



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-lichtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①1 CH 691 970 A5

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>: C 07 F 009/53  
C 08 F 002/50  
G 03 F 007/039  
C 09 D 113/00

## ①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 00408/97

②2 Anmeldungsdatum: 21.02.1997

③0 Priorität: 04.03.1996 CH 558/96

②4 Patent erteilt: 14.12.2001

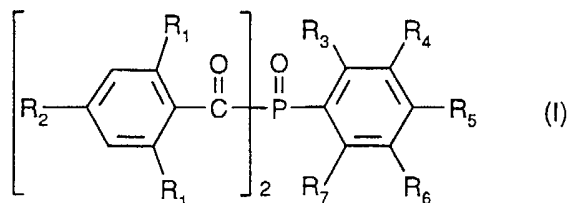
④5 Patentschrift veröffentlicht: 14.12.2001

⑦3 Inhaber:  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,  
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH)

⑦2 Erfinder:  
Dr. David George Leppard, route de Bourguillon 6,  
1723 Marly (CH)  
Manfred Köhler, Kehlerstrasse 15,  
79108 Freiburg (DE)  
Andreas Valet, Im Unterwörth 15,  
79589 Binzen (DE)

## ⑤4 Alkylphenylbisacylphosphinoxide und Photoinitiatormischungen.

⑤7 Verbindungen der Formel I



Wasserstoff ist und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff sind, R<sub>5</sub> nicht Methyl ist, sowie Mischungen solcher Verbindungen mit  $\alpha$ -Hydroxyketonen, Benzophenonen und  $\alpha$ -Aminoketonen, sind geeignet als Photoinitiatoren.

worin R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder/und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> oder R<sub>7</sub> ungleich Wasserstoff ist und mit den Massgaben, dass, wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl bedeuten, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff ist, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Butyl ist, R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> nicht Methyl sind; und wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl bedeuten, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub>



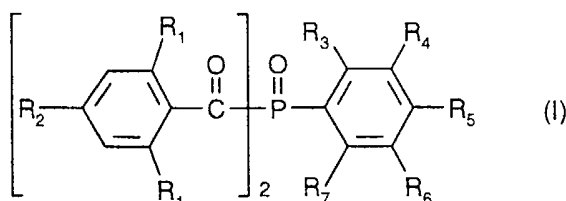
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkylphenylbisacylphosphinoxide sowie spezielle Mischungen von Bisacylphosphinoxidverbindungen mit weiteren Photoinitiatoren.

Bisacylphosphinoxidverbindungen sind als Photoinitiatoren beispielsweise aus der EP-A184 095 bekannt. Alkyl-bisacylphosphinoxide sowie Mischungen dieser Verbindungen mit  $\alpha$ -Hydroxyketonen oder Benzophenonverbindungen sind in der GB-A-2 259 704 offenbart. In der EP-A-446 175 sind Mischungen aus drei Komponenten, namentlich Mono- oder Bisacylphosphinoxid,  $\alpha$ -Hydroxyketon und Benzophenon beschrieben.

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

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel I



worin

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet,

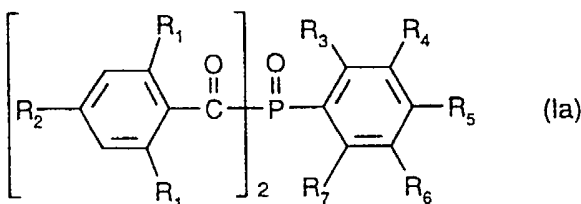
R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist und

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder/und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> oder R<sub>7</sub> ungleich Wasserstoff ist und mit den Massgaben, dass,

wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl bedeuten, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff ist, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Butyl ist, R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> nicht Methyl sind; und wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl bedeuten, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff ist und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff sind, R<sub>5</sub> nicht Methyl ist, sich als sehr gute Photoinitiatoren eignen.

Ausserdem wurde gefunden, dass die Photoinitiatoren der Formel Ia in Kombination mit Verbindungen der Formel II, III oder/und IV Initiatorgemische (Blends) mit guten Härtungseigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Oberflächen- und Durchhärtung von polymerisierbaren Zusammensetzungen aufweisen. Die gehärteten Zusammensetzungen zeigen auch sehr vorteilhafte Eigenschaften im Zusammenhang mit der Vergilbung.

Gegenstand dieser Anmeldung ist daher eine Photoinitiatormischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (Ia)



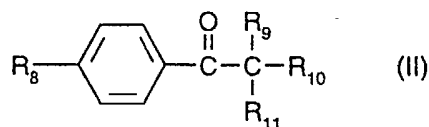
worin

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet;

R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist und

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder/und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen;

und mindestens eine Verbindung der Formel (II)

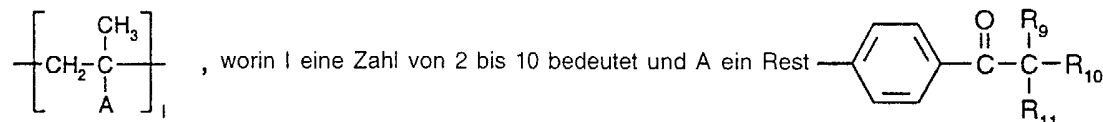


5

worin

10

$\text{R}_8$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoxy,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$ , eine Gruppe  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  oder eine Gruppe



15

ist;

$\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Phenyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ -Alkoxy,  $\text{OSiR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{14a}$  oder  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{C}_1\text{C}_{16}\text{-Alkyl}$ , worin  $q$  für eine Zahl von 1 bis 20 steht, bedeuten oder  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

20

$\text{R}_{11}$  Hydroxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ -Alkoxy oder  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{C}_1\text{C}_{16}\text{-Alkyl}$  darstellt;

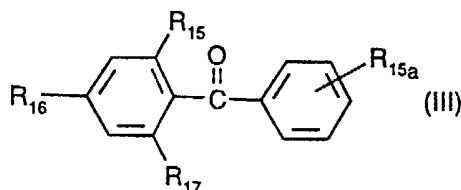
wobei  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  nicht alle gleichzeitig für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ -Alkoxy oder  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{C}_1\text{C}_{16}\text{-Alkyl}$  stehen;

25

$\text{R}_{12}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{C}_1\text{C}_8\text{-Alkyl}$  oder  $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  bedeutet und

$\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14a}$  und  $\text{R}_{14}$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder Phenyl sind; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (III)

30



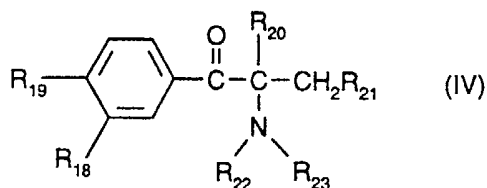
35

worin

40

$\text{R}_{15}$ ,  $\text{R}_{15a}$ ,  $\text{R}_{16}$  und  $\text{R}_{17}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy,  $-\text{COOH}$ , unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -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  $\text{R}_{12}$  wie in Formel II definiert ist; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (IV)

45



50

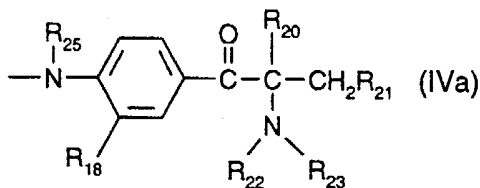
worin

55

$\text{R}_{18}$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio, Halogen oder eine Gruppe  $\text{N}(\text{R}_{22})(\text{R}_{23})$  steht;

$\text{R}_{19}$  eine der für  $\text{R}_{18}$  gegebenen Bedeutungen hat oder die Gruppe

60



65

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  $-N(CH_3)-$  unterbrochen sein kann,

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

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

$C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl kann linear oder verzweigt sein und bedeutet beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl oder Eicosyl. Bevorzugt sind  $C_1$ - $C_{18}$ -, z.B.  $C_1$ - $C_{12}$ - oder  $C_1$ - $C_8$ -, insbesondere  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

$C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl können die gleichen Bedeutungen haben wie oben angegeben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

Durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkyl ist beispielsweise 1- bis 5-, z.B. 1- bis 3- oder 1- oder 2-mal durch  $-O-$  unterbrochen. Es ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie  $-O(CH_2)_2OH$ ,  $-O(CH_2)_2OCH_3$ ,  $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2-O-CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ ,  $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ , mit  $y = 1-5$ ,  $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$  oder  $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ .

Der Rest  $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1-C_{16}$ -Alkyl steht für 1 bis 20 aufeinander folgende Ethylenoxid-Einheiten, deren Kette mit einem  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl beendet ist. Bevorzugt ist  $q$  1 bis 10, z.B. 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6. Die Ethylenoxid-Einheiten-Kette ist mit einem  $C_1$ - $C_{12}$ -, z.B.  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, insbesondere mit einem  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, terminiert.  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl kann dabei die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben.

$C_2$ - $C_{12}$ -Alkenyl kann linear oder verzweigt sein und es können mehr als eine ungesättigte Bindung im Molekül vorhanden sein. Beispiele sind Vinyl, Allyl, Methylvinyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Dodecenyl.

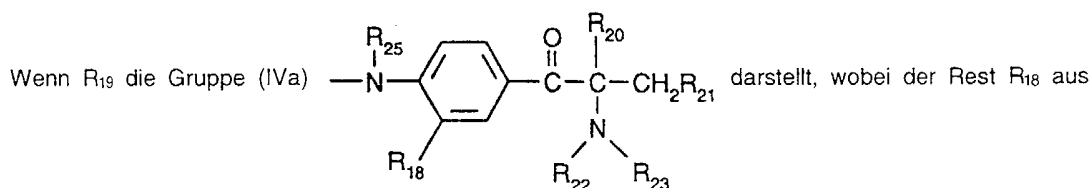
$C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy kann linear oder verzweigt sein und bedeutet beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt sind z.B.  $C_1$ - $C_{12}$ - oder  $C_1$ - $C_8$ -, insbesondere  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy.  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy können die gleichen Bedeutungen haben wie oben angegeben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

$C_1$ - $C_4$ -Alkylthio kann linear oder verzweigt sein und ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio oder tert.-Butylthio, insbesondere Methylthio.

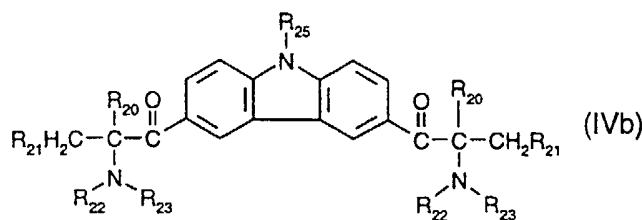
Durch Phenyl substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl oder  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert. Die Substitution erfolgt z.B. in 2-, 3-, 4-, 5-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Stellung des Phenylrings.  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituenten können die oben angegebenen Bedeutungen haben. Beispiele für substituiertes Phenyl sind Toly, Xylyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-Dimethoxyphenyl, Ethylphenyl, 4-Alkoxy-2-methylphenyl.

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

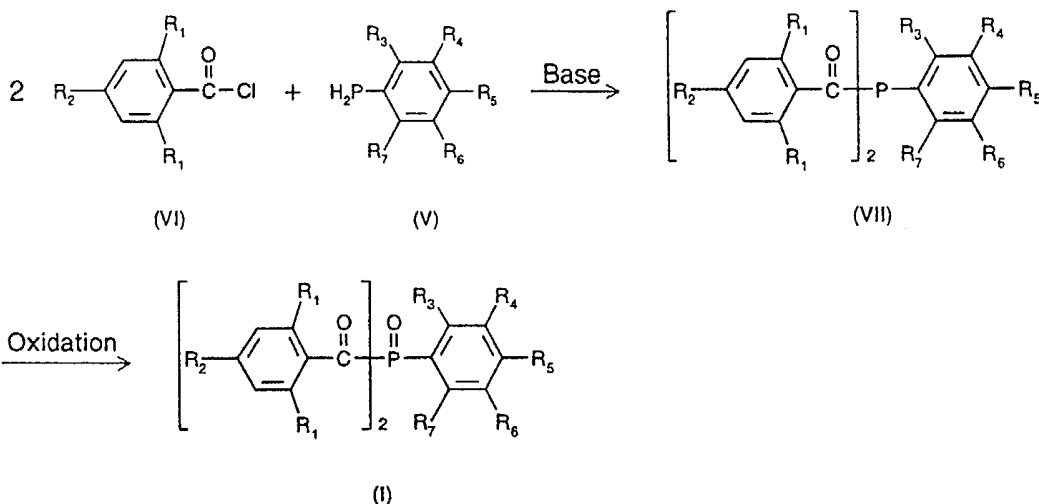


der Formel IV und der Rest  $R_{18}$  dieser Gruppe zusammen für eine direkte Bindung stehen, so werden dadurch Strukturen der Formel IVb erhalten



Wenn  $R_{22}$  und  $R_{23}$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Ring bilden, der ausserdem durch -O-, -NH- oder -N(CH<sub>3</sub>)- unterbrochen sein kann, so handelt es sich bei dem gebildeten Ring z.B. um einen Morpholino-, Piperidino- oder Methylpiperidinoring.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I (und Ia) können z.B. hergestellt werden durch doppelte Acylierung eines primären Phosphins (V) mit mindestens 2 Äquivalenten eines Säurechlorids (VI) in Gegenwart von mindestens zwei Äquivalenten einer Base und anschliessende Oxidation des erhaltenen Diacylphosphins (VII) nach dem Schema:



$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  und  $R_7$  haben die in Anspruch 8 angegebenen Bedeutungen.

Als Base eignen sich z.B. tertiäre Amine, Pyridin, Alkalimetalle, Lithiumdiisopropylamid, Butyllithium, Erdalkalimetallcarbonate, Alkalialkoholate oder Alkalihydride. Die erste Reaktionsstufe geschieht vorzugsweise in Lösung. Als Lösemittel sind vor allem Kohlenwasserstoffe geeignet, wie z.B. Alkane und Alkangemische, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol. Die Reaktion wird je nach Lösemittel und verwendeten Edukten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Bei der Verwendung von Basen, wie Lithiumdiisopropylamid oder Butyllithium, ist es z.B. zweckmässig, bei -40-0°C zu arbeiten. Die Reaktionen mit tert.-Aminen, Alkalimetallen oder Alkalihydriden als Basen werden z.B. zweckmässig bei 10-120°C, vorzugsweise 20-80°C, ausgeführt. Nach Abtrennen des gebildeten Basenchlorides kann das Phosphin (VII) durch Eindampfen isoliert werden. Das rohe Reaktionsprodukt kann ohne Reinigung weitergeführt oder aber z.B. durch Kristallisation gereinigt werden. Die zweite Reaktionsstufe kann jedoch auch ohne Isolierung von (VII) mit der Lösung des Rohproduktes durchgeführt werden. Als Oxidationsmittel für die zweite Stufe zur Herstellung der Oxide eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure, Luft oder reiner Sauerstoff.

Die Reaktionsprodukte können nach allgemein üblichen Methoden, wie z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

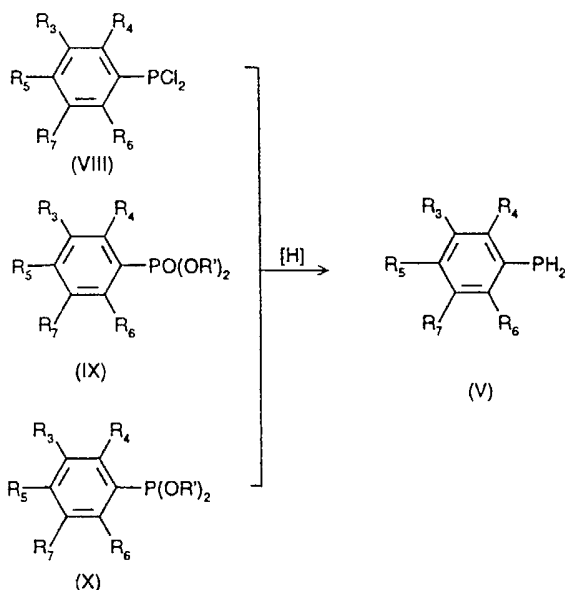
Die Phosphine der Formel (V) sind beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden Dichloride (VIII), Phosphonsäureester (IX) oder Phosphonigsäureester (X) herzustellen:

5

10

15

20



25

$\text{R}'$  ist z.B. Methyl oder Ethyl.

Üblicherweise werden Reduktionen durchgeführt mit  $\text{LiAlH}_4$ ;  $\text{SiHCl}_3$ ;  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ; a)  $\text{LiH}$  b)  $\text{H}_2\text{O}$ ;

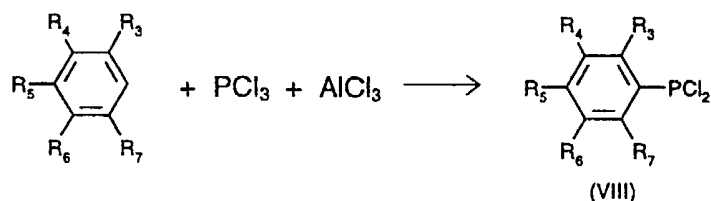
a)  $\text{Li/Tetrahydrofuran}$  b)  $\text{H}_2\text{O}$  oder a)  $\text{Na/Toluol}$  b)  $\text{H}_2\text{O}$

Die Hydrierung mit  $\text{LiAlH}_4$  ist z.B. auch *Helv. Chim. Acta* 1966, Nr. 96, Seite 842, zu entnehmen.

30

Die Dichlorphosphinverbindungen der Formel VIII können beispielsweise durch die Umsetzung eines entsprechenden Aromaten mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid erhalten werden.

35

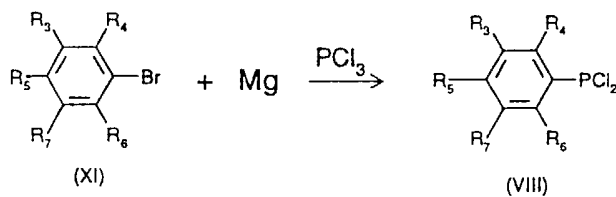


40

45

Die Dichloride (VIII) können z.B. auch durch Grignard-Reaktion der entsprechenden bromierten Aromaten (XI) mit  $\text{PCl}_3$  erhalten werden (vgl. z.B. *Helv. Chim. Acta* 1952, Nr. 35, Seite 1412):

50



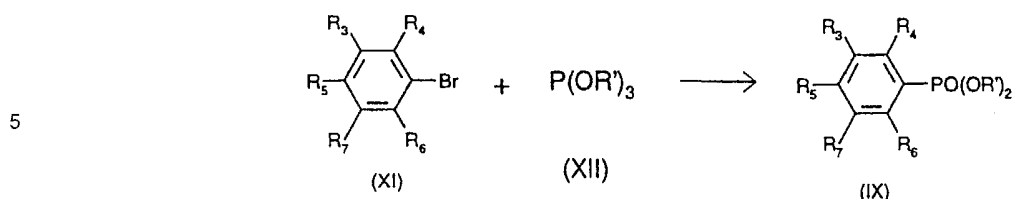
55

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  sind wie in Anspruch 8 definiert.

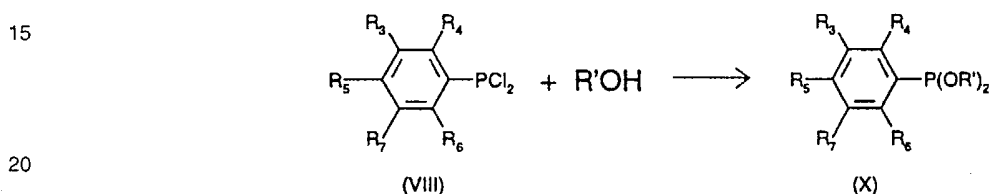
60

Die Diester der Formel (IX) können beispielsweise durch die Umsetzung der bromierten Aromaten (XI) mit einem Triphosphorsäureester (XII) hergestellt werden. Derartige Reaktionen sind beispielsweise in DE-C-1 810 431 beschrieben.

65



10 Die Phosphonigsäureester (X) können z.B. durch Umsetzung eines Phosphordichlorids (VIII) mit einem Alkohol erhalten werden:



25 Die bromierten Aromaten (XI) werden durch im Stand der Technik bekannte Bromierungsreaktionen, wie beispielsweise durch Umsetzung von alkoxylierten Aromaten mit N-Bromsuccinimid oder Brom/Essigsäure erhalten.

Die Herstellung der Säurechloride der Formel (VI) erfolgt nach allgemein bekannten Methoden aus dem Stand der Technik.

30 Die Herstellung der Verbindungen der Formeln II und III ist allgemein bekannt, und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel II ist beispielsweise in der EP-A-161 463 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel III ist z.B. der EP-A-209 831 zu entnehmen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel IV ist beispielsweise der EP-A-3002 oder der EP-A-284 561 zu entnehmen. Einige Verbindungen der Formel IV sind ausserdem im Handel erhältlich.

35 Erfindungsgemässe Verbindungen sind z.B.:

- Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenylphosphinoxid;
- Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2-methylphenylphosphinoxid;
- Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphinoxid;
- Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diethylphenylphosphinoxid;
- 40 Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,3,5,6-tetramethylphenylphosphinoxid.

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.

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

50 Bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formeln II und III sind 1-Benzoylcyclohexanol, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

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;
- 55 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;
- 60 5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;
- 5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;
- 5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;
- 65 1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;  
25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan;

5% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-ethan-1-on;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan.

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.

Gegenstand der Erfindung sind auch Photoinitiatormischungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia und zwei Verbindungen der Formel II.

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.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl, Allyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Chlor bedeuten.

Weitere interessante Verbindungen der Formel I und Ia sind solche, worin R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, oder Phenyl bedeuten.

Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I und Ia, worin R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I und Ia bevorzugt, worin R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

Ausserdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I und Ia, worin R<sub>1</sub> Methyl bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und Ia, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich sind.

Interessant sind auch Verbindungen der Formel I und Ia, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel Ia in den erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen verwendet, worin R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff sind.

Weitere bevorzugt verwendete Verbindungen der Formel Ia sind solche, worin R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> Methyl bedeuten.

Interessante Photoinitiatormischungen sind auch solche, worin in den Verbindungen der Formel Ia R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff sind.

Weitere bevorzugte Photoinitiatormischungen sind die, enthaltend Verbindungen der Formel Ia und Verbindungen der Formel II, worin R<sub>8</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sub>12</sub>, eine



Gruppe  $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{A}}{\text{C}}}$  oder eine Gruppe  $\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{A}}{\text{C}}} \right]_1$  bedeutet;  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  unabhängig voneinander

Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkyl, Phenyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxy, oder  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ , worin  $q$  für eine Zahl von 1 bis 10 steht, bedeuten oder  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;  $\text{R}_{11}$  Hydroxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy oder  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$  darstellt; oder/und Verbindungen der Formel III, oder/und Verbindungen der Formel IV, worin  $\text{R}_{18}$  Wasserstoff oder Methoxy ist;  $\text{R}_{19}$  Methoxy, Methylthio, Morpholino oder eine Gruppe der Formel IVa darstellt;  $\text{R}_{20}$  Methyl oder Ethyl bedeutet;  $\text{R}_{22}$  und  $\text{R}_{23}$  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  $\text{R}_{25}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl darstellt.

Ebenfalls interessant ist eine Photoinitiatormischung, enthaltend Verbindungen der Formel II, worin  $\text{R}_8$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy oder  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$  bedeutet;  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Methyl, Methoxy sind oder  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden; und  $\text{R}_{11}$  für Hydroxy oder Methoxy steht.

Andere bevorzugte Photoinitiatormischungen sind solche, worin die Verbindung der Formel III Benzophenon, 2,4,6-Trimethylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-Methylphenyl-phenyl-ke-ton, 2-Carboxyphenyl-phenyl-ke-ton oder 4(2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton ist. Bevorzugt sind auch Photoinitiatormischungen, worin 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-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ist.

Weiterhin bevorzugt sind Photoinitiatormischungen, worin die Verbindung der Formel IV 1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-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.

Interessant sind ausserdem Photoinitiatormischungen, worin 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-phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid ist.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen enthalten als Verbindung der Formel Ia vorzugsweise Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid.

Bevorzugt sind Mischungen ohne Benzophenon.

Bevorzugt sind Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel II.

Interessant sind auch Photoinitiatormischungen enthaltend als Verbindung der Formel Ia Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenylphosphinoxid; Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2-methylphenylphosphinoxid; Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphinoxid; Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diethylphenylphosphinoxid oder/und Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,3,5,6-tetramethylphenylphosphinoxid.

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.

Interessant sind auch Photoinitiatormischungen enthaltend mehrere Verbindungen der Formel Ia, oder Mischungen von Verbindungen der Formel Ia mit anderen Bisacylphosphinoxiden oder/und Monacylphosphinoxiden und Verbindungen der Formeln II oder/und III, wie beispielsweise eine Kombination von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(1,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid, 1-Benzoyl-cyclohexanol oder z.B. von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(1,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan oder z.B. von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan und/oder 1-Benzoyl-cyclohexanol, von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan und/oder 1-Benzoyl-cyclohexanol oder von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan und/oder 1-Benzoylcyclohexanol.

Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I und die Mischungen (Blends) aus Verbindungen der Formel Ia mit Verbindungen der Formel II oder/und III oder/und IV als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden. Diese Verwendung kann auch in Kombination mit anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder eine wie oben beschriebene Photoinitiatormischung,

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

Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. 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.

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

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 maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01 512 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.

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 Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

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

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.

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, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-( $\beta$ -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

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.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolethantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykol-diacyrat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Dipentaerythrit-tetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrit-hexaacyrat, Tripentaerythritoctaacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykol-diacyrat, 1,3-Butandiol-diacyrat, 1,3-Butandiol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetra-methacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbit-hexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacyrat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

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- $\beta$ -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di( $\beta$ -aminoethoxy)- oder Di( $\beta$ -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Amino-

gruppen 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,  $\beta$ -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[( $\beta$ -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

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 länger-kettigen 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.

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 Novolakbasis 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.

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

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.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000–2 000 000, bevorzugt 10 000–1 000 000. 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).

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 Celluloseacetobutyral. 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 so genannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol,  $\beta$ -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 Trimethylbenzylammoniumchlorid, 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.

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)-ben-

zotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyl-ethyl)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-methoxycarbonyl-ethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>- 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.  $\alpha$ -Cyan- $\beta,\beta$ -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-( $\beta$ -Carbomethoxy- $\beta$ -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)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitritotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetra-1,1'-bis-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyl-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'-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-dodecyltridecyl-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-Isocetyloxy-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.

Erfindungsgegenstand sind daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder eine wie oben beschriebene Photoinitiatormischung, sowie einen UV-Absorber aus der Klasse der Hydroxyphenyl-s-triazine und/oder Hydroxyphenylbenzotriazole und/oder sterisch gehinderten Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperiden.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung enthaltend eine Photoinitiatormischung aus Verbindungen der Formeln Ia, insbesondere Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, und Verbindungen der Formel 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.

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-A-339 841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Cointiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP-A-438 123 und GB-A2 180 358 beschrieben.

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

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-A 245 639 beschrieben.

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-A-445 624 beschrieben.

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

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

Komponente (a) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann auch mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung enthalten.

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 Prepolymere 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.

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 10 000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

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  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)acrylate sowie  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12 339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP-A-33 896 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-A-41 125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A-2 936 039 zu entnehmen.

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.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator oder die Photoinitiator-

mischung (b) zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

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.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, neben den erfindungsgemässen Verbindungen oder Photoinitiatorgemischen weitere Initiatoren zu verwenden. Zum Beispiel können Phosphine oder Phos-

phoniumsalze oder beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel 
$$\begin{array}{c} \text{Q} \quad \text{Q} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}_1'-\text{P}-\text{P}-\text{R}_4' \\ | \quad | \\ \text{R}_2' \quad \text{R}_3' \end{array}$$
 (beschrieben in

US-A-5 436 280 oder JP-A-Hei 6 263 809) worin Q für S oder O steht und R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>' und R<sub>4</sub>' z.B. Alkyl, Alkenyl oder Aryl bedeuten, und Phosphite als Zusätze verwendet werden.

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 wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Ätz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken 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-A-4 575 330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

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.

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 Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

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-A-2 308 830 beschrieben sind.

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

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke 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-A-4 228 514 und der EP-A-636 669 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 tribostatisches 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 ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht, z.B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, 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 hinausgezö-

5 gert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke 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. Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemässen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.–8. aufgeführt.

10 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 SiO<sub>2</sub>, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

15 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, 20 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester.

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 25 via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

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.

30 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, Ätzresist, Lötstoppresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, 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.

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 40 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.

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

45 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.

50 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.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists, wie es z.B. in der DE-A-4 013 358 beschrieben wird, verwendet werden. 55 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.

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

60 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.



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

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.

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

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

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 lighthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärtter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP-A-7086 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. Selden 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.

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.

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 Metaldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemässen 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



gen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

Ebenfalls 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.

Die bildmässige Belichtung kann dabei durch eine Maske, aber auch mithilfe eines gesteuerten Lasers (ohne Maske) erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren 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.

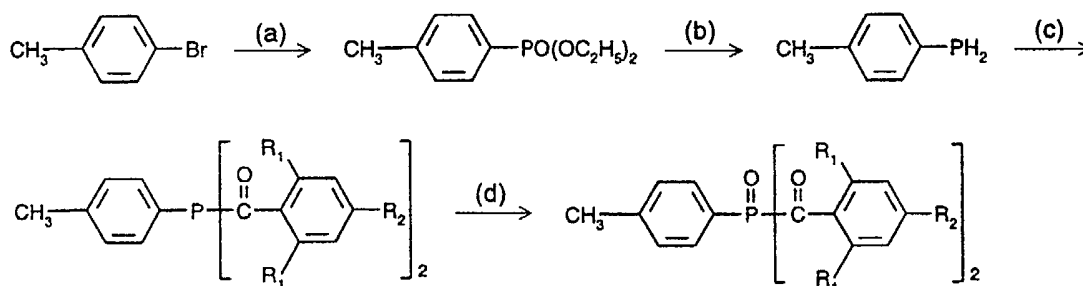
Die Verbindungen der Formel I und Ia sind lichtempfindliche in der Regel gelbe Feststoffe, die z.B. in Estern, Aromaten, Alkoholen und Chlorkohlenwasserstoffen löslich sind.

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.

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.

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.

#### Beispiel 1: Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenyl-phosphinoxid



#### (a) 4-Methylphenyldiethylphosphonat

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<sup>-2</sup> mbar werden 38.6 g 4-Methylphenyldiethylphosphonat erhalten.

#### (b) 4-Methylphenylphosphin

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

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.

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

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 eingeeengt. 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.

15 Elementaranalyse:

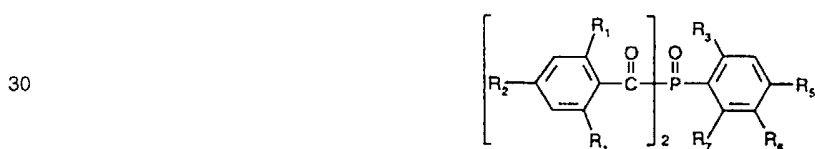
ber.: C: 74.98% gef.: C: 74.90%

H: 6.76% H: 6.75%

20 Beispiele 2–9:

Die Verbindungen der Beispiele 2 bis 9 werden analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechend substituierten Edukte erhalten. Die Verbindungen und ihre physikalischen Daten sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

25 Tabelle 1



35

Bei- spiel	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	Smp [°C]	Elementar- analyse	
								[%] berechnet	[%] gefunden
								C	H
40 1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	152	74.90 74.98	6.75 6.76
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	132	74.81 74.98	6.80 6.76
45 3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	163	75.47 75.63	7.30 7.22
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	160	76.17 76.47	7.92 7.82
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	146	76.58 76.47	8.03 7.82
50 6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	Harz	76.22 76.47	8.02 7.82
7	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	93	73.61 73.81	6.02 5.94
55 8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	132	74.63 74.67	6.50 6.52
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	122	75.04 75.32	6.97 7.00

\* Der Verschiebungswert  $\delta$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beträgt 7.50 ppm.

\*\* Der Verschiebungswert  $\delta$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beträgt 14.95 ppm.

Beispiel 10: Herstellung und Härtung eines Klarlacks

Es wird ein UV-härtbarer Klarlack hergestellt durch Mischen von

- 5    99.5 Teilen    ®Roskydal 502 (= 66% ungesättigtes Polyesterharz und 34% Styrol; Fa. Bayer)  
      0.5 Teilen    ®Byk 300 (= Verlaufshilfsmittel, Fa. Byk-Mallinckrodt).

10    In diese Formulierung werden 2 Teile einer Mischung aus 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 5% des Photoinitiators aus Beispiel 8 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 11: Herstellung und Härtung eines Weisslackes

20    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  
 25    2.5 Teilen    Trimethylolpropantriacyrylat und  
      25.0 Teilen    ®R-TC2 (Rutil-Titandioxid, Fa. Tioxide)

30    In diese Lackformulierung werden 3 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 8 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 100-µm-Spaltrakel auf ein coil coated Aluminiumblech 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 12: Herstellung und Härtung eines Weisslackes

40    In analoger Weise wurden in der in Beispiel 11 beschriebenen Formulierung jeweils 3 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan und 25% der Photoinitiatoren aus den Beispielen 2, 4 und 7 getestet. Die entsprechenden Weisslacksschichten sind ebenfalls bei einer Bandgeschwindigkeit von 15 m/min gehärtet.

Beispiel 13: Herstellung und Härtung eines hochpigmentierten Weisslackes

45    Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von

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

55    In diese Lackformulierung werden 4 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 8 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. 4 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-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.

65

Beispiel 14: Härtung einer schichtförmigen Verbundmasse

Es wird eine Formulierung bereitet aus

- 5 99 Teilen ®Vestopal X7231 (ungesättigter Polyester der Fa. Hüls, Deutschland) und  
 1 Teil einer Photoinitiatormischung aus  
 75% Benzildimethylketal und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 8

10 Eine Schicht aus 4 Lagen einer Glasfasermatte (chopped strand-Material) und die obige Formulierung werden mit einer transparenten Mylar-Folie abgedeckt und fest gepresst. Dann wird 10 Minuten unter 5 Lampen des Typs TL 40W/03 (Philips) im Abstand von 15 cm bestrahlt. Es wird eine stabile Verbundschicht erhalten, die eine Shore-Härte D (nach DIN 53505; bestimmt mit einem Härtingsprüfer der Otto Wolpert Werke, Ludwigshafen, Deutschland) von 65 aufweist.

Beispiel 15: Herstellung und Härtung eines aminogruppenhaltigen Klarlacks

20 2 Teile einer Photoinitiatormischung aus 45% Benzophenon, 45% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 10% des Photoinitiators aus Beispiel 8 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 16: Herstellung und Härtung eines Pulverlacks

Es wird ein UV-härtbarer Pulverlack hergestellt aus

- 30 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)  
 35 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 8

40 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 17:

Es wird ein pastellfarbener Lack hergestellt durch Mischen von

- 55 75,5 Teilen Ebecryl® 830 (Polyesteracrylat-Oligomer)  
 9,0 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat (HDODA)  
 4,5 Teilen Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)

60 Dazu werden 3% (3 Teile) einer Photoinitiatormischung aus 75% Benzildimethylketal und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 1 gegeben. Es wird eine Lackschicht von 100 µm auf eine Holzplatte aufgetragen und bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen (Aetek, USA) belichtet. Es wird eine wischfeste und durchgehärtete Schicht, deren Pendelhärte nach König (DIN 53157) 115 Sekunden beträgt, erhalten.

65

Beispiel 18:

Es wird ein gelber Lack hergestellt aus

- 5 83,0 Teilen Ebecryl® 830 (Polyesteracrylat-Oligomer)  
 9,5 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat (HDODA)  
 4,0 Teilen Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA)  
 10 3,0 Teilen Irgazin® Gelb GLTN

15 Dazu werden 3 Teile der Photoinitiatormischung aus Beispiel 17 gegeben. Es wird wie in Beispiel 17 beschrieben aufgetragen und mit einer 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Canrad-Hanovia, USA) bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min belichtet. Die Pendelhärte der wischfesten und durchgehärteten Schicht beträgt 142 Sekunden.

Beispiel 19:

20 UV-Stabilisierung eines Klarlackes:

Es wird ein Klarlack hergestellt durch Mischen von

- 99,5 Teilen Roskydal® 502 (= 66% ungesättigter Polyester mit 34% Styrol, BAYER), und  
 25 0,5 Teilen Byk® 300 (Verlaufhilfsmittel, Fa. Byk-Mallinckrodt)

30 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 werden 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.

35 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.

40 Tabelle 2

Zusätze	nach Härtung		4 Stunden TL 20W/05	
	PH	YL	PH	YL
45 4 Teile flüssiges 3-Komponenten-Gemisch	88	9,8	134	9,5

Beispiel 20:

50 Einarbeitung einer flüssigen Mischung in eine wässrigpigmentierte Formulierung:

Es wird eine pigmentierte, wässrige Formulierung durch Vermischen folgender Komponenten hergestellt.

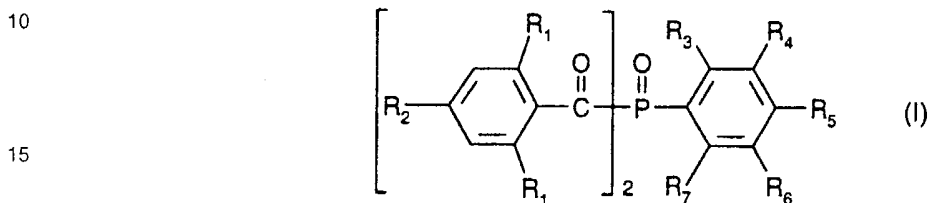
- 55 50 Teile Roskydal® 850 W (ungesättigter Polyester, BAYER)  
 50 Teile Laromer® PE 55 W (Emulsion eines Polyesteracrylates in Wasser, BASF)  
 10 Teile Titandioxid R-TC2 (Rutil-Typ)  
 60 20 Teile Wasser

65 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 200 und 600 Messwinkel) von 75/87.

## 5 Patentansprüche

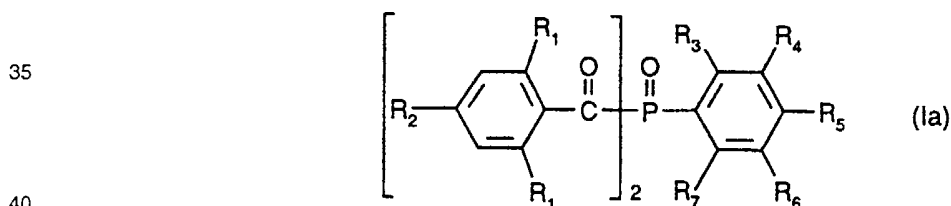
### 1. Verbindungen der Formel I



worin

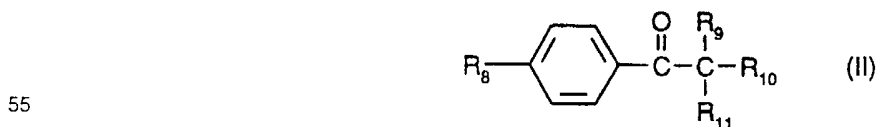
20 R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist und  
 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclo-  
 hexyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch Phenyl  
 25 substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder/und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
 substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>  
 oder R<sub>7</sub> ungleich Wasserstoff ist und mit den Massgaben, dass,  
 wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl bedeuten, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff ist, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Butyl  
 ist, R<sub>3</sub> und R<sub>6</sub> nicht Methyl sind; und wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Methyl bedeuten, oder R<sub>1</sub> Methyl und R<sub>2</sub> Wasser-  
 30 stoff ist und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff sind, R<sub>5</sub> nicht Methyl ist.

2. Photoinitiatormischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (Ia)



worin

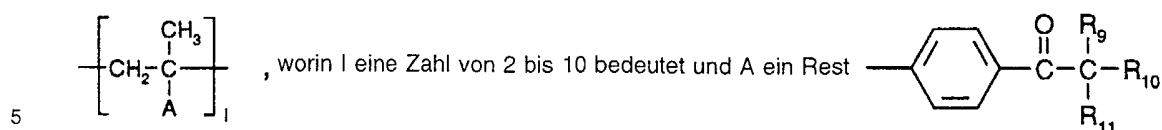
45 R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet;  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy ist und  
 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclo-  
 hexyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch Phenyl  
 substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder/und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy  
 substituiertes Phenyl darstellen;  
 50 und mindestens eine Verbindung der Formel (II)



worin

60 R<sub>8</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OR<sub>12</sub>, eine Gruppe  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  oder eine Gruppe

65

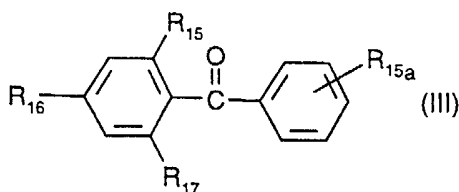
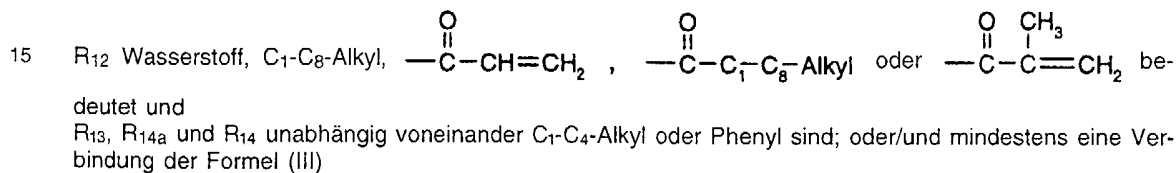


ist;

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, OSiR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>14a</sub> oder -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 20 steht, bedeuten oder R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

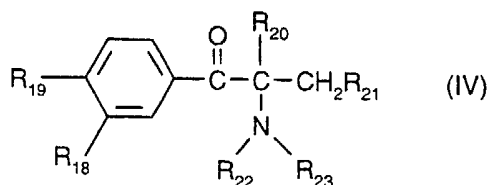
R<sub>11</sub> Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy oder -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl darstellt;

wobei R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> nicht alle gleichzeitig für C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy oder -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl stehen;



30 worin

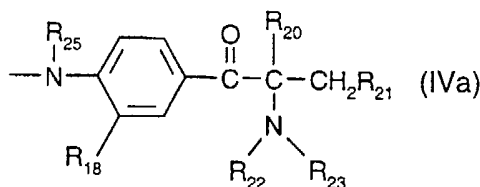
R<sub>15</sub>, R<sub>15a</sub>, R<sub>16</sub> und R<sub>17</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, -COOH, unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, oder eine Gruppe -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sub>12</sub> oder -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sub>12</sub> bedeuten, worin R<sub>12</sub> wie in Formel II definiert ist; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (IV)



45 worin

R<sub>18</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen oder eine Gruppe N(R<sub>22</sub>)(R<sub>23</sub>) steht;

R<sub>19</sub> eine der für R<sub>18</sub> gegebenen Bedeutungen hat oder die Gruppe



60 darstellt, wobei in diesem Falle der Rest R<sub>18</sub> aus der Formel IV und der Rest R<sub>18</sub> dieser Gruppe (IVa) zusammen für eine direkte Bindung stehen und die anderen Reste wie unten definiert sind;

R<sub>20</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeutet;

R<sub>21</sub> Wasserstoff, -CH=CHR<sub>24</sub>, unsubstituiertes oder ein- bis dreimal mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl ist;

oder R<sub>20</sub> und R<sub>21</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

R<sub>22</sub> und R<sub>23</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten oder

R<sub>22</sub> und R<sub>23</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, welcher durch -O-, -NH- oder -N(CH<sub>3</sub>)- unterbrochen sein kann,

R<sub>24</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet; und

R<sub>25</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist.

3. Photoinitiatormischung nach Anspruch 2, worin die Verbindung der Formel III Benzophenon, 2,4,6-Trimethylphenyl-phenyl-keton, 4-Methylphenyl-phenyl-keton, 2-Carboxyphenyl-phenyl-keton oder 4(2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-keton 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-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ist;

die Verbindung der Formel IV 1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-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; und

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

4. Photoinitiatormischung nach Anspruch 2 enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia und zwei Verbindungen der Formel II.

5. 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 Photoinitiatormischung nach Anspruch 2.

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

7. Verfahren 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.

8. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 5 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben oder Druckplatten.

9. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 5 zur Herstellung von Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

10. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 5 beschichtet ist.

11. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 10 bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.