem im Handel erhältlich.

[0009] Die Herstellung der erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen erfolgt z. B. durch Vermischen, Vermahlen, Aufschmelzen oder Lösen der einzelnen Komponenten, wobei z. B. flüssige Komponenten als Lösungsmittel für die jeweiligen Kombinationspartner dienen können. Es ist jedoch auch möglich die Komponenten in einem inerten Lösungsmittel zusammenzugeben.

[0010] Die Photoinitiatormischungen enthalten beispielsweise 2–90%, z. B. 5–50%, 5–40% insbesondere 5–25%, Verbindungen (Ia) und 98–50%, z. B. 95–60%, insbesondere 95–75%, Verbindungen (II), (III) oder/und (IV). Weitere interessante Mischungen sind solche, worin der Anteil an Verbindungen (Ia) im Gemisch mit Verbindungen (II) oder/und (III) oder/und (IV) 30 bis 70% beträgt.

[0011] Bevorzugte Beispiele für Verbindungen (II) sind 1-Benzoylcyclohexanol, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

[0012] Beispiele für erfindungsgemässe Photoinitiatormischungen (Blends) sind
 5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;
 5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;
 25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;
 25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;
 25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;
 5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;
 25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

[0013] Besonders interessant sind Photoinitiatorgemische, die durch Lösen von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid in einer flüssigen Hydroxyketonverbindung erhalten werden. Bevorzugt werden mehr als 2, insbesondere 3, Komponenten in der Mischung verwendet. Zweckmässig werden die Gemische aus drei Komponenten durch Mischen der jeweiligen Bestandteile und leichtes Erwärmen, z. B. auf 50–60°C, hergestellt.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind auch Photoinitiatormischungen enthaltend mindestens eine Verbindung (Ia) und zwei Verbindungen (II).

[0015] Bevorzugt sind z. B. 3-Komponenten-Mischungen aus
 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,
 70% 1-Benzoylcyclohexanol und
 5% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan; oder
 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,
 60% 1-Benzoylcyclohexanol und
 15% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan; oder
 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,
 50% 1-Benzoylcyclohexanol und
 25% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

[0016] Erfindungsgemäße Photoinitiatormischungen sind solche, worin die Verbindung (III) Benzophenon, 2,4,6-Trimethylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-Methylphenyl-phenyl-ke-ton, (3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methylphenyl)-ke-ton, 4[(4-Methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-ke-ton, 2-Carboxyphenyl-phenyl-ke-ton oder 4(2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton ist.

[0017] Erfindungsgemäß sind auch Photoinitiatormischungen, worin die Verbindung (II) 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-Benzoylcyclohexanol, 4[(2Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan oder 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ist.

[0018] Weiterhin erfindungsgemäß sind Photoinitiatormischungen, worin die Verbindung (IV) 1(3,4-Dimethoxyberizoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol ist.

[0019] Die erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen enthalten als Verbindung (Ia) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid.

[0020] Bevorzugt sind Mischungen ohne Benzophenon.

[0021] Bevorzugt sind Mischungen enthaltend Verbindungen (II).

[0022] Insbesondere bevorzugt ist eine Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol. Ebenfalls bevorzugt ist eine Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan.

[0023] Erfindungsgemäss können die Mischungen (Blends) aus Verbindungen (Ia) mit Verbindungen (II) oder/und (III) oder/und (IV) als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

[0024] Diese Verwendung kann auch in Kombination mit anderen Additiven erfolgen.

[0025] Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend
 (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 (b) als Photoinitiator mindestens eine wie oben beschriebene Photoinitiatormischung,

wobei die Zusammensetzung neben der Komponente (b) noch weitere Additive enthalten kann.

[0026] Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein.

[0027] Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate. 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.

[0028] Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

[0029] Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte 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 A1 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.

[0030] 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, 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.

[0031] Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

[0032] Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

[0033] Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Poly-ethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

[0034] Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

[0035] Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, Dipentaerythrit-tetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritocta-acrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat,

Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiolacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, 1,4-Butandiolitaconat, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetra-methacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

[0036] Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

[0037] Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z. B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z. B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z. B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

[0038] Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z. B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z. B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolak-basis mit (Meth)-Acrylsäure handeln. um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

[0039] Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

[0040] Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z. B. 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

[0041] 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(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

[0042] Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z. B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z. B. Nitrocellulose oder Celluloseacetatbutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z. B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

[0043] Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, 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 -octoat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z. B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenylbenzophenon-, 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.

[0044] Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 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-hydroxybenzoessäure-hexadecylester, 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-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-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)-hexamethyldiamin 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-butanetraoat, 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-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin 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-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-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'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethyl-

aminopropyl)-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'-biphenylen-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.

[0045] Erfindungsgegenstand sind daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend als Photoinitiator eine wie oben beschriebene Photoinitiatormischung, sowie einen UV-Absorber aus der Klasse der Hydroxyphenyl-s-triazine und/oder Hydroxyphenylbenztriazole und/oder sterisch gehinderten Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidinen.

[0046] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung enthaltend eine Photoinitiatormischung aus Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, und Verbindungen (II) insbesondere 1-Benzoylcyclohexanol und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, sowie eine Mischung aus 85% 4,6-Di(2,4-dimethylphenyl)-2-[2-hydroxy-4-(Mischung aus dodecyloxy und tridecyloxy)(2-hydroxy)propyl-3-oxyphenyl]-1,3,5-triazin und 15% 1-Methoxy-2-propanol als UV-Absorber.

[0047] Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Wenn erfindungsgemässe Mischungen, welche Verbindungen der Formel III enthalten, eingesetzt werden, ist eine Verbesserung der Reaktivität durch den Zusatz von Aminen zu erreichen. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-Dialkylaniline, wie sie in der EP 339 841 A2 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z. B. in der EP 438 123 A2 und GB 2 180 358 A beschrieben.

[0048] Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acyldumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

[0049] Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z. B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z. B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z. B. t-Butylhydroperoxid, wie z. B. in der EP 245 639 A2 beschrieben.

[0050] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z. B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445 624 A2 beschrieben.

[0051] Weitere übliche Zusätze sind – je nach Verwendungszweck – optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlauffhilfsmittel.

[0052] Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z. B. im US 5,013,768 A beschrieben.

[0053] Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

[0054] Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z. B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymer bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

[0055] Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z. B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

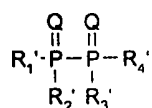
[0056] Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP 12 339 A1 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP 33 896 A1 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP 41 125 A1 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE 29 36 039 A1 zu entnehmen.

[0057] Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z. B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

[0058] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten die Photoinitiatormischung (b) zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

[0059] Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z. B. Benzoylperoxid, aromatische Sulfonium- oder Iodonium-Salze oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze verwendet.

[0060] In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, neben den erfindungsgemässen Photoinitiatorgemischen weitere Initiatoren zu verwenden. Zum Beispiel können Phosphine oder Phosphoniumsalze oder beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel



(beschrieben in US 5,436,280 A oder JP Hei 6 263809 A) worin Q für S oder O steht und R_1' , R_2' , R_3' und R_4' z. B. Alkyl, Alkenyl oder Aryl bedeuten, und Phosphite als Zusätze verwendet werden.

[0061] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet 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 tageslichthärter Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, 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 Lotstopppmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z. B. im US 4,575,330 A beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polyester, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern.

[0062] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Photoinitiatormischungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

[0063] In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymers mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet. 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 Verdüner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

[0064] 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 23 08 830 A beschrieben sind.

[0065] Die erfindungsgemässen Mischungen können auch z. B. in Lacken, die in organischen Lösemitteln und/oder Wasser oder lösemittelfrei vorliegen verwendet werden.

[0066] Die erfindungsgemässen Mischungen können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photo-initiierende Systeme für strahlenhärtbare Pulver-lacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z. B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z. B. Methylacrylamidoglycolatmethylester) und einem erfindungsgemässen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem erfindungsgemässen Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE 42 28 514 A1 und der EP 636 669 A2 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten. So kann z. B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribo-statisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z. B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultraviolett und/oder sichtbarem Licht, z. B. mit Quecksilbermittel-drucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, dass die Fliesszeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinaus-gezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulver-lacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z. B. Holz oder Kunststoffe.

[0067] Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemässen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.–8. aufgeführt.

[0068] 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.

[0069] 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-Ethoxy-propionsäureethylester.

[0070] 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. 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.

[0071] 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 10 µm.

[0072] Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwellungsfrei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Aetzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteillätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

[0073] Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z. B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 0,4 µm bis ca. 2 µm.

[0074] Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

[0075] 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.

[0076] 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.

[0077] Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists, wie es z. B. in der DE 40 13 358 A1 beschrieben wird, verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmässigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet.

[0078] Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

[0079] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind – wie schon erwähnt – wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diesen Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

[0080] Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

[0081] Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Gemische – wie oben bereits erwähnt – auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschliessend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

[0082] 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.

[0083] Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

[0084] Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht 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 A1 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtungsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z. B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z. B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z. B. von P. H. Seiden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z. B. Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z. B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Giessharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z. B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z. B. vom Typ TL 40W/03 oder TL 40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständige Aushärtung.

[0085] Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird – wie oben bereits beschrieben – die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler)

entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

[0086] Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel vom UV-Gebiet (ca. 200 nm) bis ca. 600 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 belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

[0087] Geeignet ist die oben beschriebene Zusammensetzung auch zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Resistmaterialien sowie von Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere von holographischen Aufzeichnungen.

[0088] Die Zusammensetzung eignet sich ebenfalls für ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie für 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.

[0089] Die bildmässige Belichtung kann dabei durch eine Maske, aber auch mit Hilfe eines gesetueerten Lasers (ohne Maske) erfolgen.

[0090] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

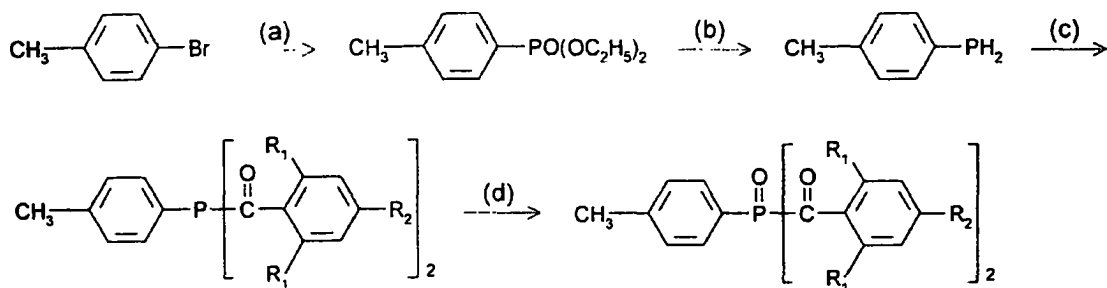
[0091] Die Verbindungen (Ia) sind lichtempfindliche in der Regel gelbe Feststoffe, die z. B. in Ester, Aromaten, Alkoholen und Chlorkohlenwasserstoffen löslich sind.

[0092] Die erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen (Blends) weisen eine gute Löslichkeit im zu härtenden Substrat auf. Dabei ist die Löslichkeit der Blends im zu härtenden Substrat in der Regel besser als die Löslichkeit der einzelnen Komponente. Im Blend wirkt eine Komponente als Löslichkeitsvermittler für die andere.

[0093] Bei der Härtung mit den erfindungsgemässen Blends ist ein optimales Verhältnis zwischen der Härtung der Oberfläche des Substrats und dessen Durchhärtung zu erzielen. Die Photoinitiatormischungen sind reaktiv und es lassen sich bei der Härtung niedrige Vergilbungswerte erreichen

[0094] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozents beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

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



(a) 4-Methylphenyldiethylphosphonat

[0095] In einem Hickmannapparat werden 51.3 g 4-Bromtoluol mit 3.9 g Nickel-(II)-chlorid auf 160°C erhitzt. Während einer Stunde werden tropfenweise 74.8 g Triethylphosphit zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann während 2 Stunden auf 160°C erhitzt. Danach werden 22 g Ethylbromid abdestilliert. Nach der Destillation bei 90°C/10⁻² mbar werden 38.6 g 4-Methylphenyldiethylphosphonat erhalten.

(b) 4-Methylphenylphosphin

[0096] 8.23 g Lithiumaluminiumhydrid werden in 180 ml trockenem Diethylether vorgelegt und bei -10°C mit 16.43 g 4-Methylphenyldiethylphosphonat versetzt. Die Suspension wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach sorgfältig mit 8 ml Wasser bei 0°C und 5°C gewaschen und mit 8 g 15%iger NaOH-Lösung und 24 ml Wasser hydrolysiert, wobei ein voluminöser weisser Niederschlag entsteht. Es wird unter Argon abfiltriert, mit 50 ml Ether nachgewaschen und das Lösungsmittel unter Argon abdestilliert. Es werden 9.0 g 4-Methylphenylphosphin erhalten, welches ohne weitere Reinigung für die Herstellung der nächsten Stufe verwendet wird.

(c) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin

[0097] Eine Lösung von 16.2 g Diisopropylamin in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) wird auf -10°C abgekühlt. Es werden 100 ml Butyllithium in Hexan (1.6 M) zugetropft. Dann werden bei -40°C zunächst 9.0 g 4-Methylphenylphosphin und danach eine Lösung von 29.22 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in 150 ml THF zugegeben. Die Lösung wird 1.5 Stunden gerührt und danach das Lösungsmittel unter erniedrigtem Druck entfernt. Es werden 28.0 g Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin als gelbes Pulver erhalten.

(d) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphinoxid

[0098] 28.0 g Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin werden in 100 ml Toluol gelöst und auf 50°C erwärmt. 8.2 g 30%iges Wasserstoffperoxid werden während einer Stunde zugetropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen lassen, und die entstehenden Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit 30 ml Wasser, 30 ml 10%iger Natriumbicarbonatlösung und Wasser bis zur Neutralität gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Es werden 24.5 g eines gelben Öles erhalten. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Petrolether werden 12.1 g des Titelproduktes als gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 151–152°C erhalten.

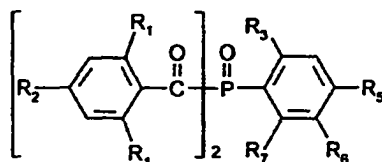
Elementaranalyse:

ber.:	C:	74.98%	gef.:	C:	74.90%
	H:	6.76%		H:	6.75%

Beispiel 2:

[0099] Die Verbindung des Beispiels 2 wird analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung des entsprechend substituierten Edukts erhalten. Die Verbindungen und ihre physikalischen Daten sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1



Bei- spiel	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	Smp [°C]	Elementar- analyse	
								[%] berechnet	[%] gefunden
								C	H
1	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	152	74.90	6.75
**								74.98	6.76
2	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	132	74.63	6.50
								74.67	6.52
								*	

* Der Verschiebungswert δ im ^{31}P -NMR-Spektrum beträgt 7.50 ppm.

** Beispiel 1 ist Bezugsbeispiel.

Beispiel 3: Herstellung und Härtung eines Klarlacks

[0100] Es wird ein UV-härtbarer Klarlack hergestellt durch Mischen von

99.5 Teilen ®Roskydal 502 (= 66% ungesättigtes Polyesterharz und 34% Styrol; Fa. Bayer)
0.5 Teilen ®Byk 300 (= Verlaufshilfsmittel, Fa. Byk-Mallinckrodt).

[0101] In diese Formulierung werden 2 Teile einer Mischung aus 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 5% des Photoinitiators aus Beispiel 2 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 200 μm -Spaltrakel auf eine Spanplatte aufgetragen und anschliessend gehärtet. Die Härtung erfolgt, indem die Probe auf einem Förderband, welches mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min bewegt wird, unter zwei Quecksilbermitteldrucklampen vom Typ 120 W/cm Fusion H (Fusion Systems, USA) und 80 W/cm Hanovia (Canrad-Hanovia, USA) durchgeführt wird. Die Pendelhärte nach König (DIN 53157) der wischfesten Beschichtung beträgt 52 Sekunden.

Beispiel 4: Herstellung und Härtung eines Weisslackes

[0102] Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von

67.5 Teilen ®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
5.0 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat
2.5 Teilen Trimethylolpropantriacyrat und
25.0 Teilen ®R-TC2 (Rutil-Titandioxid, Fa. Tioxide)

[0103] In diese Lackformulierung werden 3 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 2 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 100 μm -Spaltrakel auf ein coil coated Aluminiumbleche aufgetragen und auf einem Förderband mit einer 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Canrad-Hanovia, USA) belichtet. Die maximale Bandgeschwindigkeit, um eine wischfeste und durchgehärtete Schicht zu erhalten, ist ein Mass für die Reaktivität der Photoinitiatormischung. Eine Schicht, die bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min gehärtet wurde, hat eine Pendelhärte nach König (DIN 53157) von 159 Sekunden.

Beispiel 5: Herstellung und Härtung eines hochpigmentierten Weisslackes

[0104] Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von

45 Teilen	®Ebecryl 830
3 Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat
2 Teilen	Trimethylolpropantriacrylat
50 Teilen	®R-TC2 (Rutil-Titandioxid)

[0105] In diese Lackformulierung werden 4 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 2 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 150 µm-Spaltrakel auf coil coated Aluminiumbleche aufgetragen und unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Aetek, USA) auf einem Förderband gehärtet. Bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min wird eine wischfeste und durchgehärtete Schicht erhalten, deren Pendelhärte nach König (DIN 53157) 85 Sekunden beträgt. Benz4 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-oil-1-hydroxy-cyclohexan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 3 ergeben ebenfalls eine wischfeste Oberfläche und durchgehärtete Schicht bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min und eine Pendelhärte von 79 Sekunden.

Beispiel 6: Herstellung und Härtung eines aminogruppenhaltigen Klarlacks

[0106] 2 Teile einer Photoinitiatormischung aus 45% Benzophenon, 45% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 10% des Photoinitiators aus Beispiel 2 werden mit 98 Teilen eines aminogruppenhaltigen Polyetheracrylates (®Laromer PO84 F, BASF) vermischt. Der Lack wird mit einer 100 µm-Spaltrakel auf Spanplatten aufgetragen und bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min mit zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen (Aetek, USA) gehärtet. Die wischfeste Schicht hat eine Pendelhärte nach König (DIN 53157) von 65 Sekunden.

Beispiel 7: Herstellung und Härtung eines Pulverlacks

[0107] Es wird ein UV-härtbarer Pulverlack hergestellt aus

56 Teilen	®ZA 3125 (DSM, Holland)
11 Teilen	®ZA 3126 (DSM, Holland)
33 Teilen	®R-TC2 (Rutil-Titandioxid)
1 Teil	®Resiflow PV5 (E. H. Worlee, Deutschland)
0.5 Teilen	®Worlee Add 900 (E. H. Worlee, Deutschland)
3 Teilen	einer Photoinitiatormischung aus 75% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 2

[0108] Alle Komponenten werden bei 80°C in einem Extruder vermischt. Es wird eine homogene weisse Farbe erhalten. Nach dem Abkühlen wird die feste Masse gemahlen und gesiebt. Das Pulver mit einer Partikelgrösse von < 90 µm wird mittels einer elektrostatischen Sprühmethode in einer Schichtdicke von 60–90 µm auf ein Aluminiumblech aufgetragen. Das beschichtete Blech wird während 3 Minuten im Ofen auf 125°C erhitzt. Dabei schmilzt das Pulver und es wird ein homogener Film gebildet. Der noch heisse Film wird bei einer Bandgeschwindigkeit von 7.5 m/min unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen bestrahlt. Nach 30 Minuten Bestrahlung wird eine Pendelhärte nach König von 105 Sekunden gemessen.

Beispiel 8 (Bezugsbeispiel):

UV-Stabilisierung eines Klarlackes:

[0109] Es wird ein Klarlack hergestellt durch Mischen von

99,5 Teilen	Roskydal® 502 (= 66% ungesättigter Polyester mit 34% Styrol, BAYER), und
0,5 Teilen	Byk® 300 (Verlaufshilfsmittel, Fa. Byk-Mallinckrodt)

[0110] Durch Erhitzen einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 1 auf 50°C und Zugabe der gleichen Gewichtsmenge einer Mischung aus 85% 4,6-Di(2,4-dimethylphenyl)-2-[2-hydroxy-4-(Mischung aus dodecyloxy und tridecyloxy)(2-hydroxy)propyl-3-oxyphenyl]-1,3,5-triazin und 15% 1-Methoxy-2-propanol wird eine flüssige 3-Komponenten-Mischung hergestellt. Von dieser flüssigen Mischung werden 4 Teile in den Klarlack eingearbeitet. Mit einer 150 µm Spaltrakel wer-

den Schichten auf Holz (heller Untergrund) aufgetragen und mit zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen bei 3 m/min Bandgeschwindigkeit belichtet. Die Pendelhärten (PH) und Yellownessindizes (YL) (nach ASTM D 1925) werden direkt nach der Härtung, sowie nach 4 Stunden Nachbelichtung unter TL 20W/05 Fluoreszenzlampen (Philips) gemessen.

[0111] Die Probe mit der flüssigen 3-Komponenten-Mischung lässt sich problemlos härten und gibt eine ausreichende Lichtschutzwirkung (UV-Stabilisierung), wie die Werte in der Tabelle 2 zeigen.

Tabelle 2

Zusätze	nach Härtung		4 Stunden TL 20W/05	
	PH	YL	PH	YL
4 Teile flüssiges 3-Komponenten-Gemisch	88	9,8	134	9,5

Beispiel 9 (Bezugsbeispiel):

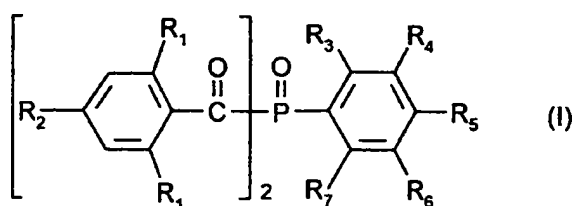
[0112] Einarbeitung einer flüssigen Mischung in eine wässrigpigmentierte Formulierung: Es wird eine pigmentierte, wässrige Formulierung durch Vermischen folgender Komponenten hergestellt.

50 Teile	Roskydal 850 W (ungesättigter Polyester, BAYER)
50 Teile	Laromer® PE 55 W (Emulsion eines Polyesteracrylates in Wasser, BASF)
10 Teile	Titandioxid R-TC2 (Rutil-Typ)
20 Teile	Wasser

[0113] Die Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 1 wird bei 50°C verflüssigt und 3 Teile davon werden in die obige Formulierung unter Rühren bei Raumtemperatur eingearbeitet. Es werden 150 µm dicke Schichten auf Holz aufgetragen, 4 Minuten bei 80°C getrocknet und dann unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen bei 3 m/min belichtet. Die Beschichtung mit dem verflüssigten Photoinitiatorgemisch ergibt eine Pendelhärte von 50 Sekunden, einen Yellownessindex von 4,3 und Glanzwerte (bei 20° und 60° Messwinkel) von 75/87.

[0114] Zur Wahrung der Ursprungsoffenbarung dient die nachstehende Wiedergabe der in der Stammanmeldung ursprünglich eingereichten Patentansprüche wie folgt:

1. Verbindungen der Formel I



worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und

R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ ungleich Wasserstoff ist und mit der Massgabe, dass, wenn R₁ und R₂ Methyl bedeuten, R₃ und R₆ nicht Methyl sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Allyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Chlor bedeuten.

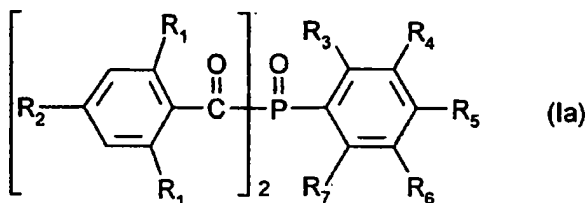
3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₃, R₄ und R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁ Methyl bedeutet.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁ und R₂ gleich sind.

6. Photoinitiatormischung enthaltend

mindestens eine Verbindung der Formel (Ia)



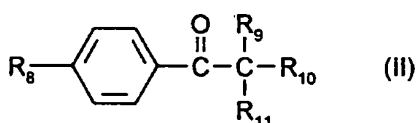
worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und

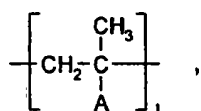
R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen;

und mindestens eine Verbindung der Formel (II)

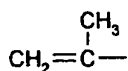


worin

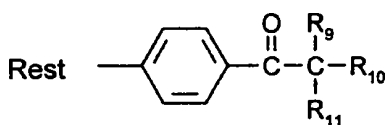
R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₁₂, eine Gruppe



oder eine Gruppe



worin I eine Zahl von 2 bis 10 bedeutet und A ein Rest



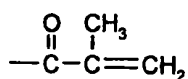
ist;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy, OSiR₁₃R₁₄R_{14a} oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 20 steht, bedeuten oder

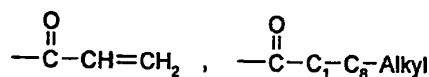
R₉ und R₁₀ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

R₁₁ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt; wobei R₉, R₁₀ und R₁₁ nicht alle gleichzeitig für C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl stehen;

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl,

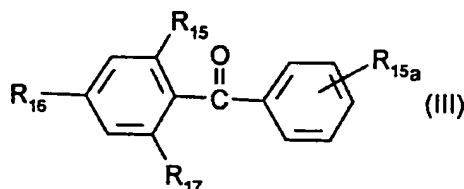


oder



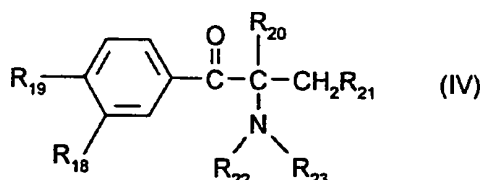
bedeutet und

R_{13} , R_{14a} und R_{14} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl sind;
oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (III)



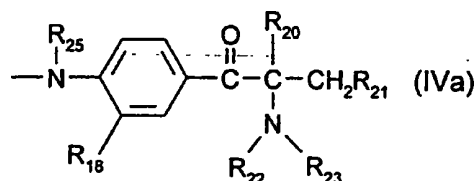
worin

R_{15} , R_{15a} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, —COOH , unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, oder eine Gruppe $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$ oder $\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$ bedeuten, worin R_{12} wie in Formel II definiert ist;
oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (IV)



worin

R_{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen oder eine Gruppe $\text{N(R}_{22}\text{)}_2$ steht;
 R_{19} eine der für R_{18} gegebenen Bedeutungen hat oder die Gruppe



darstellt, wobei in diesem Falle der Rest R_{18} aus der Formel IV und der Rest R_{18} dieser Gruppe (IVa) zusammen für eine direkte Bindung stehen und die anderen Reste wie unten definiert sind;

R_{20} C_1 - C_8 -Alkyl bedeutet;

R_{21} Wasserstoff, —CH=CHR_{24} , unsubstituiertes oder ein- bis dreimal mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl ist;

oder R_{20} und R_{21} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder

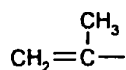
R_{22} und R_{23} zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, welcher durch —O— , —NH— oder $\text{—N(CH}_3\text{)—}$ unterbrochen sein kann,

R_{24} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; und

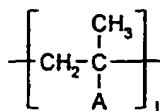
R_{25} Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist.

7. Photoinitiatormischung nach Anspruch 6, enthaltend Verbindungen der Formel Ia und Verbindungen der Formel II, worin

R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$, eine Gruppe



oder eine Gruppe



bedeutet; R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, Phenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, oder -O $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q$ - C_1 - C_8 -Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 10 steht, bedeuten oder R_9 und R_{10} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden; R_{11} Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder -O $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q$ - C_1 - C_8 -Alkyl darstellt;

oder/und Verbindungen der Formel III,

oder/und Verbindungen der Formel IV, worin R_{18} Wasserstoff oder Methoxy ist; R_{19} Methoxy, Methylthio, Morpholino oder eine Gruppe der Formel IVa darstellt; R_{20} Methyl oder Ethyl bedeutet; R_{22} und R_{23} gleich sind und Methyl sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Ring bilden, welcher durch -O- unterbrochen sein kann; und R_{25} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl darstellt.

8. Photoinitiatormischung nach Anspruch 6, worin die Verbindung der Formel III Benzophenon, 2,4,6-Tri-methylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-Methylphenyl-phenyl-ke-ton, (3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methylphenyl)-ke-ton, 4[(4-Methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-ke-ton, 2-Carboxyphenyl-phenyl-ke-ton oder 4(2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton ist;

die Verbindung der Formel II 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-Benzoylcyclohexanol, 4[(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan oder 2,2-Di-methoxy-1,2-diphenylethan-1-on ist;

die Verbindung der Formel IV 1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-Methylthio-benzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol ist; und

die Verbindung der Formel Ia Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid, Bis [2,6-dimethyl-4(2-methylpropyl)benzoyl]-phenyl-phosphinoxid, Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphin-oxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid ist.

9. Photoinitiatormischung nach Anspruch 6 enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia und zwei Verbindungen der Formel II.

10. Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol.

11. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder eine Photoinitiator-mischung nach Anspruch 6.

12. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 11, enthaltend als Photoinitiator mindes-tens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder eine Photoinitiatormischung nach einem der An-sprüche 6–10, sowie einen UV-Absorber aus der Klasse der Hydroxyphenyl-s-triazine und/oder Hydroxy-phenylbenztriazole und/oder sterisch gehinderten Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidinen.

13. Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 11 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

14. Verwendung von Verbindungen der Formel I oder Photoinitiatormischungen nach Anspruch 6 zur Pho-topolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

15. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Resist-materialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für ho-lographische Aufzeichnungen.

16. Verfahren nach Anspruch 13 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

17. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach An-spruch 11 beschichtet ist.

18. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Sub-strat nach Anspruch 17 bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.

Patentansprüche

1. Photoiniti

atormischung enthaltend (Ia) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid; und mindestens eine Verbindung (II)

1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-Benzoylcyclohexanol, 4[(2-Hydroxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;

oder/und mindestens eine Verbindung (III)

Benzophenon, 2,4,6-Trimethylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-Methylphenyl-phenyl-ke-ton, (3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methylphenyl)-ke-ton, 4[(4-Methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-ke-ton, 2-Carbaxyphenyl-phenyl-ke-ton, 4 (2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton;

oder/und mindestens eine Verbindung (IV)

1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-Morphalinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol.

2. Photoinitiatormischung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbindung (Ia) und zwei Verbindungen (II).

3. Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol.

4. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) als Photoinitiator eine Photoinitiatormischung nach Anspruch 1.

5. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 4, enthaltend als Photoinitiator eine Photoinitiatormischung nach einem der Ansprüche 1–3, sowie einen UV-Absorber aus der Klasse der Hydroxyphenyl-s-triazine und/oder Hydroxyphenylbenzriazole und/oder sterisch gehinderten Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidinen.

6. Verwendung von Photoinitiatormischungen nach Anspruch 1 zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen