

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

① CH 689 774 A5

⑤ Int. Cl.⁶: C 07 F 009/46
C 08 K 005/51
C 08 F 002/50
C 09 D 004/00

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 02497/95

②② Anmeldungsdatum: 01.09.1995

③③ Priorität: 02.09.1994 CH A2691/94

②④ Patent erteilt: 29.10.1999

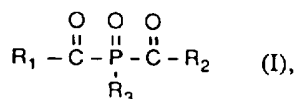
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.10.1999

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

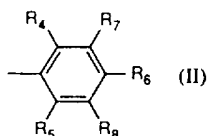
⑦② Erfinder:
Leppard, David George, Dr., Marly (CH)
Köhler, Manfred, Dr., Freiburg im Breisgau (DE)

⑤④ Alkoxyphenyl-substituierte Bisacylphosphinoxide.

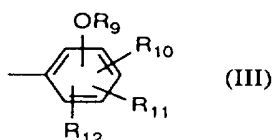
⑤⑦ Alkoxyphenyl-substituierte Bisacylphosphinoxide der Formel I



worin
R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und einen Rest der Formel II

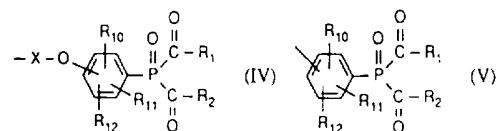


darstellen, worin R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy bedeuten und R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen stehen, R₃ einen Rest der Formel III

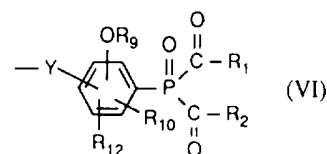


darstellt, worin R₉ z.B. C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl,

-CF₃ oder $\text{-CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{-CH}_2$ ist, oder R₉ für einen Rest der Formel IV oder V



steht, worin X z.B. C₁-C₁₆-Alkyl, C₄-C₁₂-Alkenyl oder Xylylen ist, R₁₀ z.B. Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder -OR₉ ist, R₁₁ z.B. Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder -OR₉ oder einen Rest der Formel VI



darstellt, oder R₉ und R₁₁ in der Formel III zusammen für Ethylen, -CH₂CR₁₄R₁₅- oder -C(CH₃)₂CH=CH- stehen, oder R₁₀ und R₁₁ z.B. zusammen mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, R₁₂ Wasserstoff oder -OR₉ darstellt, R₁₃ für C₁-C₄-Alkyl steht, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder -CH₂O₁₃ bedeuten, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind, einen C₅-C₆-Cycloalkylring bilden, Y z.B. eine Einfachbindung, -CR₁₆R₁₇- oder -CH=CH- bedeutet, R₁₆ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet, und m für eine Zahl von 2-12 steht, mit der Massgabe, dass, wenn sich der Rest -OR₉ in Formel III in der p-Stellung des Phenylrings befindet und R₉ Methyl bedeutet, mindestens einer der Reste R₁₀, R₁₁ und R₁₂ nicht für Wasserstoff steht, sind geeignet zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Bindungen.



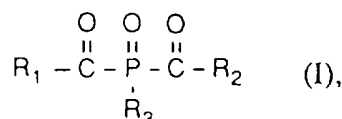
Beschreibung

Die Erfindung betrifft alkoxyphenyl-substituierte Bisacylphosphinoxid-Verbindungen, Zusammensetzungen enthaltend diese Verbindungen und die Verwendung der Verbindungen als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Bisacylphosphinoxidverbindungen sind als Photoinitiatoren bekannt. Solche Verbindungen sind z.B. in der GB-A 2 259 704 und den US-A 4 792 632 und US-A 4 868 091 beschrieben. U.a. sind dort Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid und Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,4-dimethoxyphenylphosphinoxid offenbart. Aus der EP-A 446 175 sind Photoinitiatorgemische aus Mono- und Bisacylphosphinoxiden mit α -Hydroxyketonen und Benzophenonen bekannt. U.a. ist Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methoxyphenylphosphinoxid als mögliche Acylphosphinoxid-Komponente in einem derartigen Gemisch offenbart.

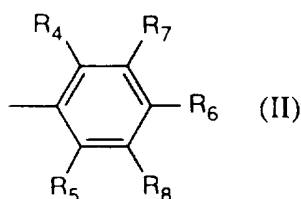
In der Technik besteht für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren weiterhin ein Bedarf an reaktiven lager- und hydrolysestabilen Photoinitiatoren mit guten Oberflächenhärtungseigenschaften.

Es wurde nun gefunden, dass diese Eigenschaften bei den Verbindungen der Formel I



worin

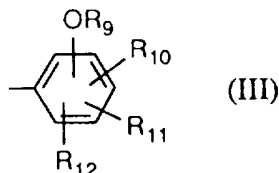
R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und einen Rest der Formel II



darstellen, worin

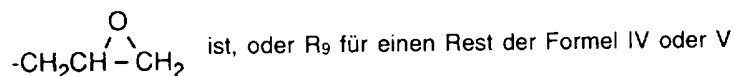
R_4 und R_5 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy bedeuten und R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen stehen,

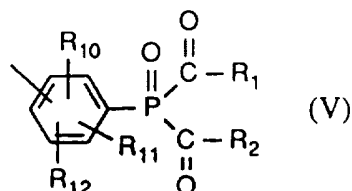
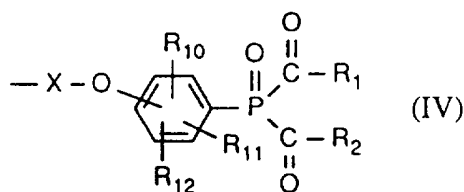
R_3 einen Rest der Formel III



darstellt, worin

R_9 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkyl, welches durch O unterbrochen ist, mit C_2 - C_{12} -Alkenoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, mit Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit 1-4 C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder mit 1-4 C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Naphthyl, unsubstituiertes oder am Phenylring mit 1-4 C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, $-CF_3$ oder





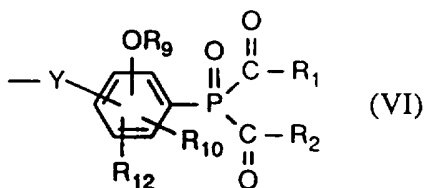
steht, worin

R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung haben,

X unsubstituiertes oder mit -OR₁₃ substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, durch O unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkyl, C₄-C₁₂-Alkenyl oder Xylylen ist,

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch O unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder -OR₉ ist,

R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch O unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder -OR₉ oder einen Rest der Formel VI



darstellt, oder

R₉ und R₁₁ in der Formel III zusammen für -CH₂CR₁₄R₁₅- oder -C(CH₃)₂CH=CH- stehen, oder

R₁₀ und R₁₁ zusammen mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, welcher unsubstituiert oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,

R₁₂ Wasserstoff oder -OR₉ darstellt,

R₁₃ für C₁-C₈-Alkyl steht,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder -CH₂OR₁₃ bedeuten, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind, einen C₅-C₆-Cycloalkylring bilden,

Y eine Einfachbindung, -CR₁₆R₁₇-, -NR₁₈-, -S-, -SO₂-, -(CH₂)_m- oder -CH=CH- bedeutet,

R₁₆ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet,

R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet, und

m für eine Zahl von 2-12 steht,

mit der Massgabe, dass, wenn sich der Rest -OR₉ in Formel III in der p-Stellung des Phenylrings befindet und R₉ Methyl bedeutet, mindestens einer der Reste R₁₀, R₁₁ und R₁₂ nicht für Wasserstoff steht.

R₄, R₅, R₆, R₇ und R₈ als C₁-C₁₂-Alkyl sind lineare oder verzweigte Reste und bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl. Beispielsweise sind R₄, R₅, R₆, R₇ und R₈ C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl.

R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ als C₁-C₁₂-Alkoxy sind lineare oder verzweigte Reste und bedeuten z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

C₁-C₄-Alkoxy Substituenten sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, insbesondere Methoxy.

R₉, R₁₀ und R₁₁ als C₁-C₂₀-Alkyl sind linear oder verzweigt und bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, Propyl,

Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. Beispielsweise ist R_9 C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_{12} -Alkyl, vorzugsweise C_3 - C_{12} -Alkyl, z.B. C_4 - C_{12} -Alkyl. Bevorzugt ist R_9 Methyl oder Isopropyl.

Ist C_1 - C_{20} -Alkyl ein oder mehrmals mit Halogen substituiert, so sind z.B. 1-3 oder 1 oder 2 Halogensubstituenten am Alkylrest.

R_9 als C_2 - C_{20} -Alkyl, das ein oder mehrmals durch O unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z.B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch O unterbrochen. Beispiele für solche Reste sind lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, oder $-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, mit $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$.

C_2 - C_{12} -Alkenoxy-Substituenten an R_9 als C_1 - C_4 -Alkyl sind beispielsweise Ethenyloxy, Propen-(2)-yloxy, 2-Methylpropen-(2)-yloxy, 1,1-Dimethylpropen-(2)-yloxy, Buten-(1)-yloxy, Buten-(2)-yloxy, Buten-(3)-yloxy, Hexen-(5)-yloxy, Octen-(7)-yloxy, Decen-(9)-yloxy oder Dodecen-(11)-yloxy, insbesondere Propen-(2)-yloxy.

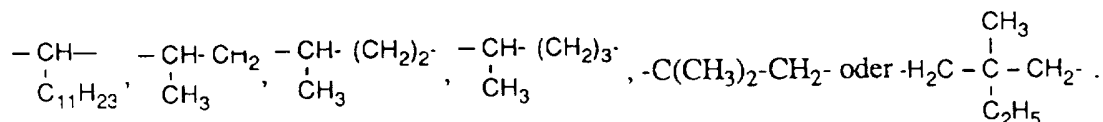
R_9 als C_5 - C_6 -Cycloalkyl ist Cyclopentyl oder Cyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl.

R_9 als substituiertes Phenyl oder Naphthyl ist ein- bis vierfach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere zwei- oder dreifach substituiert. R_9 als substituiertes Phenyl oder Naphthyl ist z.B. mit linearem oder verzweigtem C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl, oder mit linearem oder verzweigtem C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy substituiert. Bevorzugte Substituenten für R_9 als Phenyl oder Naphthyl sind insbesondere Methyl und Methoxy.

R_9 als Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl bedeutet z.B. Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl oder (α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Substituiertes Phenyl- C_1 - C_5 -alkyl ist ein- bis vierfach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere zwei- oder dreifach am Phenylring substituiert. Entsprechende C_1 - C_4 -Alkyloder C_1 - C_4 -Alkoxy-Substituenten sind linear oder verzweigt wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, insbesondere Methoxy.

R_9 , R_{10} und R_{11} als C_2 - C_{12} -Alkenyl können ein oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl, 7-Octenyl oder 8-Nonenyl, insbesondere Allyl.

X als C_1 - C_{16} -Alkylen ist lineares oder verzweigtes Alkylen wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, 1-Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, Butylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen oder Hexadecylen. Insbesondere ist X C_1 - C_{12} -Alkylen, z.B. Ethylen, Decylen,



Mit $-OR_{13}$ substituiertes C_1 - C_{16} -Alkylen ist z.B. $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ OCH_3 \end{array}$

Ist X als C_2 - C_{20} -Alkylen unterbrochen mit -O- ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O]_y-$, mit $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2-$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$.

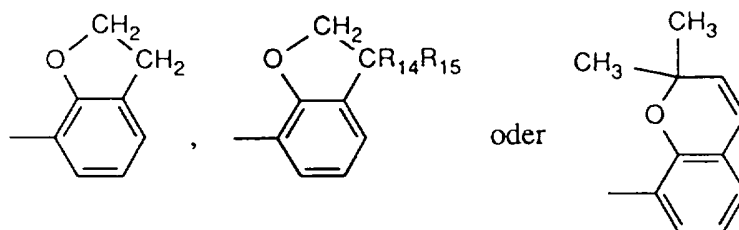
X als C_4 - C_{12} -Alkenylen kann ein oder mehrfach ungesättigt sein und ist z.B. 1-Butenylen, 3-Butenylen, 2-Butenylen, 1,3-Pentadienylen, 5-Hexenylen, 7-Octenylen, 10-Decenylen oder 12-Dodecenylen.

Sind R_{10} oder R_{11} durch O unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie $-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_yCH_3$, mit $y = 1-8$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$.

In den Resten R_{10} und R_{11} als mit 1 oder 2 C_1 - C_4 -Alkyl oder/und C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl befinden sich die Substituenten vorzugsweise in 2-, 4- oder in 2,4-Stellung des Phenylrings. Die Substituenten sind linear oder verzweigt wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy. Bevorzugte Substituenten sind Methyl und Methoxy.

Bedeutet R_9 und R_{11} in Formel III Ethylen, $-CH_2CR_{14}R_{15}-$ oder $-C(CH_3)_2CH=CH-$, so ergeben sich z.B. folgende Struktureinheiten

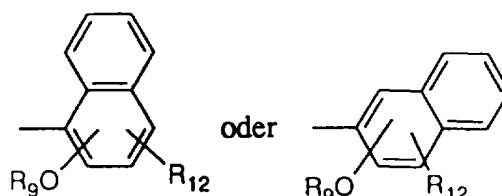
5



10

Bilden R_{10} und R_{11} zusammen mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen Benzolring, so ergeben sich z.B. folgende Struktureinheiten

15



20

wobei die annellierte Benzolringe unsubstituiert oder mit ein oder zwei C_1-C_4 -Alkyl oder/und C_1-C_4 -Alkoxy Resten substituiert sind. Die Substituenten sind linear oder verzweigt wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy. Bevorzugte Substituenten sind Methyl und Methoxy.

25

R_{13} als C_1-C_8 -Alkyl ist linear oder verzweigt wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. R_{13} ist insbesondere C_1-C_4 -Alkyl.

R_{14} und R_{15} als C_1-C_8 -Alkyl sind lineare oder verzweigte Reste und bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl oder Octyl. Beispielsweise sind R_{14} und R_{15} C_1-C_6 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl.

30

Bedeutet R_{18} C_1-C_{12} -Alkyl, so sind die Reste linear oder verzweigt wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl. Beispielsweise ist R_{18} C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl.

Bilden R_{14} und R_{15} zusammen mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind, einen C_5-C_6 -Cycloalkylring, so ist dies ein Cyclohexyl- oder Cyclopentylring.

35

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind:

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-di-isobutoxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dioctyloxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-diisopropoxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dihexyloxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-di-sec-butoxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2-methyl-4-methoxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2-propoxy-4-methylphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-di-isopentyloxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,6-dimethyl-4-butoxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4-dioctyloxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4-di-isobutoxyphenyl-phosphinoxid,
 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2-methyl-4-methoxyphenyl-phosphinoxid oder
 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2-propoxy-4-methylphenyl-phosphinoxid.

50

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin in Formel III mindestens eine ortho-Position des Phenylrings nicht Wasserstoff ist.

Weitere interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_9 C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkyl, welches durch O unterbrochen ist, C_1-C_4 -Alkyl, welches mit C_3-C_8 -Alkenoxy substituiert ist, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit 1-4 C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder am Phenylring mit 1-4 C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes Benzyl oder C_3-C_8 -Alkenyl ist, oder R_9 für einen Rest der Formel IV oder V steht,

55

X unsubstituiertes oder mit $-OR_{13}$ substituiertes C_1-C_{12} -Alkylen, durch O unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkylen, C_4-C_8 -Alkenylen oder Xylylen ist,

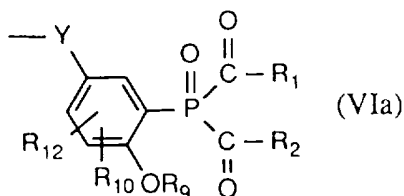
60

R_{10} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkyl, C_3-C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder OR_9 ist, oder

R_9 und R_{10} in der Formel III zusammen für $-CH_2CH_2-$ stehen,

R_{11} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkyl, C_3-C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder $-OR_9$ ist oder einen Rest der Formel VIa

65

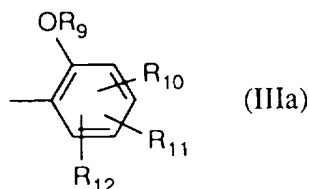


darstellt,

Y eine Einfachbindung, $-\text{CR}_{16}\text{R}_{17}-$ oder $-\text{S}-$ bedeutet,

R_{13} C_1-C_4 -Alkyl ist und R_{16} und R_{17} Wasserstoff oder Methyl sind.

Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I, worin R_3 einen Rest der Formel IIIa

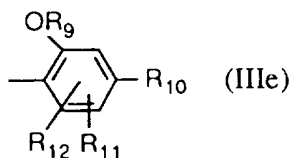


darstellt.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin R_{10} in Formel IIIa $-\text{OR}_9$ bedeutet.

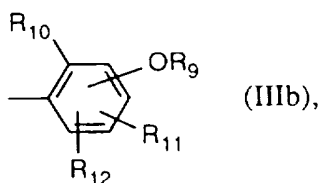
Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin R_{10} in ortho-Position des Phenylrings steht und $-\text{OR}_9$ bedeutet.

Interessant sind auch Verbindungen der Formel I, worin R_3 ein Rest der Formel IIIe



ist.

Interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_3 eine Gruppe der Formel IIIb



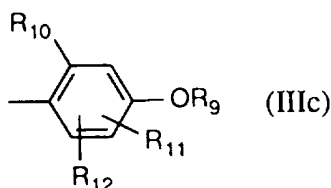
worin

R_{10} C_1-C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkyl, C_3-C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist, oder

R_9 und R_{10} in der Formel IIIb zusammen für $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ stehen und

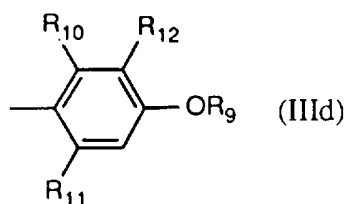
R_{11} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkyl, C_3-C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder $-\text{OR}_9$ ist.

Ausserdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, worin R_3 einen Rest der Formel IIIc

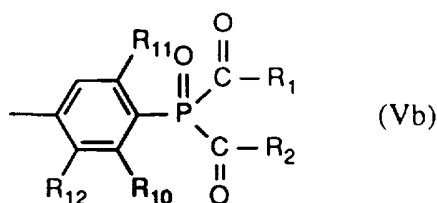
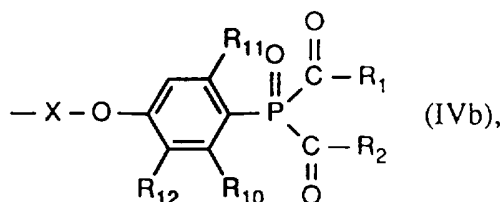


darstellt.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_3 für einen Rest der Formel IIId



steht, R_9 C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkyl, welches einmal durch -O- unterbrochen ist, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Allyl oder einen Rest der Formel IVb oder Vb



darstellt, X C_1 - C_8 -Alkylen, durch -O- unterbrochenes C_4 - C_8 -Alkylen oder Xylylen ist, R_{11} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist und R_{12} Wasserstoff oder -OR₉ darstellt.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die, worin R_9 C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Alkyl, welches durch -O- unterbrochen ist, Benzyl, Allyl oder ein Rest der Formel IVb oder Vb ist, X für C_1 - C_4 -Alkylen steht, R_{10} C_1 - C_{12} -Alkyl ist, R_{11} Wasserstoff oder Methyl darstellt und R_{12} Wasserstoff bedeutet.

Interessant sind ausserdem Verbindungen der Formel I, worin R_9 C_3 - C_{12} -Alkyl, insbesondere C_4 - C_{12} -Alkyl ist.

Ausserdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy bedeuten, R_6 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, R_7 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht und R_8 Wasserstoff ist.

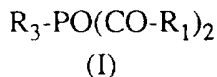
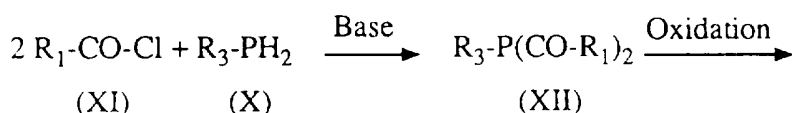
Andere interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Methyl oder Methoxy bedeuten, R_6 Wasserstoff oder Methyl ist und R_7 und R_8 Wasserstoff sind.

Insbesondere interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 gleich sind.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 gleich sind, R_4 und R_5 gleich sind und Methyl oder Methoxy bedeuten, R_6 Wasserstoff oder Methyl ist, R_7 und R_8 Wasserstoff darstellen, R_9 C_1 - C_8 -Alkyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, R_{10} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, oder -OR₉ ist, R_{11} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, oder -OR₉ darstellt und R_{12} Wasserstoff ist.

Andere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeuten, R_6 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy ist, R_7 für Wasserstoff oder Methyl steht und R_8 Wasserstoff ist.

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

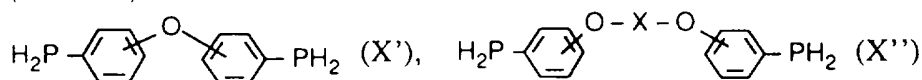


R₁, R₂ und R₃ haben die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ verschieden sind, werden erhalten, indem je ein Äquivalent eines Säurechlorids R₁-CO-Cl und R₂-CO-Cl eingesetzt werden.

Verbindungen der Formel I, worin R₃ ein Rest der Formel IV oder V ist, werden wie oben beschrieben hergestellt, wobei jedoch das primäre Phosphin (X) durch «dimere»

Phosphine (X' oder X'') H₂P

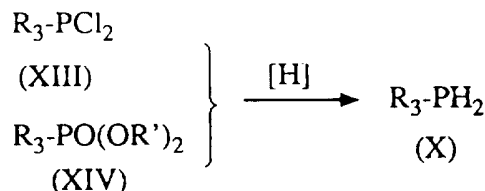


ersetzt wird.

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 (XII) 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 (XII) 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 oder Luft.

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

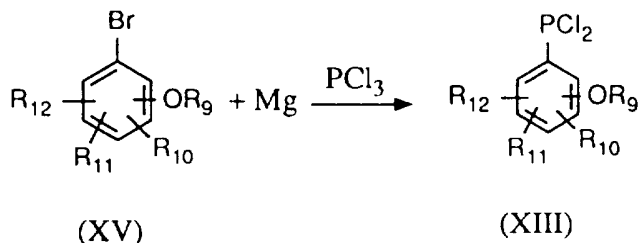
Die Phosphine der Formel (X) (entsprechend auch die der Formeln X' und X'') sind beispielsweise durch Hydrierung der entsprechenden Dichloride (XIII) oder Phosphonsäureester (XIV) herzustellen:



R' ist z.B. Methyl oder Ethyl.

Die Reaktionen werden unter dem Fachmann allgemein bekannten Bedingungen durchgeführt. Die Hydrierung mit LiAlH₄ ist z.B. auch Helv. Chim. Acta 1966, Nr. 96, Seite 842 zu entnehmen.

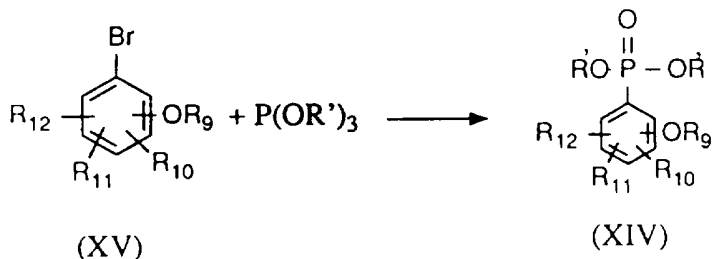
Die Dichloride (XIII) können z.B. durch Grignard-Reaktion der entsprechenden bromierten Aromaten (XV) mit PCl₃ erhalten werden (vgl. z.B. Helv. Chim. Acta 1952, Nr. 35, Seite 1412):



R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ sind wie in Anspruch 1 definiert.

Für die Herstellung der «dimeren» Phosphine (X' oder X'') werden entsprechende Dibromide verwendet.

Die Diester der Formel (XIV) können beispielsweise durch die Umsetzung der bromierten Aromaten (XV) mit einem Trisphosphorsäureester (XVI) hergestellt werden. Derartige Reaktionen sind beispielsweise in DE-C 1 810 431 beschrieben.



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

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

Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden. Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder 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.

Dabei kann die Zusammensetzung neben der Komponente (b) noch weitere Additive enthalten, und die Komponente (b) kann ein Gemisch aus Photoinitiatoren der Formel I und anderen Photoinitiatoren sein.

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, Isobomylacrylat, 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-diacyrlat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-triacrylat oder -tetraacrylat, 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. Polyvinylal-

kohol 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-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

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

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolethantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Dipentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat, Tripentaerythritoctaacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiol-diacyrat, 1,3-Butandiol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziert-triacyrat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacyrat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, 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- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

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, Poly-

vinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methymethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

- 5 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 Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polye-
10 in sogenannten 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, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfer-naphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des
20 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. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon-, Oxalanilid- 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
25 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-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis- α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-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-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyl-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-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

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

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

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

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetraol, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-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)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-

Acetyl-3-dodecyl-7,7,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-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-octyl-oxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-di-methylphenyl)-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-isodecyl-oxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A 339 841 beschrieben sind.

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-, Rhodanin- und Erythrosin-Farbstoffe. Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von, z.B. mit TiO_2 , 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) 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.

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

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

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 α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie

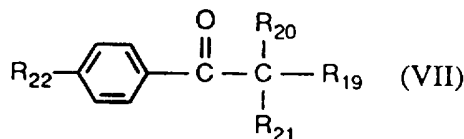
α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A 12 339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP-A 33 896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich 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.

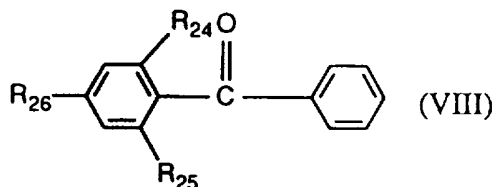
In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemässen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden oder Titanocenen. 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.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator oder das Photoinitiatorgemisch (b) zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren Verbindungen der Formel (VII)



oder (VIII)

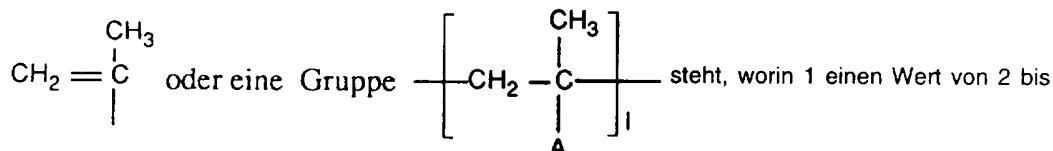


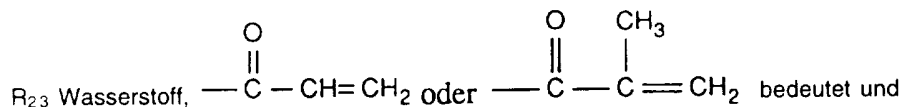
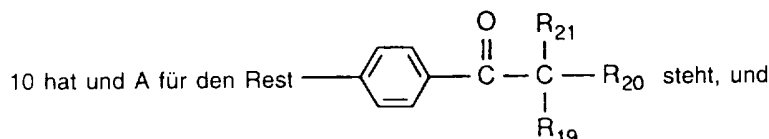
oder Mischungen von Verbindungen der Formeln (VII) und (VIII) sind, worin

R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1$ - C_{16} -Alkyl, worin q für eine Zahl von 1-20 steht, bedeuten, oder R_{19} und R_{20} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden,

R_{21} Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1$ - C_{16} -Alkyl darstellt, wobei R_{20} , R_{21} und R_{22} nicht alle gleichzeitig C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1$ - C_{16} -Alkyl bedeuten,

R_{22} für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{23}$, eine Gruppe





R_{24} , R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind.

R_{22} als C_1 - C_{18} -Alkyl, R_{20} und R_{21} als C_1 - C_6 -Alkyl können die gleichen Bedeutungen haben wie für R_1 beschrieben, bis zur jeweiligen Anzahl der C-Atome.

R_{22} als C_1 - C_{18} -Alkoxy bedeutet beispielsweise verzweigtes oder unverzweigtes Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, sec-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy.

R_{19} , R_{20} und R_{21} als C_1 - C_{16} -Alkoxy können die gleichen Bedeutungen haben wie für R_{22} beschrieben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome, vorzugsweise sind sie Decyloxy, Methoxy und Ethoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Der Rest $-O(CH_2CH_2O)_q-C_1-C_{16}$ -Alkyl steht für 1 bis 20 aufeinanderfolgende 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. Vorzugsweise ist die Ethylenoxid-Einheiten-Kette mit einem C_1 - C_{10} -, z.B. C_1 - C_8 -, insbesondere mit einem C_1 - C_4 -Alkyl terminiert.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in der Formel (VII) R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden und R_{19} für Hydroxy steht.

Weitere bevorzugte Zusammensetzungen sind solche, worin der Anteil an Verbindungen der Formel (I) im Gemisch mit Verbindungen der Formeln (VII) und/oder (VIII) 5 bis 95%, bevorzugt 5 bis 50%, beträgt.

Wichtig sind auch Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel (VII) R_{20} und R_{21} gleich sind und für Methyl stehen und R_{19} Hydroxy oder i-Propoxy ist.

Ebenfalls bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formel (I) und ein Gemisch von Verbindungen der Formel (VIII), in welchem Verbindungen der Formel (VIII) mit R_{25} und R_{26} gleich Wasserstoff und R_{24} gleich Methyl zu 20% und Verbindungen der Formel (VIII) mit R_{25} , R_{24} und R_{26} gleich Methyl zu 80%, enthalten sind.

Interessant sind vor allen Dingen Zusammensetzungen wie oben beschrieben, welche Photoinitiator-mischungen der Formeln (I), (VII) und/oder (VIII) enthalten, und bei Raumtemperatur flüssig sind.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln (VII) und (VIII) ist allgemein bekannt, und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel (VII) ist beispielsweise in der EP-A 0 161 463 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel (VIII) ist z.B. der EP-A 209 831 zu entnehmen.

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 Lötstoppsmasken 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-Patent Nr. 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 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, sowie zur Härtung von Pulverlacken verwendet werden.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymers mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fun-

giert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne 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 z.B. in der DE-OS 2 308 830 beschrieben sind.

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. Methacrylamido-glycolatmethylester) und einem erfindungsgemässen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag «Radiation Curing of Powder Coating», Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Golimann 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 oder 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 ultraviolett 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 hinausgezögert 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.

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 SO_2 , auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen, und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester. Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im Allgemeinen Werte von ca. $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis mehr als $10\text{ }\mu\text{m}$.

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, Lötstopresist), 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 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.

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.

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. 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.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind – wie schon erwähnt – wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwickler-Lösungen 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 Grössenordnung 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. Methacrylestern, 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 und T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366–370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als 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 Härtingsaktivität 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 auch 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 TL40W/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.

5 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.

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

30 Unter Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist Strahlung der Wellenlänge 300–500 nm zu verstehen. Zur Härtung muss dabei insbesondere Strahlung der Wellenlänge 400–450 nm vorhanden sein. Im Gegensatz zur üblichen UV-Härtung mit Strahlung hoher Intensität wird bei der Härtung mit Tageslicht die Härtung durch Einwirkung von Strahlung geringerer Intensität über einen längeren Zeitraum erreicht. Solche Strahlung ist beispielsweise Sonnenlicht, sowie dem Tageslicht äquivalente Strahlungsquellen. Sonnenlicht unterscheidet sich von dem Licht der üblicherweise in der UV-Härtung gebräuchlichen künstlichen Strahlungsquellen hinsichtlich seiner spektralen Zusammensetzung und der Intensität. Die Absorptionscharakteristika und die Radikalbildungseigenschaften erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide sind in besonderer Weise geeignet, das Sonnenlicht als natürliche Strahlungsquelle für die Härtung auszunutzen.

40 Die erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide ergeben innerhalb von 1–30, insbesondere 1–15 Minuten klebfreie Oberflächen bei der Bestrahlung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen. Die Bestrahlungsstärken der für die Härtung 2 nutzbaren Strahlung liegen dabei im Bereich von 25–35 W/cm². Unter tageslichtäquivalenten künstlichen Lichtquellen, wie sie zur Härtung der erfindungsgemässen Verbindungen verwendet werden können, sind Strahler geringer Intensität wie etwa bestimmte Leuchtstofflampen, z.B. die TL-03, TL-05 oder TL09 Philips Spezial-Leuchtstofflampen, zu verstehen.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen.

50 Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weisslacken für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken, zur Herstellung von buntpigmentierten Lacken, zur Herstellung von klaren oder pigmentierten wässrigen Dispersionen, zur Herstellung von Pulverlacken, zur Herstellung von Druckfarben, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung oder Stereolithographie, zur Herstellung von Zahnfüllmassen, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, zur Herstellung von Druckplatten, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zur Herstellung von Klebstoffen, als Überzug für optische Fasern oder als Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Bauteilen.

60 Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen eine gute Hydrolysestabilität auf. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie sich in den zu polymerisierenden Mischungen sehr gut lösen lassen und nur eine sehr geringe Flüchtigkeit aufweisen. Die Vergilbungswerte der mit den erfindungsgemässen Verbindungen gehärteten Zusammensetzungen sind gering und es werden Oberflächen mit guten Glanzwerten erhalten. Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich auch sehr gut zur Härtung von dickeren pigmentierten Schichten. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich z.B. Schichten bis zu 300 µm härten. Die maximal härtbaren Schichtdicken sind abhängig von der TiO₂-Konzentration. Es sind beispielsweise TiO₂-Gehalte von bis zu 50% möglich.

Die erfindungsgemässen Verbindungen als solche sind wenig gelb und daher zum Einsatz als Initiator besonders geeignet. Ausserdem bleichen die erfindungsgemässen Verbindungen bei der Bestrahlung besonders schnell aus, was ihrem Einsatz als Initiator insbesondere in polymerisierbaren Zusammensetzungen, welche keine Gelbfärbung aufweisen dürfen, zugute kommt.

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

Sind bei den Bezeichnungen von Alkylresten mit mehr als 3 C-Atomen keine speziellen Isomeren angegeben, so handelt es sich jeweils um die n-Isomeren.

l) Herstellung der Edukte

a) Bromierung der Aromaten

Beispiel 1a:

80 g 1,3-Dibutoxybenzol (0,36 mol) werden bei Raumtemperatur in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. 64,25 g N-Bromosuccinimid (0,36 mol) werden während 30 Minuten portionsweise so eingetragen, dass die Temperatur zwischen 20°C und 30°C gehalten werden kann. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel vollständig eingeeengt. Das Rohprodukt (110 g) wird über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bei 10^{-1} mbar fraktioniert. So werden 65 g 1-Brom-2,4-dibutoxybenzol, mit einem Siedepunkt von 112°C bei 10^{-1} mbar, als gelbliches Öl in 60% Ausbeute erhalten.

Beispiele 2a–18a:

Die Verbindungen der Beispiele 2a–18a werden nach der gleichen Methode wie in Beispiel 1a beschrieben hergestellt.

Die Verbindungen und ihre Siedepunkte sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

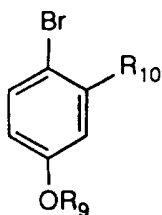
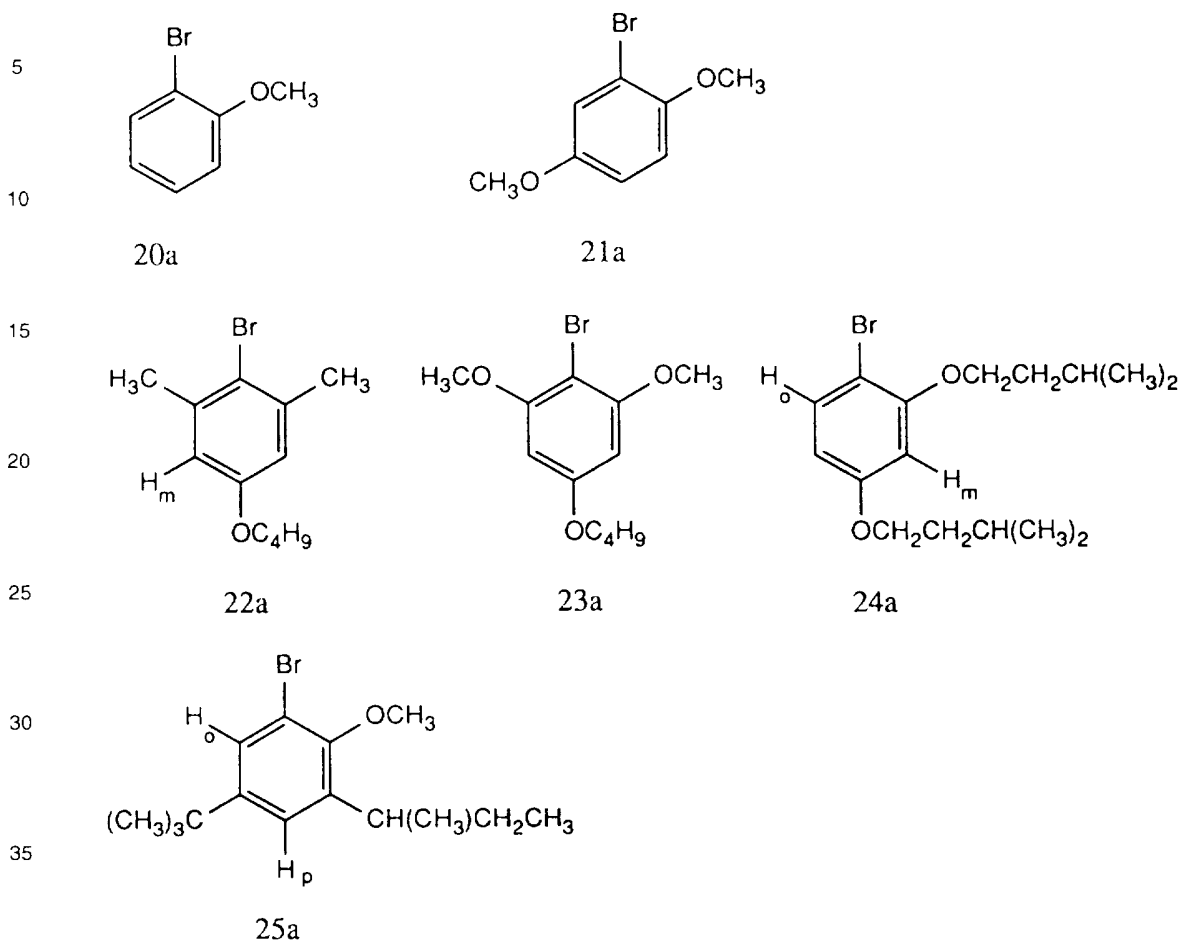


Tabelle 1:

Bsp.	R_9	R_{10}	Sdp. oder Smp.
2a	$-C_2H_5$	$-H$	$36^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
3a	$-C_3H_7$	$-H$	$43^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
4a	$-C_4H_9$	$-H$	$52^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
5a	$-CH(CH_3)C_2H_5$	$-H$	$65^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
6a	$-Phenyl$	$-H$	$92^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
7a	$-CH_3$	$-OCH_3$	$69^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
8a	$-C_2H_5$	$-OC_2H_5$	$86^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
9a	$-C_3H_7$	$-OC_3H_7$	$96^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
10a	$-CH(CH_3)_2$	$-OCH(CH_3)_2$	$72^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
11a	$-CH_2CH(CH_3)_2$	$-OCH_2CH(CH_3)_2$	$112^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
12a	$-C_8H_{17}$	$-OC_8H_{17}$	Öl
13a	$-CH_2CH_2OCH_3$	$-OCH_2CH_2OCH_3$	$135^\circ C/10^{-2} \text{ mbar}$
14a	$-C_5H_{11}$	$-OC_5H_{11}$	$139^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
15a	$-C_6H_{13}$	$-OC_6H_{13}$	$155^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$
16a	$-CH_2-Phenyl$	$-OCH_2-Phenyl$	Smp. $< 20^\circ C$
17a	$-CH(CH_3)C_2H_5$	$-OCH(CH_3)C_2H_5$	$105^\circ C/0,04 \text{ mbar}$
18a	$-C_4H_9$	$-CH_3$	$89^\circ C/10^{-1} \text{ mbar}$

Beispiele 20a-25a:

40 Die Verbindungen werden analog zu der in Beispiel 1a beschriebenen Methode erhalten. Der Siede-
punkt der Verbindung 20a liegt bei 223°C, derjenige der Verbindung 21a ist 131°C/10 mmHg. Spezifi-
sche ¹H-NMR-Verschiebungswerte δ der Verbindung 22a sind: OCH₂ (Triplett) 3.90 ppm, H_m 6.36 ppm.
Die Verbindung 23a ist käuflich (Schmelzpunkt 99°C). Spezifische ¹H-NMR-Verschiebungswerte δ der
Verbindung 24a sind: H_o (Doublett) 3.75 ppm, H_m (feines Doublett) 6.47 ppm. Spezifische ¹H-NMR-Ver-
schiebungswerte δ der Verbindung 25a sind: OCH₃ 3.80 ppm, H_o 7.36 ppm, H_p 7.13 ppm.

b) Synthese der entsprechenden DiethoxyphosphinoxideBeispiel 1b:

50 Unter einem Stickstoffstrom werden 61 g 1-Brom-2,4-dibutoxybenzol (0,20 mol) mit 2,50 g Ni-
ckel(II)chlorid (0,019 mol) auf 160°C erhitzt und 46,3 g Triethylphosphit (0,278 mol) tropfenweise wäh-
rend 1½ Stunden zugegeben. Das dabei gebildete Ethylbromid wird kontinuierlich aus dem Reaktions-
gemisch abdestilliert. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 160°C nachgerührt. Anschliessend wird
55 das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 50 ml Diethylether versetzt, über Kieselgur
abfiltriert und das Lösungsmittel vollständig eingeeengt. Das Rohprodukt (82 g) wird über eine 10 cm Vi-
greux-Kolonnen bei 10⁻¹ mbar fraktioniert. So werden 42 g (2,4-Dibutoxy-phenyl)-phosphonsäure-diethyl-
ester, mit einem Siedepunkt von 170°C bei 10⁻¹ mbar, als farbloses Öl in 60% Ausbeute, erhalten.

Beispiele 2b–18b:

Die Verbindungen der Beispiele 2b–18b werden nach der gleichen Methode wie in Beispiel 1b be-
schrieben hergestellt. Die Verbindungen und ihre Siedepunkte sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

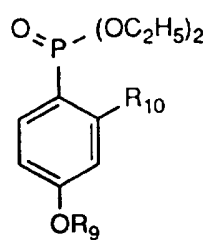
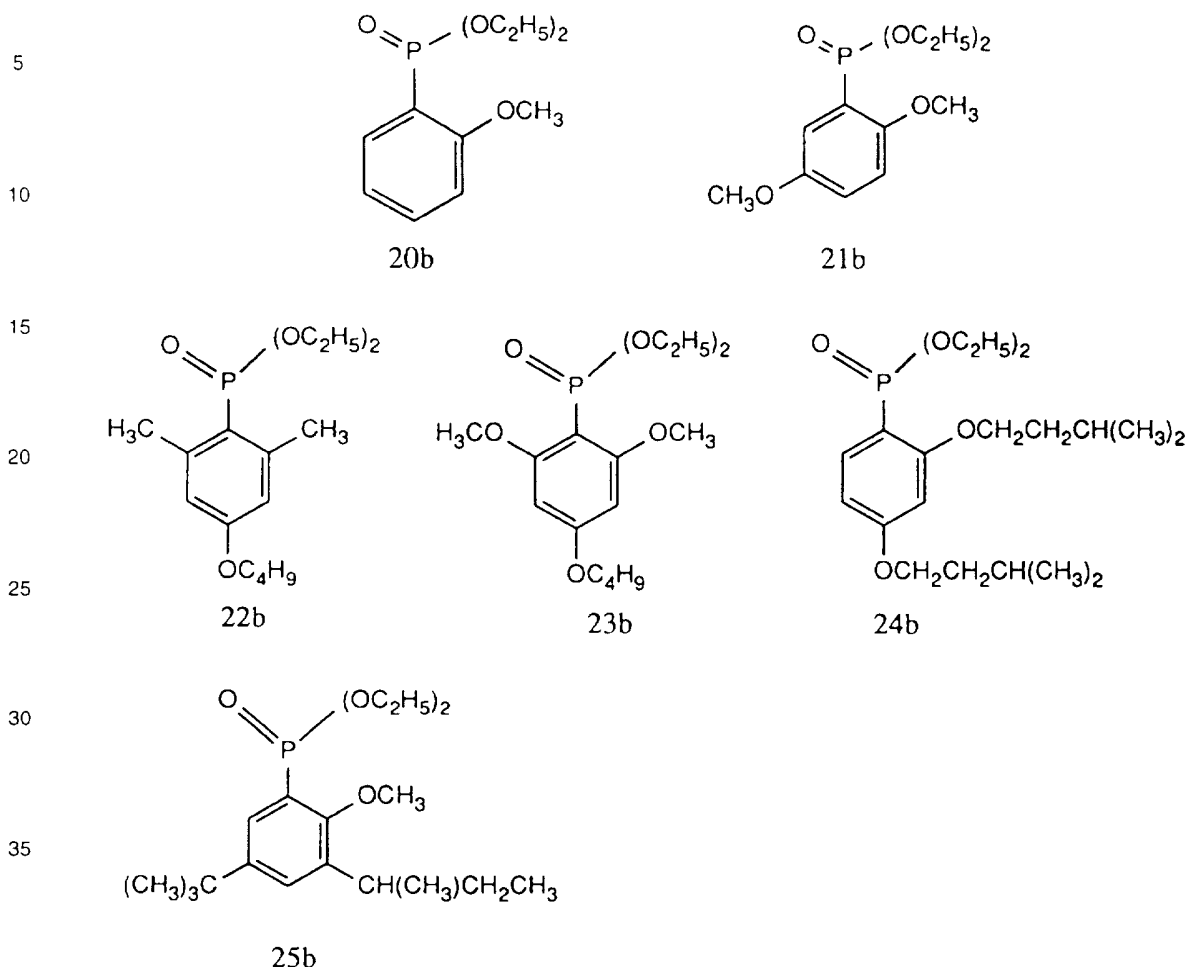


Tabelle 2:

Bsp.	R ₉	R ₁₀	Sdp. oder (Smp.)
2b	-C ₂ H ₅	-H	75°C/10 ⁻¹ mbar
3b	-C ₃ H ₇	-H	125°C/10 ⁻¹ mbar
4b	-C ₄ H ₉	-H	146°C/10 ⁻¹ mbar
5b	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-H	130°C/10 ⁻¹ mbar
6b	-Phenyl	-H	155°C/10 ⁻¹ mbar
7b	-CH ₃	-OCH ₃	155°C/10 ⁻¹ mbar
8b	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	112°C/10 ⁻¹ mbar
9b	-C ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇	153°C/10 ⁻¹ mbar
10b	-CH(CH ₃) ₂	-OCH(CH ₃) ₂	149°C/10 ⁻¹ mbar
11b	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	155°C/10 ⁻¹ mbar
12b	-C ₈ H ₁₇	-OC ₈ H ₁₇	Öl
13b	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	180°C/10 ⁻² mbar
14b	-C ₅ H ₁₁	-OC ₅ H ₁₁	179°C
15b	-C ₆ H ₁₃	-OC ₆ H ₁₃	189°C
16b	-CH ₂ -Phenyl	-OCH ₂ -Phenyl	86°C (Smp.)
17b	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	160°C/10 ⁻² mbar
18b	-C ₄ H ₉	-CH ₃	160°C

Beispiele 20b–25b:



Die Verbindungen werden analog zu der in Beispiel 1b beschriebenen Methode erhalten. Die Siedepunkte der Verbindungen sind: 20b = 138°C/10⁻¹ mbar, 21b = 155°C/10⁻¹ mbar, 22b = 100°C/10⁻¹ mbar, 23b = 160°C/10⁻¹ mbar, 24b = 180°C/10⁻¹ mbar, 25b = 130°C/10⁻¹ mbar. Der Schmelzpunkt der Verbindung 23a liegt bei 60°C.

c) Hydrierung der Phosphinoxide aus b)

Beispiel 1c:

Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss werden 8,23 g Lithiumaluminiumhydrid (0,217 mol) in 180 ml Diethylether suspendiert und bei -10°C während 1½ Stunden tropfenweise mit 25,80 g (2,4-Dibutoxy-phenyl)-phosphonsäurediethylester (0,072 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei einer Temperatur zwischen 0° und 5°C wird mit 8,0 g Wasser danach mit 8,0 g 15%iger NaOH und 24 g Wasser vorsichtig unter starkem Rühren hydrolysiert, wobei ein voluminöser Niederschlag entsteht. Es wird unter Argon über Kieselgur abfiltriert, mit 50 ml Ether nachgewaschen und danach das Lösungsmittel vollständig eingengt. So werden 18,3 g 2,4-Dibutoxy-phenyl-phosphan als bräunliches Öl, in 92% Ausbeute erhalten.

Beispiele 2c–18c und 20c–25c:

Die Verbindungen werden nach der gleichen Methode wie in Beispiel 1c beschrieben hergestellt. Sie werden als Öle erhalten und ohne weitere Reinigung oder Charakterisierung weiter verwendet. Die Verbindungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

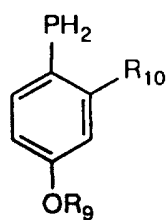
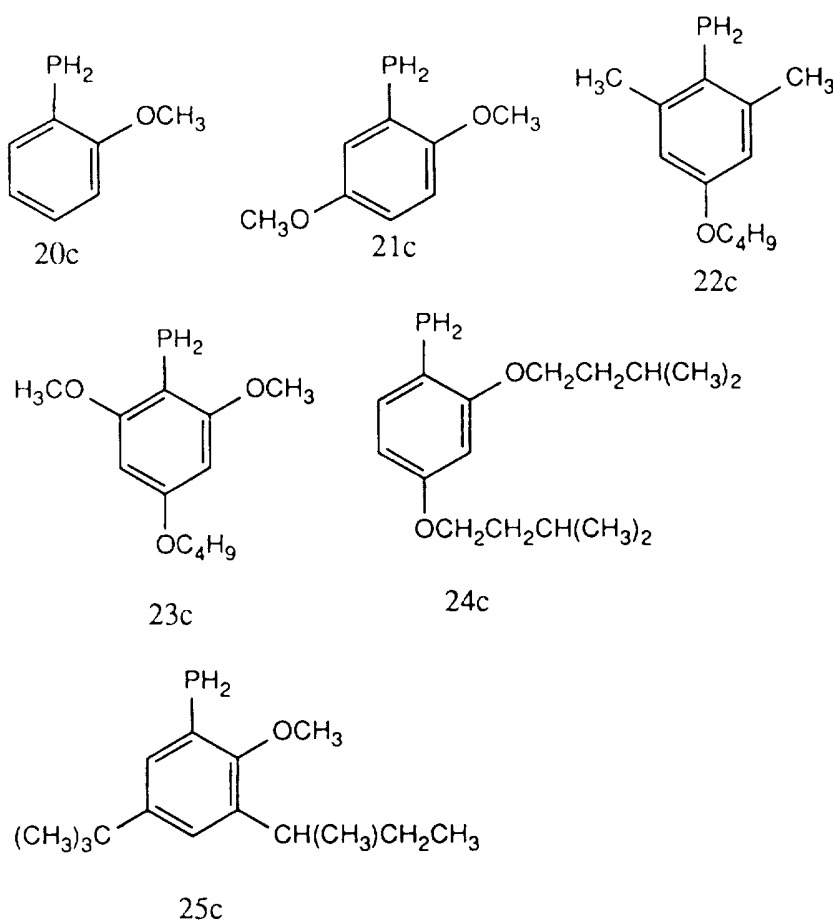


Tabelle 3:

Bsp.	R_9	R_{10}
2c	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$
3c	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{H}$
4c	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{H}$
5c	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$
6c	-Phenyl	$-\text{H}$
7c	$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_3$
8c	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$
9c	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{OC}_3\text{H}_7$
10c	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
11c	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
12c	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$-\text{OC}_8\text{H}_{17}$
13c	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
14c	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	$-\text{OC}_5\text{H}_{11}$
15c	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	$-\text{OC}_6\text{H}_{13}$
16c	$-\text{CH}_2\text{-Phenyl}$	$-\text{OCH}_2\text{-Phenyl}$
17c	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$
18c	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_3$



II) Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen

Beispiel 1:

Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss werden 16,20 g Diisopropylamin (0,16 mol) in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und zwischen -10°C und 10°C unter Rühren während 20 Minuten mit 100 ml Butyllithium (1,6 M in Hexan (0,16 mol)) tropfenweise versetzt. Das frisch hergestellte Lithiumdiisopropylamid (LDA) wird zwischen -40°C und -30°C während 90 Minuten in eine Lösung aus 18,30 g 2,4-Dibutoxy-phenyl-phosphan (0,072 mol) und 29,2 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (0,16 mol) in 150 ml Tetrahydrofuran, getropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stunden bei -30°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur nun gelben Lösung werden bei derselben Temperatur 50 ml Wasser zugetropft, die Phasen getrennt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel vollständig eingeeengt. Es werden 40 g gelbliches Öl der P(III)-Stufe erhalten. Dieses Produkt wird in 100 ml Toluol gelöst und zwischen 50°C und 60°C mit 8,20 g 30%igem Wasserstoffperoxid tropfenweise während 1 Stunde oxydiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, die Phasen werden getrennt, mit 30 ml Wasser, 30 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und anschliessend mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 und vollständigem Einengen des Lösungsmittels werden 38 g gelbes Öl der P(V)-Stufe erhalten.

Nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation in Petrolether werden 20 g Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dibutoxyphenyl)phosphinoxid als gelblicher Feststoff mit einem Smp. von 118°C bis 119°C , in 50% Ausbeute erhalten. Elementaranalyse:

berechnet: C: 72,53%; H: 7,70%
 gefunden: C: 72,65%; H: 8,07%

Beispiele 2–24:

Die Verbindungen der Beispiele 2–24 werden analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechenden Edukte der Formeln 2c bis 18c und 20c bis 24c hergestellt. Für die Herstellung der Verbindung 19 wird als Phosphin die gleiche Verbindung wie im Beispiel 1 verwendet. Zur Herstellung der Verbindungen der Beispiele 19, 20 und 21 wird 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid anstelle von 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid verwendet. Die Verbindungen und ihre physikalischen Daten sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

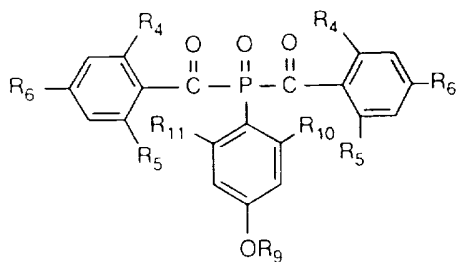


Tabelle 4

Bsp.	$R_4=R_5$	R_6	R_9	R_{10}	R_{11}	Smp. [°C]	Elementaranalyse			
							berechnet C %	H %	gefunden C %	H %
2	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	120	72,71	6,76	72,75	7,20
3	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	101	73,09	6,98	72,95	6,95
4	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	102	73,45	7,19	73,26	7,20
5	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	H	115	73,45	7,19	73,42	7,18
6	CH ₃	CH ₃	Phenyl	H	H	98	75,28	6,12	75,23	6,14
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	177	70,28	6,53	70,00	6,62
8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	182	71,13	6,96	71,26	7,27
9	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	OC ₃ H ₇	H	159	71,89	7,35	71,99	7,34
10	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	H	170	71,89	7,35	71,82	7,39
11	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	146	72,58	7,70	72,42	7,82
12	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	H	75	74,75	8,81	74,68	8,87
13	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	130	67,83	6,94	67,66	7,04
14	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	OC ₅ H ₁₁	H	91	73,20	8,02	73,10	8,15
15	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	102	73,76	8,31	73,62	8,42
16	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Phenyl	OCH ₂ Phenyl	H	141	76,16	6,24	75,98	6,28
17	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	118	72,58	7,70	72,51	7,78
18	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	H	81	73,79	7,39	73,77	7,38
19	OCH ₃	H	C ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	129	64,21	6,57	64,12	6,65
20	OCH ₃	H	C ₄ H ₉	CH ₃	H	128	64,44	6,15	64,39	6,29
21	OCH ₃	H	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	H	82	67,59	7,80	67,13	7,79
22	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	118	74,11	7,58	74,14	7,70
23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	181	68,49	6,54	68,63	6,60
24	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH- (CH ₃) ₂	O(CH ₂) ₂ CH- (CH ₃) ₂	H	102	73,20	8,02	73,22	8,05

Beispiel 25:

Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2-methoxyphenyl-phosphinoxid

- 5 Die Titelverbindung wird nach der in **Beispiel 1** beschriebenen Methode unter Verwendung der Verbindung des Beispiels 20c als Edukt mit einem **Schmelzpunkt** von 168°C erhalten.

Elementaranalyse:

- 10 ber.: C: 72,31%; H: 6,52%
gef.: C: 72,33%; H: 6,71%

Beispiel 26:

Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethoxyphenyl-phosphinoxid

- 15 Die Titelverbindung wird nach der in **Beispiel 1** beschriebenen Methode unter Verwendung der Verbindung des Beispiels 21c als Edukt mit einem **Schmelzpunkt** von 161°C erhalten.

Elementaranalyse:

- 20 ber.: C: 70,28%; H: 6,53%
gef.: C: 70,41%; H: 6,50%

Beispiel 27:

- 25 Herstellung von Bis[2,4,6-trimethylbenzoyl]-[3-i-butyl-5-t-butyl-2-methoxyphenyl]-phosphinoxid

Die Titelverbindung wird nach der in **Beispiel 1** beschriebenen Methode unter Verwendung der Verbindung des Beispiels 25c als Edukt mit einem **Schmelzpunkt** < 20°C erhalten.

- 30 Elementaranalyse:

ber.: C: 74,84%; H: 8,25%
gef.: C: 74,79%; H: 8,25%

- 35 III) Anwendungsbeispiele

Beispiel 28:

Erfindungsgemässer Photoinitiator in einem Klarlack

- 40 Es wird ein UV-härtbarer Klarlack hergestellt durch Mischen von

99,5	Teilen	®Roskydal 502 (= 66% ungesättigtes Polyesterharz und 34% Styrol; Fa. Bayer) und
0,5	Teilen	Byk 300 (Verlaufhilfsmittel; Fa. Byk-Mallinckrodt)

- 45 In diese Lackformulierung werden 2 Teile einer Photoinitiatormischung aus 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 5% des Photoinitiators aus **Beispiel 1** 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 3 m/min bewegt wird, unter zwei 80 W/cm Mitteldruck-Quecksilberlampen (Aetek, USA) durchgeführt wird. Bestimmt wird die Pendelhärte (nach König DIN 53157) der wischfesten Beschichtung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

55

60

65

Tabelle 5

Verbindung aus Bsp.	Pendelhärte [s]
1	94
2	106
3	104
4	105
5	104
6	94
7	104
8	106
9	109
10	108
11	104
12	401
25	104
26	102

Beispiel 29:

Erfindungsgemässer Photoinitiator in einem Weisslack

Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von

67,5	Teilen	®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
5,0	Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat
2,5	Teilen	Trimethylolpropantriacyrat
25,0	Teilen	R-TC2 (Rutil-Titandioxid; Fa. Tioxide) und
2,0	Teilen	der erfindungsgemässen Verbindung

Der Lack wird mit einer 150 µm Spaltrakel auf eine Spanplatte aufgetragen und anschliessend gehärtet. Die Härtung erfolgt, indem die Probe auf einem Förderband, welches mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min bewegt wird, unter einer 120 W/cm Fusion D und einer 80 W/cm Mitteldruck-Quecksilberlampe (Hanovia, USA) durchgeführt wird. Danach wird mit Fluoreszenzlampen des Typs Philips TL40W/03 15 Minuten nachbelichtet. Bestimmt werden die Pendelhärte (PH) nach König (DIN 53157) und der Yellowness Index (YI) nach ASTM D 1925-70, Je höher die Pendelhärte, desto reaktiver ist der Initiator. Je niedriger der YI-Wert, desto geringer ist die Vergilbung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Verbindung aus Bsp.	PH [s]	YI
1	131	0,9
2	157	2,0
3	160	1,9
4	168	1,9
5	136	1,6
6	136	1,2
7	143	1,6
10	138	1,3
11	142	1,5
12	144	1,0
26	154	1,2

Beispiel 30:

Erfindungsgemässer Photoinitiator in einem Weisslack

Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von

76,5	Teilen	®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
5,7	Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat
2,8	Teilen	Trimethylolpropantriacrylat
15,0	Teilen	R-TC2 (Rutil-Titandioxid; Fa. Tioxide) und
1,6	Teilen	einer Photoinitiatormischung aus 38 Gew.-% der zu prüfenden erfindungsgemässen Verbindung und 62 Gew.-% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan.

Der Lack wird mit einer 150 µm Spaltrakel auf eine Spanplatte aufgetragen und anschliessend gehärtet. Die Härtung erfolgt, indem die Probe zweimal auf einem Förderband, welches mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min bewegt wird, unter einer 120 W/cm Fusion D und einer 80 W/cm Mitteldruck-Quecksilberlampe (Hanovia, USA) durchgeführt wird. Danach wird mit Fluoreszenzlampen des Typs Philips TL40W/03 15 Minuten nachbelichtet. Bestimmt werden die Pendelhärte (PH) nach König (DIN 53157) und der Yellowness Index (YI) nach ASTM D 1925-70. Je höher die Pendelhärte, desto reaktiver ist der Initiator. Je niedriger der YI-Wert, desto geringer ist die Vergilbung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

Verbindung aus Bsp.	PH [s]	YI
1	139	-0,2
11	144	-0,1

Beispiel 31:

Härtung einer Weisslackformulierung mit Sonnenlicht

Es wird eine Weisslackformulierung bereitet aus

67,5	Teilen	®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
5,0	Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat
2,5	Teilen	Trimethylolpropantriacrylat
25,0	Teilen	R-TC2 (Rutil-Titandioxid; Fa. Tioxide) und
2,0	Teilen	der Photoiniatorverbindung aus Beispiel 18.

Die Formulierung wird mit einer 100 g Spaltrakel auf coil coated Aluminiumbleche aufgetragen und dem direkten Sonnenlicht (Bestrahlungsstärke = 25 W/cm²) ausgesetzt. Nach 10 Minuten ist die Beschichtung durchgehärtet und an der Oberfläche klebfrei.

Beispiel 32:

Die Weisslackformulierung aus Beispiel 31 wird in 1 mm dicken Schichten auf Spanplatten aufgetragen und unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen (Aetek, USA) bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet. Dann wird die obere gehärtete Schicht vom flüssigen Untergrund getrennt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Vom so erhaltenen Lackfilm wird die Schichtdicke gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8

Verbindung aus Bsp.	Schichtdicke [µm]
11	142
12	143
13	145
14	140
15	140
17	143

Beispiel 33:

Härtung einer schichtförmigen Verbundmasse

Es wird eine Formulierung bereitete aus

98,0	Teilen	®Roskydal 500 A, ungesättigter Polyester/Styrol (Bayer, Deutschland)
1,0	Teilen	des Photoiniators aus Beispiel 14
1,0	Teilen	Benzoylperoxid

Eine Schicht aus 6 Lagen einer Glasfasermatte und die obige Formulierung werden fest gepresst. Das Gewichtsverhältnis von Glasfasergewebe zu Formulierung beträgt 1:1. Dann wird eine Minute unter Lampen des Typs TL 40W/03 (Philips) belichtet. Dabei wird die Masse angehärtet. Anschliessend wird während 30 Minuten bei 170°C im Ofen erhitzt. Dabei tritt die vollständige Aushärtung zu einer sehr stabilen Verbundmasse ein.

Beispiel 34:

Herstellung einer flexographischen Druckplatte

a) 1,13 Teile ®Irganox 565 (Antioxidans; Ciba-Geigy, Schweiz), 0,03 Teile ®Ceres Black (Pigment, Sudan Black Nr. 86015; Fluka, Schweiz) und 0,3% oder 0,4% des zu prüfenden Photoiniators werden bei max. 50°C unter 30 minütigem Rühren in 41,54 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) gelöst. 332,30 Teile ®Cariflex TR 1107 (Blockpolymerisat aus Polyisopren und Polystyrol; Shell Chemie, Niederlande) werden mit 2 g Überschuss 10 min bei 140°C auf dem Kalandr zu einem Fell geschmolzen. Bei 110°C wird mit dem Zutropfen der zuvor angesetzten HDDA-Lösung begonnen. Das Zutropfen dauert ca. 15 min. Danach wird die Gesamtformulierung noch weitere 15 min bei 100°C auf dem Kalandr homogenisiert. Nach der Entnahme aus dem Kalandr wird das grobe Fell zwischen zwei Teflonfolien gelegt und in einer wassergekühlten Presse bei einem Druck von 100 kp/cm² abgekühlt. 70 g des Fells werden in einem 2 mm dicken Pressrahmen zwischen zwei 76 µm Polyesterfolien eingeschlossen und zu 2 mm

dicken Platten verpresst, indem der «Sandwich» zunächst eine Minute ohne Anwendung von Druck zwischen den Flächen einer zweiten auf 90°C vorgeheizten Presse aufgeheizt und darauf 10 min bei einem Pressdruck von 200 kp/cm² verpresst wird. Danach wird der «Sandwich» in der ersten auf 15°C wassergekühlten Presse 10 min bei einem Pressdruck von 200 kp/cm² gekühlt und anschliessend aus dem Pressrahmen herausgeschnitten.

b) Nun wird zur Ermittlung der optimalen Belichtungszeit für die Sockelbildung von der beidseitig mit Polyesterfolie belegten Platte ein Streifen von 4 × 24 cm abgeschnitten. Dieser Streifen wird durch Verschieben einer Maske zwischen 9 Belichtungsschritten von je 20 s stufenweise in einem BASF Nyloprint Belichter mit 20 W Nyloprint 2051 Röhren belichtet. Dabei entsteht auf dem Streifen ein Härtungsmuster aus zehn Abschnitten, dem die Belichtungszeiten 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 und 180 s entsprechen. Die Platte wird umgedreht und ein 1,5 cm breiter Mittelstreifen in der Längsrichtung abgedeckt. Der ganze Aufbau wird mit einer dünnen UV-transparenten Folie überdeckt, mit Vakuum an den Belichtungstisch angesaugt und 6 min lang belichtet. Die belichtete Platte wird entwickelt, indem die ungenügend vernetzten Bereiche im BASF Nyloprint Rundwascher bei 20°C mit einer Waschlösung aus einer 4:1 Mischung aus Tetrachlorethylen und n-Butanol ausgewaschen werden. 5 Minuten nach der einstündigen Trocknung bei 80°C im Umluftofen wird die Platte zur Fixierung in eine 0,4%ige Bromlösung getaucht und zur Neutralisierung 10 s lang in eine wässrige Lösung von 1,15% Natriumthiosulfat/Natriumcarbonat getaucht. Anschliessend wird 30 s mit deionisiertem Wasser gespült. Ausgewertet wird der Mittelstreifen der so behandelten Platte. Es wird die Belichtungszeit ermittelt, welche zur Ausbildung eines 1400 µm Sockels führt (= Rückseitenbelichtungszeit).

c) Ein Stück eines wie unter a) hergestellten Platten-Sandwiches wird ganzflächig mit der unter b) ermittelten Belichtungszeit zur Bildung eines Plattensockels belichtet. Danach wird die Platte umgedreht, die Polyesterfolie entfernt und ein Testnegativ mit 4 Feldern aufgebracht. Die Belichtung der 4 Testfelder des Testnegativs erfolgt stufenweise unter Verwendung einer Schiebemaske. Das erste Feld wird 6 min belichtet, die Belichtungszeit der Felder 2–4 wird jeweils um eine Minute erhöht. Entwicklung und Fixierung der Platte erfolgt wie oben beschrieben. Danach wird die Platte auf beiden Seiten noch 6 min ganzflächig belichtet. Ermittelt wird die Belichtungszeit zur Erreichung eines Tonwerts von 2% und 3% (= Vorderseitenbelichtungszeit).

Die Lochtiefe der fertigen Druckplatte wird mit dem Mikroskop, die Reliefhöhe mit einem Schichtdickemessgerät ausgemessen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9

Verbindung aus Bsp	-Konzentration [%]	Belichtungszeit Rückseite [s]	Belichtungszeit Vorderseite bis Tonwert		Lochtiefe [µm]	Reliefhöhe [µm]
			2%	3%		
11	0,3	80	8	6	10	480–550
11	0,4	80	9	6	10	600–650
14	0,3	80	8	6	–	450–600
14	0,4	85	7	6	20	450–550
15	0,3	70	8	6	10	400–420
15	0,4	65	7	6	12	500–540
17	0,3	70	6	6	20	380–400
17	0,4	75	>9	7	10	600–650

Beispiel 35:

Reaktivitätstest in einem Klarlack (Ätz-Resist)

Durch Mischen der folgenden Komponenten wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt:

50,0 g	Urethan-Acrylat [®] Actilan AJ20, Société National des Poudres et Explosifs
10,0 g	Dipentaerythritol-Monohydroxy-Pentaacrylat, [®] SR 399, Sartomer Co.
15,0 g	Tripropylenglycol-Diacrylat, Sartomer Co.
15,0 g	N-Vinylpyrrolidon, Fluka
10,0 g	Trimethylolpropantriacrylat, Degussa
0,3 g	Verlaufhilfsmittel [®] Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit 0,4% oder 1%, bezogen auf die Gesamtmenge, des erfindungsgemässen Photoinitiators durch einstündiges Rühren bei 60°C vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden mit einer 100 µm Rakel auf 300 µm Aluminiumfolie aufgetragen. Die Stärke der Trockenschicht ist 60–70 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgebracht und auf diesen ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stauffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt und auf einer Metall-Platte mittels Vakuum angepresst. Die Belichtung erfolgt in einer ersten Testreihe während 5 Sekunden, in einer zweiten während 10 und in einer dritten während 20 Sekunden im Abstand von 30 cm mittels einer eisendotierten Sylvania M061/5 kW Lampe. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht wird in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 10 Sekunden lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 40°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10

Verbindung aus Bsp.	Konzentration [%]	Zahl der abgebildeten Stufen nach einer Belich- tungszeit von		
		5 s	10 s	20 s
15	0,4	10	13	15
15	1,0	12	14	17
14	0,4	10	12	15
14	1,0	12	14	17

Beispiel 36:

Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

		Feststoffgehalt
150,30 g	®Scripset 540 (30%ige Lösung von Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer in Aceton); Monsanto	45,1 g
48,30 g	Trimethylolpropantriacyrat	48,3 g
6,60 g	Polyethylenglycoldiacrylat	6,6 g
		<u>100,0 g</u>

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,4% und 1%, bezogen auf den Feststoffgehalt, an Photoinitiator vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht oder Gelblicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 150 µm auf 200 µm Aluminiumfolie (10 × 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stauffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie aufgebracht und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer M061/5 kW Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, einer zweiten Testreihe 20 Sekunden und einer dritten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 120 Sekunden mit einer 0,85%igen wässrigen Lösung von Natriumcarbonat entwickelt und anschliessend bei 60°C 15 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11

Verbindung aus Bsp.	Konzentration [%]	Zahl der abgebildeten Stufen nach einer Belichtungszeit von		
		10 s	20 s	40 s
15	0,4	8	10	12
15	1,0	10	12	14
14	0,4	8	10	12
14	1,0	10	12	15

Beispiel 37:

Photohärtung eines Monomer-Polymer-Gemisches (Reaktivitätstest in einem Lötresist)

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g	®Sartomer SR 444, Pentaerythritol-triacrylat, (Sartomer Company, Westchester)
10,76 g	®Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin (Cyanamid)
47,30 g	®Carboset 525, thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen (B.F. Goodrich)
4,30 g	Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF)
100,00 g dieser Zusammensetzung werden mit	
319,00 g Methylenchlorid und	
30,00 g Methanol vermischt.	

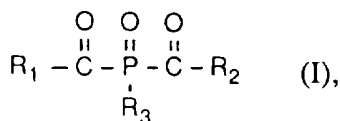
Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,4% und 1%, bezogen auf den Feststoffgehalt, des zu testenden Photoinitiators vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt. Die mit Initiator versetzten Proben werden mit einer Trockenschichtstärke von 35 µm auf eine 200 µm Aluminiumfolie (10 × 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stauffer-Keil) aufgebracht. Mit einer zweiten UV-transparenten Folie wird die Probe abgedeckt und mittels Vakuum auf einer Metallplatte angepresst. Die Probe wird dann mit einer M061/5 kW Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, in einer zweiten Testreihe 20 Sekunden und in einer dritten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit 0,85%iger wässriger Lösung von Natriumcarbonat entwickelt und anschliessend bei 60°C 15 Min. im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Verbindung aus Bsp.	Konzentration [%]	Zahl der abgebildeten Stufen nach einer Belichtungszeit von		
		10 s	20 s	40 s
15	0,4	7	9	11
15	1,0	9	11	13
14	0,4	8	10	12
14	1,0	10	12	14

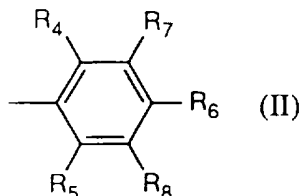
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und einen Rest der Formel II

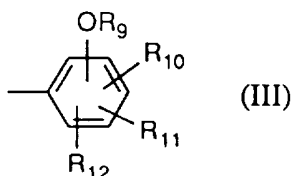


darstellen, worin

R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy bedeuten und

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen stehen,

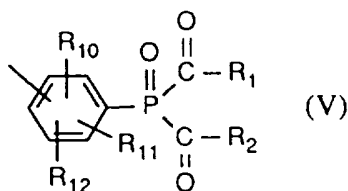
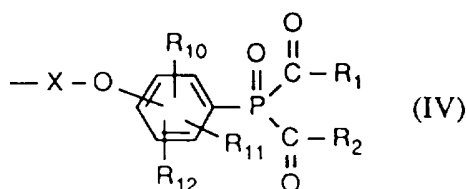
R₃ einen Rest der Formel III



darstellt, worin

R₉ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkyl, welches durch O unterbrochen ist, mit C₂-C₁₂-Alkenoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit 1-4 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder mit 1-4 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Naphthyl, unsubstituiertes oder am Phenylring mit 1-4 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₅-alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, -CF₃ oder

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$ ist, oder R₉ für einen Rest der Formel IV oder V



steht, worin

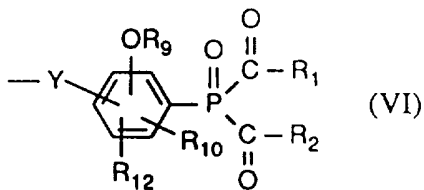
R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung haben,

X unsubstituiertes oder mit -OR₁₃ substituiertes C₁-C₁₆-Alkylen, durch O unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkylen, C₄-C₁₂-Alkenylen oder Xylylen ist,

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch O unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder -OR₉ ist,

R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch O unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclo-

hexyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder -OR₉ oder einen Rest der Formel VI



darstellt, oder

R₉ und R₁₁ in der Formel III zusammen für -CH₂CR₁₄R₁₅- oder -C(CH₃)₂CH=CH- stehen, oder R₁₀ und R₁₁ zusammen mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, welcher unsubstituiert oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,

R₁₂ Wasserstoff oder -OR₉ darstellt,

R₁₃ für C₁-C₈-Alkyl steht,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder -CH₂OR₁₃ bedeuten, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind, einen C₅-C₆-Cycloalkyrling bilden,

Y eine Einfachbindung, -CR₁₆R₁₇-, -NR₁₈-, -S-, -SO₂-, -(CH₂)_m- oder -CH=CH- bedeutet,

R₁₆ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet,

R₁₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet, und

m für eine Zahl von 2-12 steht, mit der Massgabe, dass, wenn sich der Rest -OR₉ in Formel III in der p-Stellung des Phenylrings befindet und R₉ Methyl bedeutet, mindestens einer der Reste R₁₀, R₁₁ und R₁₂ nicht für Wasserstoff steht.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin in Formel III mindestens eine ortho-Position des Phenylrings nicht Wasserstoff ist.

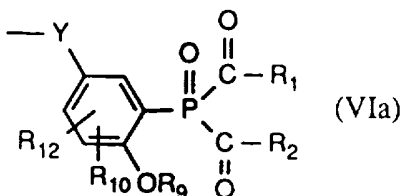
3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin

R₉ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkyl, welches durch O unterbrochen ist, C₁-C₄-Alkyl, welches mit C₃-C₈-Alkenoxy substituiert ist, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit 1-4 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder am Phenylring mit 1-4 C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl oder C₃-C₈-Alkenyl ist, oder R₉ für einen Rest der Formel IV oder V steht, X unsubstituiertes oder mit -OR₁₃ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, durch O unterbrochenes C₃-C₁₈-Alkyl, C₄-C₈-Alkenylen oder Xylylen ist,

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch O unterbrochenes C₃-C₁₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder OR₉ ist, oder

R₉ und R₁₀ in der Formel III zusammen für -CH₂CH₂- stehen,

R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch O unterbrochenes C₃-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder -OR₉ ist oder einen Rest der Formel VIa

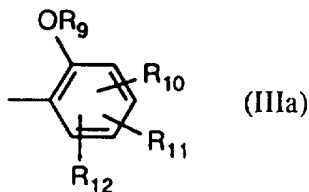


darstellt,

Y eine Einfachbindung, -CR₁₆R₁₇- oder -S- bedeutet,

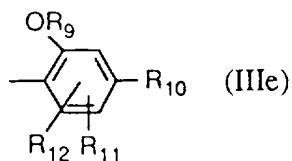
R₁₃ C₁-C₄-Alkyl ist und R₁₆ und R₁₇ Wasserstoff oder Methyl sind.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1-3, worin R₃ einen Rest der Formel IIIa



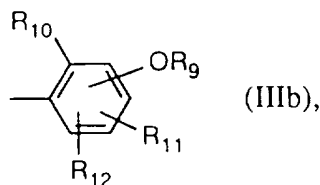
darstellt.

5. Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1-4, worin R₃ ein Rest der Formel IIIe



ist.

6. Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1–3, worin R_3 eine Gruppe der Formel IIIb



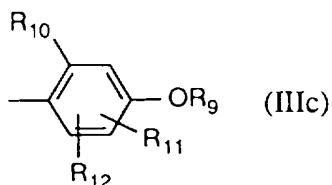
worin

R_{10} C_1 – C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3 – C_{18} -Alkyl, C_3 – C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist, oder

R_9 und R_{10} in der Formel IIIb zusammen für $-CH_2CH_2-$ stehen und

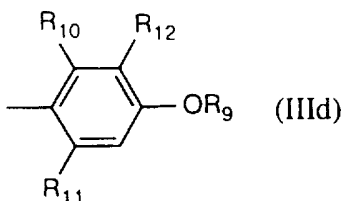
R_{11} Wasserstoff, C_1 – C_{12} -Alkyl, durch O unterbrochenes C_3 – C_{18} -Alkyl, C_3 – C_8 -Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder $-OR_9$ ist.

7. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 6, worin R^3 einen Rest der Formel IIIc



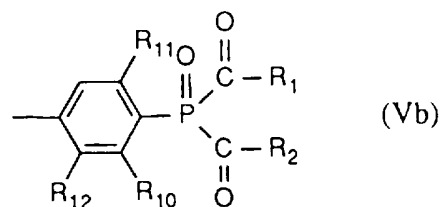
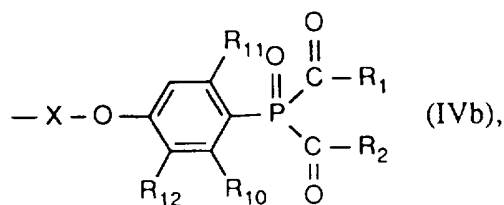
darstellt.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 6 oder 7, worin R_3 für einen Rest der Formel IIId



steht

R_9 C_1 – C_8 -Alkyl, C_3 – C_{12} -Alkyl, welches einmal durch $-O-$ unterbrochen ist, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Allyl oder einen Rest der Formel IVb oder Vb



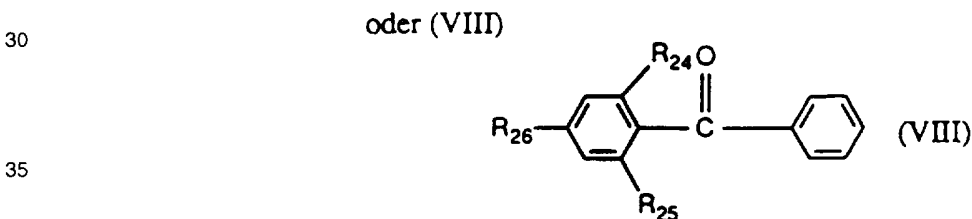
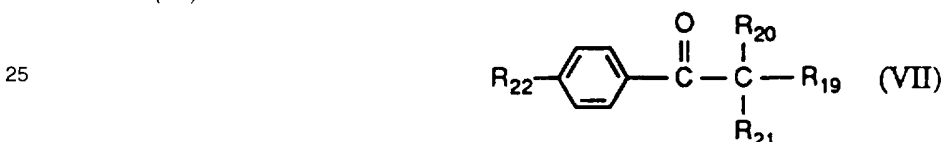
darstellt,

X C₁-C₈-Alkylen, durch -O- unterbrochenes C₄-C₈-Alkylen oder Xylylen ist,
 R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch O unterbrochenes C₃-C₁₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist und
 R₁₂ Wasserstoff oder -OR₉ darstellt.

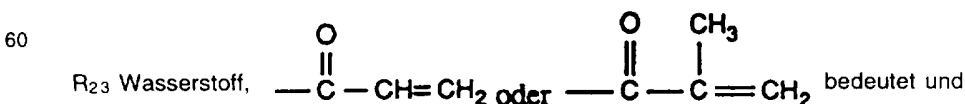
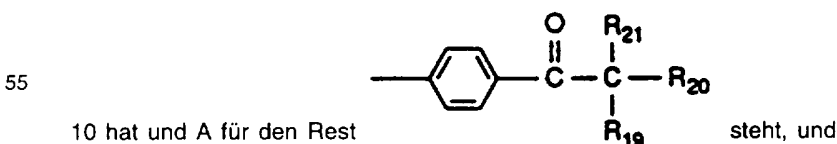
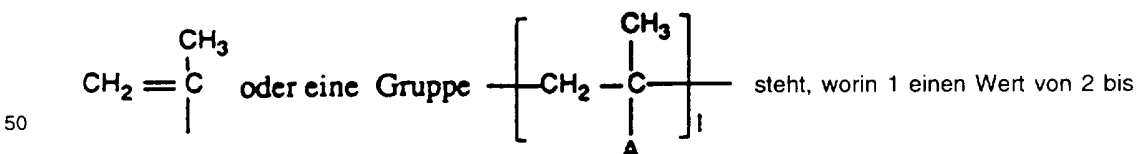
- 5 9. Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 6-8, worin
 R₉ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Alkyl, welches durch -O- unterbrochen ist, Benzyl, Allyl oder ein Rest der Formel IVb oder Vb ist,
 X für C₁-C₄-Alkylen steht,
 R₁₀ C₁-C₁₂-Alkyl ist und
 10 R₁₁ Wasserstoff oder Methyl darstellt und
 R₁₂ Wasserstoff bedeutet.

10. Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1-9, worin
 R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy bedeuten,
 R₆ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,
 15 R₇ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und
 R₈ Wasserstoff ist.

11. Photopolymerisierbare Zusammensetzung **enthaltend**
 (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte **photopolymerisierbare** Verbindung und
 (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert, und gegebenenfalls noch andere Photoinitiatoren und/oder Additive.
 20 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **worin die** zusätzlichen Photoinitiatoren Verbindungen der Formel (VII)



- oder Mischungen von Verbindungen der Formeln (VII) und (VIII) sind, worin
 40 R₁₉ und R₂₀ unabhängig voneinander **Wasserstoff**, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl, worin q für eine **Zahl von 1-20** steht, bedeuten, oder R₁₉ und R₂₀ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie **gebunden** sind, einen Cyclohexylring bilden,
 R₂₁ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt, wobei R₂₀, R₂₁ und R₂₂ nicht alle gleichzeitig C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl bedeuten,
 45 R₂₂ für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₂₃, eine Gruppe



65 R₂₄, R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander **Wasserstoff** oder **Methyl** sind.

13. Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–12 zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weisslacken für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken, zur Herstellung von buntpigmentierten Lacken, zur Herstellung von klaren oder pigmentierten wässrigen Dispersionen, zur Herstellung von Pulverlacken, zur Herstellung von Druckfarben,

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65