

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 500 120 A1 2005-10-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21)

Anmeldenummer:

A 2069/1997

(51) Int. Cl.⁷:

C07C 323/29

(22)

Anmeldetag:

05.12.1997

C07C 225/16//C08F2/48

(43)

Veröffentlicht am:

15.10.2005

(30) Priorität:

06.12.1996 DE96810854 beansprucht.

(73) Patentanmelder:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC.
CH-4057 BASEL (CH)

(54)

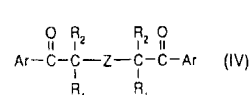
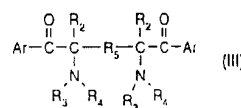
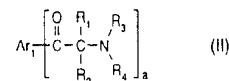
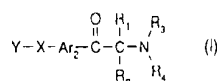
NEUE ALPHA-AMINOACETOPHENON-PHOTOSTARTER

(57) Verbindungen der Formeln I, II, III und IV

worin Ar beispielsweise eine Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe, die unsubstituiert oder substituiert ist, darstellt; Ar₁ beispielsweise die gleichen Bedeutungen wie Ar aufweist; Ar₂ unter anderem Phenyl darstellt; X eine direkte Bindung sein kann; Y Wasserstoff, usw.; R₁ und R₂ beispielsweise C₁-C₈-Alkyl ist;

R₃ unter anderem Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt; R₄ unter anderem C₇-C₁₂-Alkyl darstellt; oder R₃ und R₄ zusammen C₃-C₇-Alkylen darstellen; R₅ beispielsweise C₁-C₆-Alkylen darstellt; und Z einen zweiwertigen Rest darstellt; mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste Ar,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ oder Y mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert ist, oder mit der Maßgabe, dass Y mindestens eine Gruppe -SS- enthält, die Photostarter für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen darstellen.

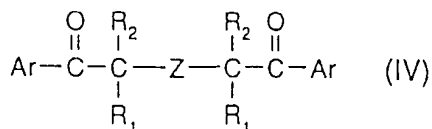
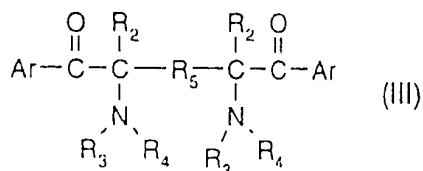
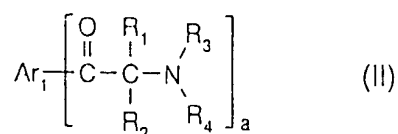
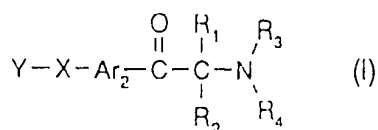


Formeln I - IV

AT 500 120 A1 2005-10-15

Zusammenfassung der Erfindung

Verbindungen der Formeln I, II, III und IV



worin Ar beispielsweise eine Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe, die unsubstituiert oder substituiert ist, darstellt; Ar₁ beispielsweise die gleichen Bedeutungen wie Ar aufweist; Ar₂ unter anderem Phenyl darstellt; X eine direkte Bindung sein kann; Y Wasserstoff, usw.; R₁ und R₂ beispielsweise C₁-C₈-Alkyl ist;

R₃ unter anderem Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt; R₄ unter anderem C₁-C₁₂-Alkyl darstellt; oder R₃ und R₄ zusammen C₃-C₇-Alkylen darstellen; R₅ beispielsweise C₁-C₆-Alkylen darstellt; und Z einen zweiwertigen Rest darstellt; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ oder Y mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert ist, oder mit der Maßgabe, daß Y mindestens eine Gruppe -SS- enthält, die Photostarter für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen darstellen.

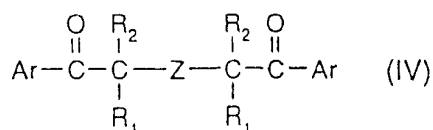
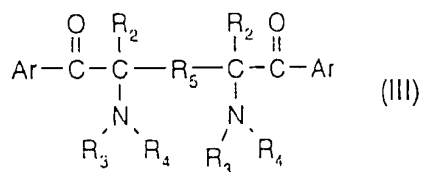
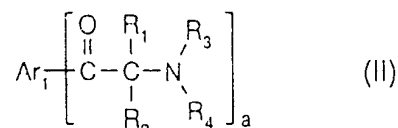
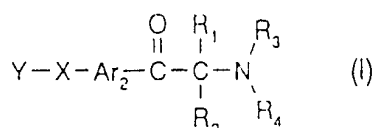
Neue α -Aminoacetophenon-Photostarter

Die vorliegende Erfindung betrifft neue α -Aminoacetophenonverbindungen, Massen, die diese Verbindungen enthalten, und die Verwendung der Verbindungen als Photostarter.

α -Aminoacetophenonverbindungen sind als Photostarter für radikalische Photopolymerisationsreaktionen bekannt. Solche Verbindungen werden beispielsweise in US-A-4 582 862, 4 992 547 und 5 077 402 offenbart. In US-A-5 541 038 werden α -Aminoacetophenonverbindungen beschrieben, die in Kombination mit Dialkoxyacetophenonverbindungen zur Herstellung von Druckplatten verwendbar sind.

In der Photopolymerisationstechnologie gibt es noch Bedarf für reaktive, leicht herzustellende und leicht zu handhabende Photostarterverbindungen.

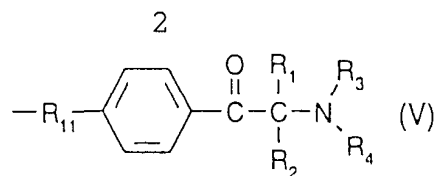
Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I, II, III und IV



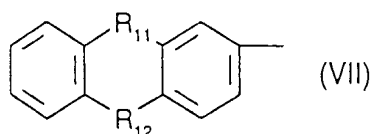
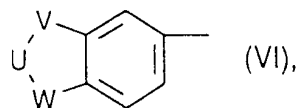
worin

a eine ganze Zahl von 1, 2 oder 4 darstellt;

Ar eine Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe darstellt, wobei die Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-SO_2-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$ oder mit einer Gruppe der Formel V



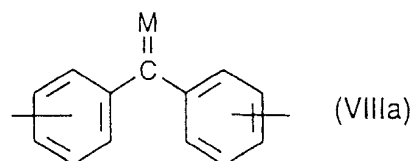
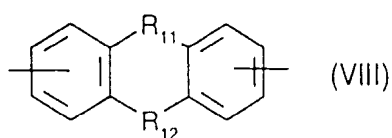
substituiert ist oder Ar eine Gruppe der Formel VI oder VII



ist;

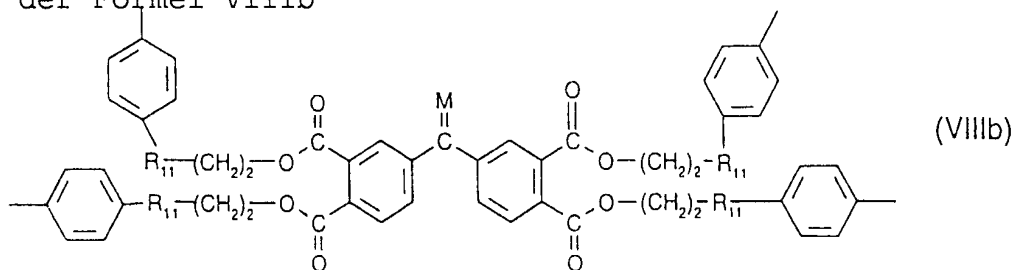
Ar₁, wenn a 1 ist, dieselben Bedeutungen wie Ar aufweist;

wenn a 2 ist, Ar₁ einen zweiwertigen aromatischen Rest der Formel VIII oder VIIIa



darstellt;

wenn a 4 ist, Ar₁ einen vierwertigen aromatischen Rest der Formel VIIIb



darstellt;

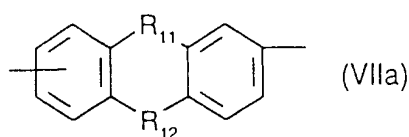
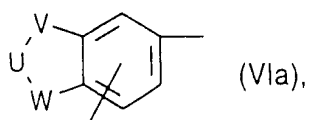
Ar₂



darstellt, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl,

C_5-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4-Alkyl)$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4-Alkyl)$, $-SO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$ oder mit einer wie vorstehend definierten Gruppe der Formel V substituiert sind,

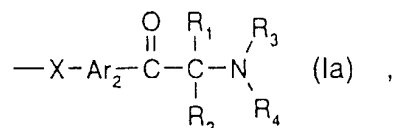
oder Ar_2 eine Gruppe der Formel VIa oder VIIa



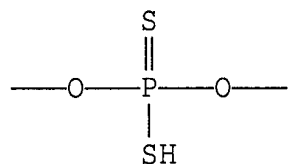
darstellt;

X eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-N(R_6)-$ darstellt;

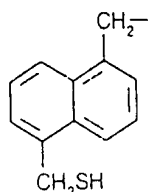
Y Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit 1 bis 5 OH, OR_6 , $COOR_6$, SH, $N(R_6)_2$ oder Halogen oder 1- bis 5-mal substituiert mit einer Gruppe der Formel Ia

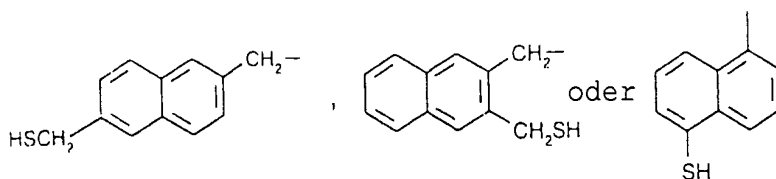


darstellt, oder Y C_2-C_{20} -Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9 $-O-$, $-N(R_6)-$, $-S-$, $-SS-$, $-X-C(=O)-$, $-X-C(=S)-$, $-C(=O)-X-$, $-X-C(=O)-X-$, $-C(=S)-X-$,

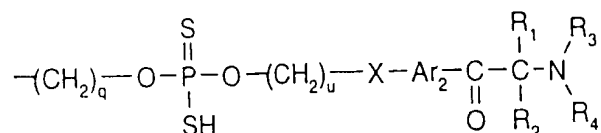
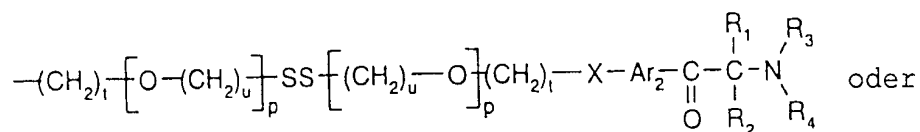
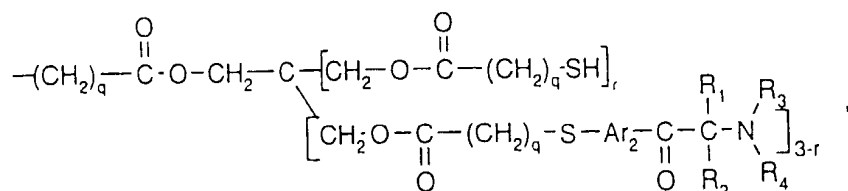
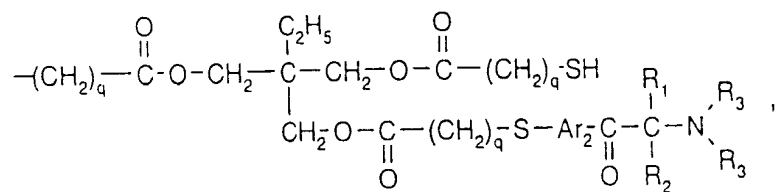
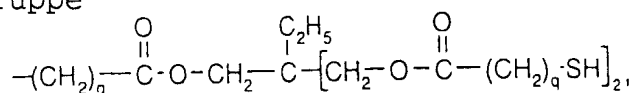


wobei die unterbrochene C_2-C_{20} -Alkylgruppe zusätzlich mit 1 bis 5 SH substituiert sein kann, darstellt oder Y Benzyl, unsubstituiert oder einmal oder zweimal mit $-CH_2SH$ substituiert, darstellt und die Benzylgruppe zusätzlich mit 1 bis 4 C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann oder Y Ar (wie vorstehend definiert) oder eine Gruppe





darstellt, oder Y einen heterocyclischen 5-7-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, umfassend 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt oder Y ein 8-12-gliedriges bicyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, umfassend 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt, dessen mono- oder bicyclische Ringe zusätzlich mit SH oder 1-5-mal mit einer Gruppe der Formel Ia substituiert sein können, oder Y eine Gruppe



darstellt;

q 1 oder 2 ist;

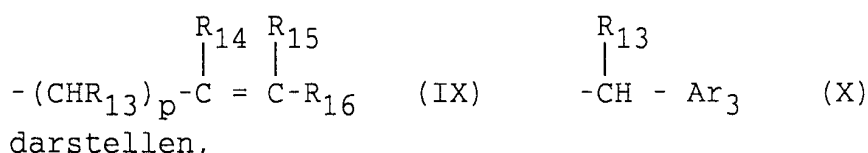
r 1, 2 oder 3 ist;

p 0 oder 1 ist;

t 1 bis 6 ist;

u 2 oder 3 ist;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, SH, CN, $-COO(C_1$ - C_8 -Alkyl), $(C_1$ - C_4 -Alkyl)- $COO-$ oder $-N(R_3)(R_4)$, darstellen oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_3 - C_6 -Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl, R_7 -O-Phenyl, R_8 -S-Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, worin die C_3 - C_6 -Alkenyl-, Phenyl-, Chlorphenyl-, R_7 -O-Phenyl-, R_8 -S-Phenyl- oder Phenyl- C_2 - C_3 -alkylgruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellen oder R_1 und R_2 zusammen unverzweigt oder verzweigt C_2 - C_9 -Alkylen, C_3 - C_9 -Oxaalkylen oder C_3 - C_9 -Azaalkylen bedeuten, wobei die C_2 - C_9 -Alkylen-, C_3 - C_9 -Oxaalkylen- oder C_3 - C_9 -Azaalkylengruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel IX oder X



R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_3 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl darstellt;

R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_4 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt;

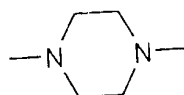
oder R_4 zusammen mit R_2 C_1 - C_7 -Alkylen, Phenyl- C_1 - C_4 -alkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C_2 - C_3 -Oxaalkylen oder C_2 - C_3 -Azaalkylen darstellt;

oder R_3 und R_4 zusammen eine C_3 - C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S-, -CO- oder $-N(R_6)$ - unterbrochen sein kann und wobei die C_3 - C_7 -Alkylengruppe mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl) substituiert sein kann, darstellen;

R_5 C_1 - C_6 -Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen, worin die C_1 - C_6 -Alkylen-, Xylylen-, Cyclohexylengruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt oder R_5 eine direkte Bindung darstellt;

R_6 Wasserstoff, unsubstituiert oder mit OH, SH oder $HS-(CH_2)_q-COO$ substituiert, eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe, eine C_2-C_{12} -Alkylgruppe, die durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen ist, darstellt oder R_6 C_3-C_5 -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, CH_2CH_2CN , eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte Gruppe C_1-C_4 -Alkyl- $CO-CH_2CH_2-$, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte C_2-C_8 -Alkanoylgruppe darstellt oder R_6 Benzoyl darstellt;

Z einen zweiwertigen Rest der Formel



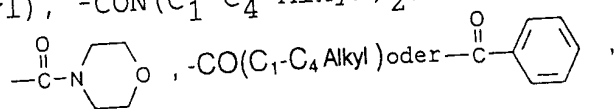
-N(R_{17})- oder -N(R_{17})- R_{18} -N(R_{17})- darstellt;

U eine unverzweigte oder verzweigte C_1-C_7 -Alkylen-
gruppe darstellt;

V und W unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -N(R_6)- darstellen, mit der Maßgabe, daß V und W nicht beide gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

M O, S oder N(R_6) darstellt;

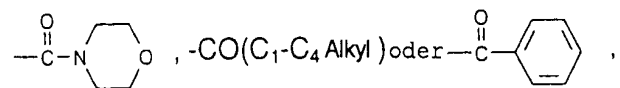
R_7 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl darstellt oder R_7 C_1-C_4 -Alkyl, mono- oder polysubstituiert mit Cl, Br, CN, SH, -N(C_1-C_4 -Alkyl) $_2$, Piperidino, Morpholino, OH, C_1-C_4 -Alkoxy, -OCH $_2$ CH $_2$ CN, -OCH $_2$ CH $_2$ COO(C_1-C_4 -Alkyl), -OOCR $_{19}$, -COOH, -COO(C_1-C_8 -Alkyl), -CONH(C_1-C_4 -Alkyl), -CON(C_1-C_4 -Alkyl) $_2$,



darstellt oder R_7 2,3-Epoxypropyl, -(CH $_2$ CH $_2$ O) $_m$ H, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder -COO(C_1-C_4 -Alkyl), darstellt oder R_7 Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranyl, -COOR $_{19}$, -COO(C_1-C_8 -Alkyl), -CONH(C_1-C_4 -Alkyl), -CON(C_1-C_8 -Alkyl) $_2$, -Si(R_{20})(R_{21}) $_2$ oder -SO $_2$ R $_{22}$ darstellt;

R_8 C_1-C_{12} -Alkyl, C_3-C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl darstellt oder R_8 C_1-C_4 -Alkyl, mono- oder polysubstituiert mit Cl, Br, CN, SH, -N(C_1-C_4 -Alkyl) $_2$, Piperidino, Morpholino, OH, C_1-C_4 -Alkoxy, -OCH $_2$ CH $_2$ CN, -OCH $_2$ CH $_2$ COO(C_1-C_4 -

Alkyl), $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-CON(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$,



darstellt,

oder R_8 2,3-Epoxypropyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, Phenyl- C_1-C_3 -hydroxyalkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit Halogen, SH, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, darstellt oder R_8 2-Benzothiazyl, 2-Benzimidazolyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ darstellt;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1-C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, darstellen oder R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_3-C_5 -Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit C_1-C_{12} -Alkyl oder Halogen, darstellen oder R_9 und R_{10} zusammen eine C_2-C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S- oder $-N(R_{18})$ - unterbrochen sein kann, darstellen;

R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander eine direkte Bindung, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ oder $-N(R_6)-$ darstellen, mit der Maßgabe, daß R_{11} und R_{12} nicht gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

R_{13} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder Phenyl, wobei C_1-C_8 -Alkyl oder Phenyl, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt;

R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert darstellen;

R_{17} Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, oder Phenyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellt;

R_{18} eine unverzweigte oder verzweigte C_2-C_{16} -Alkylengruppe, die durch 1 bis 6 -O-, -S- oder $-N(R_{17})$ - unterbrochen oder mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert sein kann, darstellt;

R_{19} C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl oder Phenyl darstellt;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl darstellen;

R_{22} C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit C_1 - C_{14} -Alkyl, darstellt;

Ar_3 Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, worin die Reste unsubstituiert oder mit Halogen, SH, OH, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, Halogen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1 - C_{12} -Alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$, $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ oder $-OCO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiert sind oder die Reste mit C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, substituiert mit $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$ oder $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, substituiert sind oder die Reste mit $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1 - C_8 -Alkylthio, Phenoxy, $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$, $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, Phenyl oder Benzoyl substituiert sind, darstellt;

n 1 bis 20 ist;

m 2 bis 20 ist;

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Ar , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 oder Y mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert ist, oder mit der Maßgabe, daß Y mindestens eine Gruppe $-SS-$ enthält; und mit der Maßgabe, daß, wenn R_3 und R_4 Morpholino darstellen und R_1 und R_2 gleichzeitig Methyl darstellen, Ar_1 nicht Phenyl, substituiert mit SR_8 , darstellt, wobei R_8 H oder $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2SH$ darstellt; und mit der Maßgabe, daß, wenn R_3 und R_4 Morpholino darstellen und R_1 und R_2 gleichzeitig Methyl darstellen und Ar_2 Phenylen darstellt und X S darstellt, Y kein Wasserstoffatom oder $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ darstellt;

oder ein Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV, wirksame Starter zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen sind.

C_1 - C_{20} -Alkyl ist linear oder verzweigt und stellt beispielsweise C_1 - C_{18} -, C_1 - C_{14} -, C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkyl dar. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Icosyl.

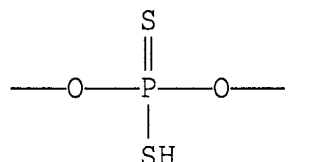
C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{14} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkyl haben bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie vorstehend für C_1 - C_{20} -Alkyl angegebenen Bedeutungen.

Mono- oder polysubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl ist 1- bis 6-mal, beispielsweise 1- bis 4-mal, insbesondere einmal oder zweimal, substituiert.

C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl ist lineares oder verzweigtes C_2 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist. C_2 - C_4 -Alkyl weist bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie vorstehend für C_1 - C_{20} -Alkyl angegebenen Bedeutungen auf. Beispiele sind Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl.

C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl ist C_2 - C_{10} -Alkyl, das durch ein O-Atom unterbrochen ist. C_2 - C_{10} -Alkyl weist bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie vorstehend für C_1 - C_{20} -Alkyl angegebenen Bedeutungen auf. Beispiele sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl.

C_2 - C_{20} -Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9, 1-5, 1-3 oder 1 oder 2 -O-, -N(R₆)-, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X-,



erzeugt beispielsweise Struktureinheiten, wie -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_y-, -[CH₂CH₂O]_y-CH₂-, worin y = 1-5, -(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)- oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₂-.

Wenn C_2 - C_{20} -Alkyl durch -O- unterbrochen ist, ist es vorzugsweise durch mehr als ein -O-, beispielsweise 2 bis 9, 2-5, 2-3 oder 2 -O- unterbrochen.

C_2 - C_{16} -Alkylen ist lineares oder verzweigtes Alkylen, beispielsweise C_1 - C_7 -Alkylen, C_1 - C_6 -Alkylen, C_1 - C_4 -Alkylen, nämlich Methylen, Ethylen, Propylen, 1-Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 2,2-Dimethylpropylen, Butylen, 1-Methylbutylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, Pentylen, Hexylen,

Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen oder Hexadecylen.

C_1 - C_7 -Alkylen und C_1 - C_6 -Alkylen weisen bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie vorstehend für C_2 - C_{16} -Alkylen angegebenen Bedeutungen auf und sind linear sowie verzweigt.

Wenn R_1 und R_2 zusammen und zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, C_2 - C_9 -Alkylen darstellen, werden beispielsweise Propyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylringe gebildet. Wenn R_1 und R_2 zusammen C_3 - C_9 -Oxaalkylen oder C_3 - C_9 -Azaalkylen darstellen, wobei die Ringe durch O- oder N-Atome unterbrochen sind. Somit können sie beispielsweise Piperidin-, Azolidin-, Oxolan- oder Oxanringe sein.

Wenn R_3 und R_4 zusammen C_3 - C_7 -Alkylen, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R_6)-, darstellen, werden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, beispielsweise Morpholino- oder Piperidinogruppen gebildet.

Wenn R_9 und R_{10} zusammen C_2 - C_7 -Alkylen, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R_{18})-, darstellen, werden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, beispielsweise Morpholino- oder Piperidinogruppen gebildet.

Wenn R_{27} und R_{28} zusammen C_2 - C_8 -Alkylen, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, -S- oder -N(R_6)-, darstellen, werden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, beispielsweise Morpholino- oder Piperidinogruppen gebildet.

C_3 - C_{12} -Alkenyl-, beispielsweise C_3 - C_6 -Alkenyl- oder C_3 - C_5 -Alkenylreste, können mono- oder polyungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, insbesondere Allyl.

C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_5 -Alkenyl und C_2 - C_4 -Alkenyl weisen bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie vorstehend für C_3 - C_{12} -Alkenyl angegebenen Bedeutungen auf, C_2 -Alkenyl ist Vinyl.

C_2 - C_8 -Alkanoyl ist beispielsweise C_2 - C_6 -, C_2 - C_4 - oder C_2 - C_3 -Alkanoyl. Diese Reste sind linear oder verzweigt und sind beispielsweise Ethanoyl, Propanoyl, 2-Methylpropanoyl,

Hexanoyl oder Octanoyl. C_2 - C_3 -Alkanoyl weist bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie für C_2 - C_8 -Alkanoyl angegebenen Bedeutungen auf.

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl ist beispielsweise C_5 - C_8 - oder C_5 - C_6 -Cycloalkyl, nämlich Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl. C_5 - C_6 -Cycloalkyl ist Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

C_1 - C_{12} -Alkoxy ist beispielsweise C_1 - C_8 -Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy, und ist ein linearer oder verzweigter Rest, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy, 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, Isobutyloxy oder tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

C_1 - C_8 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Alkoxy weisen bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen die gleichen wie für C_1 - C_{12} -Alkoxy angegebenen Bedeutungen auf.

C_1 - C_8 -Alkylthio ist beispielsweise C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkylthio, linear oder verzweigt, und ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, Pentylthio, Hexylthio oder Octylthio, vorzugsweise Methylthio oder Butylthio.

C_3 - C_5 -Alkenoxyreste können einmal oder zweimal ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyloxy, Methallyloxy, 1,1-Dimethylallyloxy, 1-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 2-Butenyloxy oder 1,3-Pentadienyloxy, insbesondere Allyloxy.

Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Substituiertes Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl ist einmal bis viermal, beispielsweise einmal, zweimal oder dreimal, insbesondere zweimal oder dreimal, am Phenylring substituiert.

Ein heterocyclischer 5-7-gliedriger aliphatischer oder aromatischer Ring, umfassend 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome, ist beispielsweise Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl,

Pyrazinyl, Pyranyl, Benzoxazolyl, Dioxolanyl, Dioxanyl, Thiazolyl, Oxazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, Azolyl oder Diazolyl.

Ein 8-12-gliedriges, bicyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, umfassend 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome, ist beispielsweise Benzofuranyl, Isobenzofuranyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolinyl, Chinoxalinyl oder Isochinolinyl.

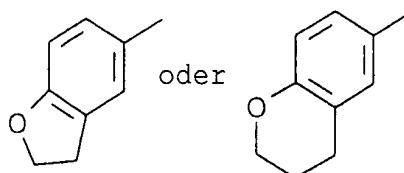
Chlorphenyl ist Phenyl, substituiert mit Chlor.

Substituiertes Phenyl ist einmal bis viermal, beispielsweise einmal, zweimal oder dreimal, insbesondere einmal oder zweimal, substituiert. Substituenten liegen beispielsweise in Stellung 2, 3, 4, 5 oder 6, insbesondere in Stellung 2, 6 oder 3 des Phenylrings, vor.

Eine mono- oder polysubstituierte Phenylgruppe ist einmal bis viermal, beispielsweise einmal, zweimal oder dreimal, insbesondere einmal oder zweimal, substituiert.

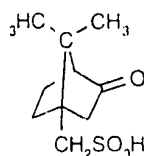
Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Brom und Chlor.

Beispiele für Ar, die eine Gruppe der Formel VI darstellen, sind



worin V O darstellt, U C₂-C₃-Alkylen darstellt und W eine direkte Bindung darstellt.

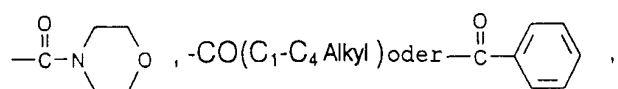
Der Ausdruck "Säureadditionssalze der Formeln I-IV" umfaßt α -Aminoketonverbindungen der Formeln I-IV, die mit einem Carbonsäurederivat oder organischem Sulfonsäurederivat umgesetzt werden. Das bedeutet, daß die Verbindungen am Stickstoffatom protoniert werden und das Gegenion das entsprechende Anion des Säurederivats darstellt. Beispiele für geeignete Säurederivate sind Trifluormethylcarbonsäure,



Toluolsulfonsäure, vorzugsweise Toluolsulfonsäure.

Wenn Ar_2 Phenylen darstellt, X S ist und Y $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9 O-Atome, ist, ist Alkylen vorzugsweise unterbrochen durch mehr als ein O-Atom, beispielsweise 2-9, 2-8, 3-5 oder 4, insbesondere 2 O-Atome.

R_8 ist vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl oder R_8 ist eine $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe, die mit Cl, Br, CN, SH, $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$, Piperidino, Morpholino, OH, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $-\text{OOCR}_{19}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$,



mono- oder polysubstituiert ist oder R_8 ist 2,3-Epoxypropyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -hydroxyalkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit Halogen, SH, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ oder R_8 ist 2-Benzothiazyl, 2-Benzimidazolyl oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$.

Y ist vorzugsweise eine $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylgruppe, die mit SH substituiert ist. Weiterhin bevorzugt ist Y $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9 -S-, -O-, $-\text{N}(\text{R}_6)\text{-}$, -SS-, $-\text{X-C(=O)-}$, $-\text{C(=O)-X-}$, vorzugsweise -S-, worin die Alkylgruppe, wie vorstehend ausgewiesen, linear oder verzweigt und gegebenenfalls mit 1 bis 5 SH substituiert ist.

Die Thiolverbindungen der Formel I können aus aliphatischen Halogenphenylketonen beispielsweise durch Behandlung mit einem Überschuß des entsprechenden Dithiols oder Polythiols hergestellt werden.

Thiolverbindungen der Formeln I, II, III und IV können auch durch bekannte Verfahren aus den entsprechenden Vinyl-, Hydroxy-, Halogen- oder Aminovorstufen erhalten werden. Siehe beispielsweise "The Chemistry of the Thiol Group", herausgegeben von S. Patai, John Wiley & Sons, Seite 163, New York, 1974.

Die Vinylgruppe kann direkt durch Schwefelwasserstoffzugabe oder durch Zugabe von Thioessigsäure und anschließende Hydrolyse in die Thiolgruppe überführt werden.

Halogengruppen können durch Umsetzung mit Metallhydrogensulfiden direkt zu Thiolen umgewandelt werden. Andere Wege zu Thiolgruppen schließen die Umsetzung von Bunte-Salzen, Xanthaten, Isothiuroniumsalzen, Phosphorthioate und Thioestern ein.

Des weiteren können Hydroxygruppen direkt durch die Reaktion mit Hydrogensulfid oder Phosphorpentasulfiden oder über die entsprechenden Halogene unter Verwendung eines der vorstehend beschriebenen Verfahren in die Thiolgruppen überführt werden. Die Veresterung von Alkoholen mit einer Mercaptocarbonsäure, wie Mercaptoessig- oder Mercaptopropionsäure, stellt einen weiteren zweckmäßigen Zugang für Thiole bereit.

Amine können beispielsweise durch Amidierung mit einer Mercaptocarbonsäure, wie Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure, zu Thiolen umgewandelt werden.

Erfindungsgemäße Disulfide der Formel I können ebenfalls durch bekannte Verfahren, siehe beispielsweise "Organic Functional Group Preparations", S.R. Sandler, Academic Press, Seite 586, New York, 1983, erhalten werden. Beispielsweise werden die gewünschten Disulfidverbindungen durch Reaktion der entsprechenden Halogenide mit Natriumdisulfid hergestellt. Die Oxidation der Thiole ist ebenfalls ein zweckmäßiges Verfahren zur Herstellung von Disulfiden. Beispielsweise können Wasserstoffperoxid, Jod in Ethanol und eine alkalische Lösung von Jod als Oxidantien verwendet werden. Unsymmetrische Disulfide können durch Reaktion von Natriumthiolaten mit einem Alkylthiosulfat, wie n-Butylthiosulfat oder mit einem Arylthiosulfat, hergestellt werden.

Die Ausführung solcher Reaktionen und die Reaktionsbedingungen für solche Reaktionen sind im Stand der Technik im allgemeinen bekannt.

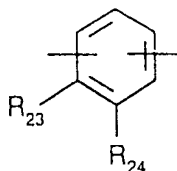
Die Reaktion wird vorzugsweise in einem polaren Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidin oder Dimethylsulfoxid ausgeführt. Die Reaktion kann ebenfalls in einem gemischten Lösungsmittelgemischsystem, beispielsweise aus einem der vorstehend erwähnten polaren Lösungsmittel und einem inerten aprotischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Chloroform

oder Methylenchlorid, ausgeführt werden. Zur Minimierung der Bildung der dimeren Form ist für die Reaktion ein großer Überschuß an Dithiol ratsam. Die Menge an für die Reaktion verwendetem Dithiol beträgt beispielsweise 1 bis 10 Äquivalente des Substrats, vorzugsweise 2 bis 6 Äquivalente. Die Reaktion kann beispielsweise bei Raumtemperatur (etwa 20°C) bis 150°C, vorzugsweise bis 100°C, ausgeführt werden. Die Umsetzung kann mit oder ohne Rühren fortschreiten, jedoch ist eine Umsetzung unter Rühren zur Beschleunigung des Fortschreitens der Reaktion bevorzugt.

Verfahren zur Herstellung von aliphatisch-aromatischen α -Aminoketonverbindungen, die gemäß der Erfindung durch die vorstehend ausgewiesenen Verfahren in die SH-substituierten oder -SS-enthaltenden Verbindungen überführt werden können, sind beispielsweise in US-A-4 315 807, Spalte 9, Zeile 42 - Spalte 11, Zeile 23 und Spalte 13, Zeile 53 - Spalte 16, Zeile 54, offenbart. Die Herstellung von α -Aminoketonvorstufen für die Zugabe einer Thiolgruppe, worin R_1 oder R_2 Alkenyl, insbesondere Allyl oder Benzyl, durch C-Allylierung oder C-Benzylisierung darstellen, ist beispielsweise in US-A-5 077 402, Spalte 16, Zeile 17 - Spalte 18, Zeile 31, offenbart. Weitere Beschreibungen der Herstellung von aliphatisch-aromatischen α -Aminoketonverbindungen werden in US-A-4 582 862, 4 992 547 und 5 077 402 angegeben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, worin a 1 ist.

Von Interesse sind Verbindungen, worin Ar_2 eine Gruppe



darstellt;

R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, OR_{25} , SH, SR_{26} , SOR_{26} , SO_2R_{26} , $NR_{27}R_{28}$, $NHSO_2R_{29}$ darstellen;

R_{25} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, substituiert mit -CN, -OH oder -SH, darstellt oder R_{25} C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_5 -Alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2-CH_2COOR_{30}$, $COOH$ oder $COOR_{30}$, $-(CH_2-CH_2O)_sH$, C_2 - C_8 -Alkanoyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl, Phenyl, Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, darstellt oder R_{25} Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl oder $-Si(C_1-C_8-Alkyl)_r(phenyl)_{3-r}$ darstellt;

s 2 - 20 ist;

r 1, 2 oder 3 ist;

R_{26} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, substituiert mit -OH, -SH, -CN, $-COOR_{30}$, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$ oder $-OCH_2-CH_2COOR_{30}$, darstellt oder R_{26} C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, darstellt;

R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiert oder mit SH substituiert, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, Phenyl, substituiert mit Halogen, OH, SH, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, darstellen oder R_{27} und R_{28} C_2 - C_3 -Alkanoyl oder Benzoyl darstellen; oder R_{27} und R_{28} zusammen eine C_2 - C_8 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S- oder $-NR_6$ unterbrochen sein kann, darstellen oder zusammen eine C_2 - C_8 -Alkylengruppe, die mit -OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $COOR_{30}$ substituiert sein kann, darstellen;

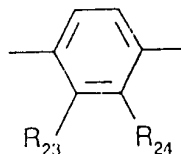
R_6 Wasserstoff, unsubstituiert oder mit OH, SH oder $HS-(CH_2)_q-COO-$ substituiert, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_2 - C_{12} -Alkylgruppe, die durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen sein kann, darstellt, oder R_6 C_3 - C_5 -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, CH_2CH_2CN , eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl-CO- CH_2CH_2- , eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte C_2 - C_8 -Alkanoylgruppe darstellt oder R_6 Benzoyl darstellt;

q 1 oder 2 ist;

R_{29} C_1 - C_{18} -Alkyl, eine unsubstituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe, Phenyl oder Naphthyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy, darstellt; und

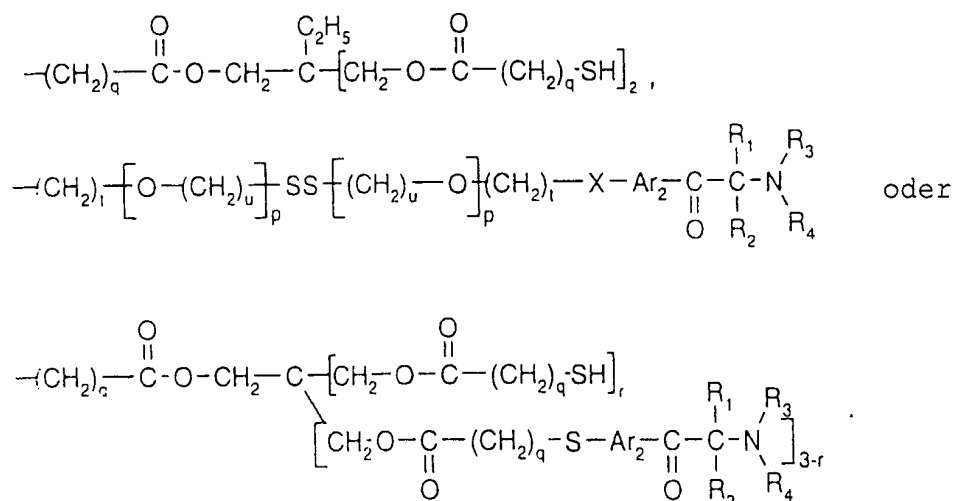
R_{30} eine unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, die mit OH oder SH substituiert ist, darstellt.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind jene, worin Ar_2



darstellt, X S darstellt und Y Ar, substituiert mit SR_8 oder OR_7 , darstellt.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, worin Y, substituiert mit SH, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkyl, unterbrochen durch -S- oder -SS-, darstellt oder Y eine mit SH substituierte Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe oder eine Gruppe



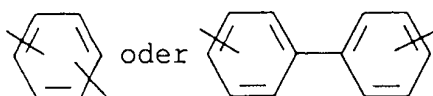
darstellt.

Von speziellem Interesse sind Verbindungen der Formel I oder II, worin

a 1 ist;

Ar_1 eine Phenyl- oder Biphenylgruppe, wobei die Phenyl- oder Biphenylgruppe mit 1 bis 5 der Reste $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-NR_9R_{10}$ substituiert ist, darstellt;

Ar_2



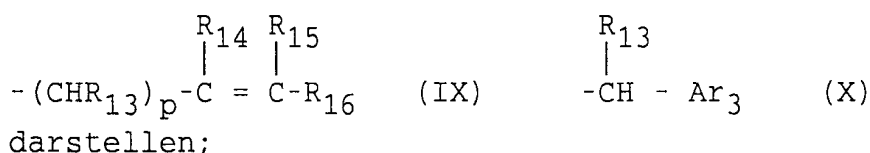
darstellt,

wobei diese Gruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-NR_9R_{10}$ substituiert sind;

X $-O-$, $-S-$ oder $-N(R_6)-$ darstellt;

Y Wasserstoff, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 OH , SH substituiert ist, darstellt oder Y eine C_2 - C_{20} -Alkylgruppe, die durch 1 bis 9 $-O-$, $-S-$, $-X-C(=O)-$, $-C(=O)-X-$ unterbrochen ist, wobei die C_2 - C_{20} -Alkylgruppe zusätzlich mit 1 bis 5 SH substituiert sein kann, darstellt oder Y eine Benzylgruppe, die einmal oder zweimal mit $-CH_2SH$ substituiert ist und diese Benzylgruppe zusätzlich mit 1 bis 4 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann, darstellt;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl darstellen oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel IX oder X



R_3 und R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen eine C_3 - C_7 -Alkylengruppe, die durch $-O-$ unterbrochen sein kann und wobei die C_3 - C_7 -Alkylengruppe mit SH substituiert sein kann, darstellen;

R_7 C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt;

R_8 C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt oder R_8 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, die mit SH mono- oder polysubstituiert ist, darstellt oder R_8 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ oder $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ darstellt;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine C_2 - C_4 -Alkylgruppe, die mit SH substituiert ist, darstellen; und

R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} Wasserstoff darstellen.

Andere interessierende Verbindungen sind jene, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl oder C_3 - C_6 -Alkenyl darstellen; R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen C_3 - C_7 -Alkylen, das durch $-O-$ unterbrochen ist, darstellen; Ar_1 Phenyl, substituiert mit SR_8 , darstellt; R_8 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert mit SH , oder Phenyl, substituiert mit SH darstellt; Ar_2 Phenylen

darstellt; X S oder NH darstellt und Y C₁-C₁₀-Alkyl, substituiert mit SH und/oder 1 bis 2 OH, darstellt.

Gemäß der Erfindung können Verbindungen der Formel I, II, III und IV als Photostarter für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder Gemischen davon, die solche Verbindungen umfassen, verwendet werden. Diese Verwendung kann ebenfalls in Kombination mit weiterem Photostarter und/oder anderen Additiven ausgeführt werden.

Die Erfindung betrifft deshalb photopolymerisierbare Massen, umfassend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV als Photostarter.

In diesem Zusammenhang kann die Masse zusätzlich zu Komponente (b) enthalten und Komponente (b) andere Additive kann ein Gemisch von Photostartern der Formeln I, II, III oder IV sein.

Die zu polymerisierenden, ethylenisch ungesättigten Verbindungen können nichtflüchtige monomere, oligomere oder polymere Verbindungen sein. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können von niedrigem Molekulargewicht (monomer) oder von relativ hohem Molekulargewicht (oligomer) sein. Beispiele von Monomeren, die eine Doppelbindung enthalten, sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Siliconacrylate sind ebenfalls von Interesse. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkylstyrole und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere, die zwei oder mehrere Doppelbindungen enthalten, sind die Diacrylate von Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol oder Bisphenol A und ebenfalls 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphe-

nylpropan, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für polyungesättigte Verbindungen mit relativ hohem Molekulargewicht (oligomer) sind acrylisierte Epoxyharze und Polyester, Polyurethane und Polyether, die acryliert sind, oder Vinylether- oder Epoxygruppen enthalten. Weitere Beispiele von ungesättigten Oligomeren sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 aufweisen. Zusätzlich ist es ebenfalls möglich, Vinylethermonomere und Vinyletheroligomere und ebenfalls Maleat-endständige Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxyhauptketten anzuwenden. Kombinationen der Vinylethergruppen-enthaltenden Oligomere und Polymere, wie in WO 90/01512 beschrieben, sind besonders gut geeignet. Jedoch sind Copolymere von Vinylether- und Maleinsäure-funktionalisierten Monomeren ebenfalls geeignet. Solche ungesättigten Oligomere können als Prepolymere bezeichnet werden.

Beispiele von besonders geeigneten Verbindungen sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden und Polymeren, die ethylenisch ungesättigte Gruppen in der Kette oder in den Seitengruppen enthalten, beispielsweise ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere davon, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere, die (Meth)acrylgruppen in den Seitenketten enthalten, und Gemische von einem oder mehreren solcher Polymere.

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

Geeignete Polyole sind aromatische und insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl,

2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan und ebenfalls Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind jene, die auf den Polyolen, insbesondere aromatischen Polyolen und Epichlorhydrin basieren. Andere geeignete Polyole schließen Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in den Seitengruppen enthalten, beispielsweise Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Hydroxyalkylpolymethacrylate oder Copolymere davon ein. Andere geeignete Polyole sind Oligoester, die Hydroxylendgruppen enthalten.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole, vorzugsweise mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol mit Molekulargewichten von vorzugsweise 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 durch eine oder mehrere ungesättigte Carbonsäuren teilweise oder vollständig verestert sein, wobei die freien Hydroxylgruppen in Teilestern modifiziert sein können, beispielsweise indem sie mit anderen Carbonsäuren verethert oder verestert sind.

Beispiele der Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrlat, Trimethylolethantriacyrlat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrlat, Pentaerythrittriacyrlat, Pentaerythrittetraacyrlat, Dipentaerythritdiacyrlat, Dipentaerythrittriacyrlat, Dipentaerythrittetraacyrlat, Dipentaerythritpentaacyrlat, Dipentaerythrithexaacyrlat, Tripentaerythritoctaacyrlat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandi-

oldiacrylat, 1,3-Butandiololdimethacrylat, 1,4-Butandiololdiitaconat, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziertes Triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycol mit Molekulargewichten von 200 bis 1500 oder Gemische davon.

Weitere geeignete Komponenten (a) sind die Amide von gleichen oder unterschiedlichen ungesättigten Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen, vorzugsweise mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Aminogruppen. Beispiele für Polyamine dieses Typs 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 -aminoethyl-ether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, die weitere Aminogruppen in der Seitenkette enthalten können und Oligoamide, die Aminoendgruppen enthalten. Beispiele für ungesättigte Amide dieses Typs sind: Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrismethacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat und N-[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

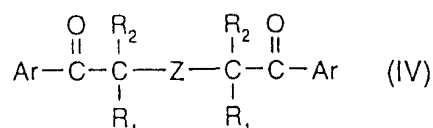
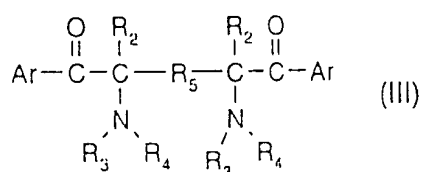
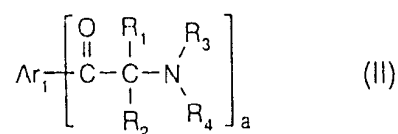
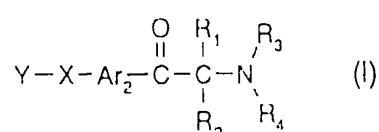
Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich beispielsweise von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Ein Teil der Maleinsäure kann durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Styrol, verwendet werden. Die Polyester und Polyamide können ebenfalls von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, insbesondere von relativ langkettigen Verbindungen, die beispielsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, abgeleitet sein. Beispiele für Polyurethane sind jene, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und aus ungesättigten oder gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Andere geeignete Komponenten (a) sind aminomodifizierte Polyetheracrylate, die durch teilweises Umsetzen der entsprechenden Acrylate mit Aminen erhalten werden.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Beispiele von geeigneten Comonomeren sind Olefine, wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)acrylat, Acrylnitril, Styrol und Vinylchlorid. Polymere, die (Meth)acrylatgruppen in der Seitenkette enthalten, sind ebenfalls bekannt. Diese können beispielsweise Reaktionsprodukte von Epoxyharzen auf Novolakbasis mit (Meth)acrylsäure, Homopolymere oder Copolymere von Vinylalkohol oder Hydroxyalkylderivaten davon, die unter Verwendung von (Meth)acrylsäure verestert wurden oder Homopolymere und Copolymere von (Meth)acrylaten, die unter Verwendung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert wurden, sein.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können einzeln oder in beliebigen gewünschten Gemischen verwendet werden. Vorzug wird Gemischen von Polyol(meth)acrylaten gegeben.

Die Erfindung betrifft insbesondere eine photopolymerisierbare Masse, umfassend als Komponente (a) ein Polymer oder Oligomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen und mindestens einer Carboxylfunktion innerhalb der Molekülstruktur und (b) als Photostarter mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV

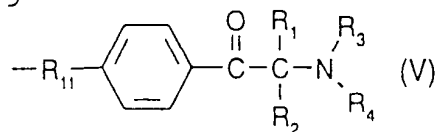


worin

a eine ganze Zahl 1, 2 oder 4 ist;

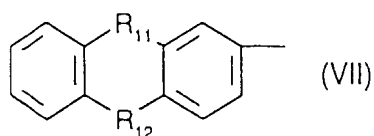
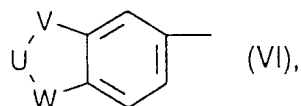
Ar eine Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe, die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄-Alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈,

$-\text{SO}_2\text{R}_8$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $-\text{SO}_2\text{-N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, $-\text{NHCOR}_9$ oder mit einer Gruppe der Formel V



substituiert ist, darstellt;

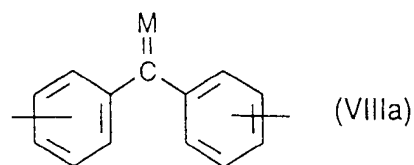
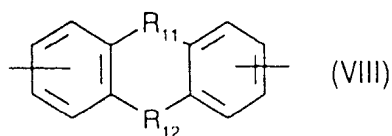
oder Ar eine Gruppe der Formel VI oder VII



darstellt;

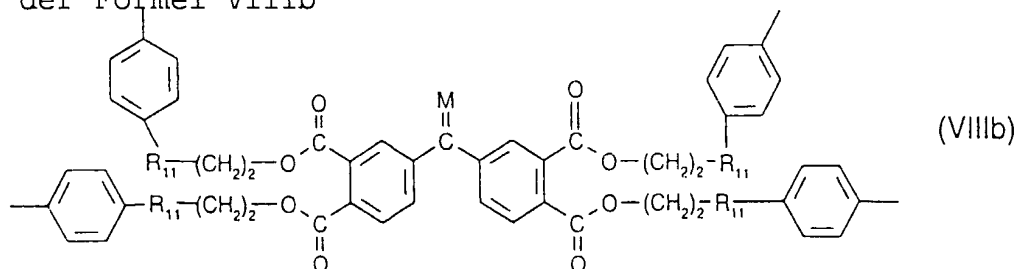
Ar_1 , wenn a 1 ist, dieselben Bedeutungen wie Ar aufweist;

wenn a 2 ist, Ar_1 einen zweiwertigen aromatischen Rest der Formel VIII oder VIIIa



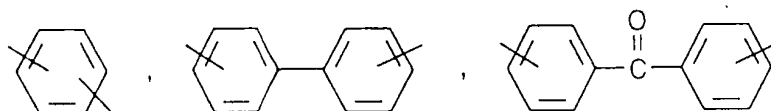
darstellt;

wenn a 4 ist, Ar_1 einen vierwertigen aromatischen Rest der Formel VIIIb



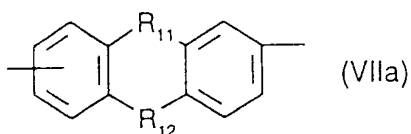
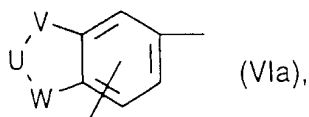
darstellt;

Ar_2



darstellt, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4-Alkyl)$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4-Alkyl)$, $-SO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$ oder mit einer wie vorstehend definierten Gruppe der Formel V substituiert sind,

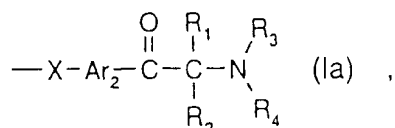
oder Ar_2 eine Gruppe der Formel VIa oder VIIa



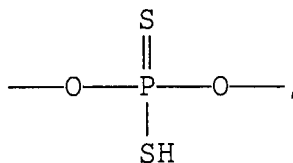
darstellt;

X eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-N(R_6)-$ darstellt;

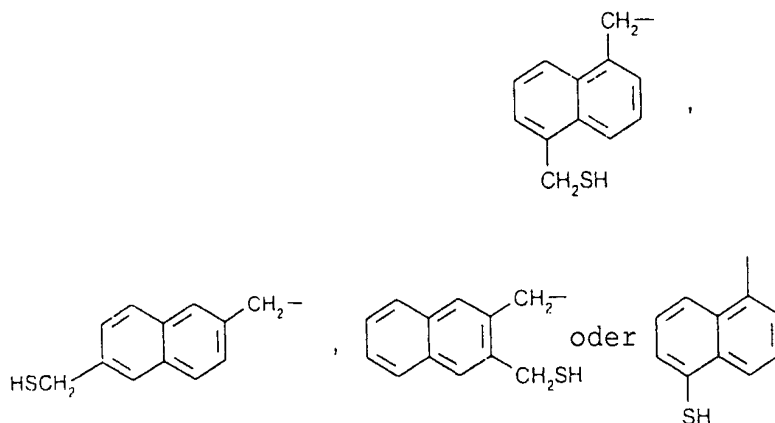
Y Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit 1 bis 5 OH, OR_6 , $COOR_6$, SH, $N(R_6)_2$ oder Halogen oder 1- bis 5-mal substituiert mit einer Gruppe der Formel Ia



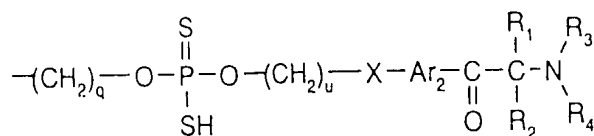
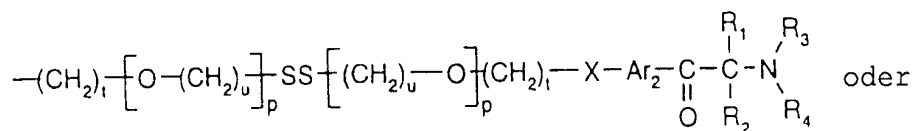
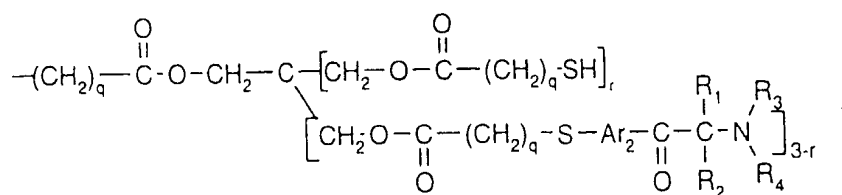
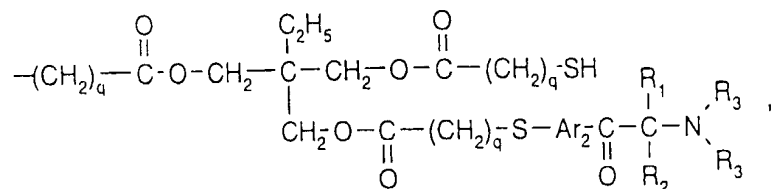
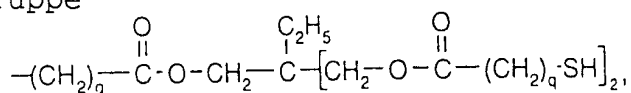
darstellt, oder Y C_2 - C_{20} -Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9 $-O-$, $-N(R_6)-$, $-S-$, $-SS-$, $-X-C(=O)-$, $-X-C(=S)-$, $-C(=O)-X-$, $-X-C(=O)-X-$, $-C(=S)-X-$,



wobei die unterbrochene C_2 - C_{20} -Alkylgruppe zusätzlich mit 1 bis 5 SH substituiert sein kann, darstellt oder Y Benzyl, unsubstituiert oder einmal oder zweimal mit $-CH_2SH$ substituiert, darstellt und die Benzylgruppe zusätzlich mit 1 bis 4 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann; oder Y Ar (wie vorstehend definiert) oder eine Gruppe



darstellt oder Y einen heterocyclischen 5-7-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, umfassend 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt oder Y ein 8-12-gliedriges bicyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, umfassend 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt, dessen mono- oder bicyclische Ringe zusätzlich mit SH oder 1-5-mal mit einer Gruppe der Formel Ia substituiert sein können, oder Y eine Gruppe



darstellt;

q 1 oder 2 ist;

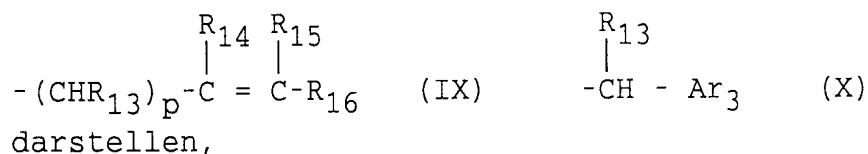
r 1, 2 oder 3 ist;

p 0 oder 1 ist;

t 1 bis 6 ist;

u 2 oder 3 ist;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, SH, CN, $-COO(C_1$ - C_8 -Alkyl), $(C_1$ - C_4 -Alkyl)-COO- oder $-N(R_3)(R_4)$, darstellen oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_3 - C_6 -Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl, R_7 -O-Phenyl, R_8 -S-Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, worin die C_3 - C_6 -Alkenyl-, Phenyl-, Chlorphenyl-, R_7 -O-Phenyl-, R_8 -S-Phenyl- oder Phenyl- C_2 - C_3 -alkylgruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellen oder R_1 und R_2 zusammen unverzweigt oder verzweigt C_2 - C_9 -Alkylen, C_3 - C_9 -Oxaalkylen oder C_3 - C_9 -Azaalkylen bedeutet, wobei die C_2 - C_9 -Alkylen-, C_3 - C_9 -Oxaalkylen- oder C_3 - C_9 -Azaalkylengruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel IX oder X



R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_3 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl darstellt;

R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_4 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt;

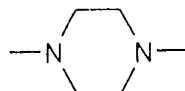
oder R_4 zusammen mit R_2 C_1 - C_7 -Alkylen, Phenyl- C_1 - C_4 -alkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C_2 - C_3 -Oxaalkylen oder C_2 - C_3 -Azaalkylen darstellt;

oder R_3 und R_4 zusammen eine C_3 - C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S-, -CO- oder $-N(R_6)$ - unterbrochen sein kann und wobei die C_3 - C_7 -Alkylengruppe mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl) substituiert sein kann, darstellen;

R_5 C_1 - C_6 -Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen, worin die C_1 - C_6 -Alkylen-, Xylylen-, Cyclohexylengruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt oder R_5 eine direkte Bindung darstellt;

R_6 Wasserstoff, unsubstituiert oder mit OH, SH oder $HS-(CH_2)_q-COO$ substituiert, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_2 - C_{12} -Alkylgruppe, die durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen ist, darstellt oder R_6 C_3 - C_5 -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, CH_2CH_2CN , eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl-CO- CH_2CH_2 -, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte C_2 - C_8 -Alkanoylgruppe darstellt oder R_6 Benzoyl darstellt;

Z einen zweiwertigen Rest der Formel



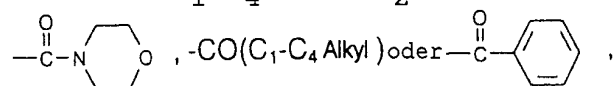
-N(R_{17})- oder -N(R_{17})- R_{18} -N(R_{17})- darstellt;

U eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_7 -Alkylengruppe darstellt;

V und W unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -N(R_6)- darstellen, mit der Maßgabe, daß V und W nicht beide gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

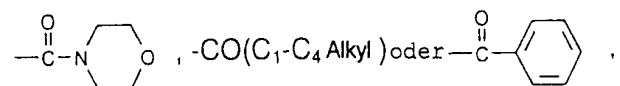
M O, S oder N(R_6) darstellt;

R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl darstellt oder R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, mono- oder polysubstituiert mit Cl, Br, CN, SH, -N(C_1 - C_4 -Alkyl) $_2$, Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, -OCH $_2$ CH $_2$ CN, -OCH $_2$ CH $_2$ COO(C_1 - C_4 -Alkyl), -OOCR $_{19}$, -COOH, -COO(C_1 - C_8 -Alkyl), -CONH(C_1 - C_4 -Alkyl), -CON(C_1 - C_4 -Alkyl) $_2$,



darstellt oder R_7 2,3-Epoxypropyl, -(CH $_2$ CH $_2$ O) $_m$ H, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, das mit Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder -COO(C_1 - C_4 -Alkyl) substituiert ist, darstellt oder R_7 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranlyl, -COOR $_{19}$, -COO(C_1 - C_8 -Alkyl), -CONH(C_1 - C_4 -Alkyl), -CON(C_1 - C_8 -Alkyl) $_2$, -Si(R_{20})(R_{21}) $_2$ oder -SO $_2$ R $_{22}$ darstellt;

R_8 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl darstellt oder R_8 C_1 - C_4 -Alkyl, mono- oder polysubstituiert mit Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-CON(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$,



darstellt,

oder R_8 2,3-Epoxypropyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -hydroxyalkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit Halogen, SH, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, darstellt oder R_8 2-Benzothiazyl, 2-Benzimidazolyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ darstellt;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, darstellen oder R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_3 - C_5 -Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder Halogen, darstellen oder R_9 und R_{10} zusammen eine C_2 - C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S- oder $-N(R_{18})$ - unterbrochen sein kann, darstellen;

R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander eine direkte Bindung, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ oder $-N(R_6)-$ darstellen, mit der Maßgabe, daß R_{11} und R_{12} nicht gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl, wobei C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt;

R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellen;

R_{17} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, oder Phenyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellt;

R_{18} eine unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_{16} -Alkylen-Gruppe, die durch 1 bis 6 -O-, -S- oder $-N(R_{17})$ - unterbrochen

oder mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert sein kann, darstellt;

R_{19} C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl oder Phenyl darstellt;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl darstellen;

R_{22} C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit C_1 - C_{14} -Alkyl, darstellt;

Ar_3 Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, worin die Reste unsubstituiert oder mit Halogen, SH, OH, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, Halogen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1 - C_{12} -Alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$, $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ oder $-OCO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiert sind oder die Reste mit C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, substituiert mit $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$ oder $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, substituiert sind oder die Reste mit $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1 - C_8 -Alkylthio, Phenoxy, $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$, $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, Phenyl oder Benzoyl substituiert sind, darstellt;

n 1 bis 20 ist;

m 2 bis 20 ist;

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Ar , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 oder Y mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert ist, oder mit der Maßgabe, daß Y mindestens eine Gruppe $-SS-$ enthält; oder ein Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV.

Beispiele für die Komponente (a) als Polymer oder Oligomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen und mit mindestens einer Carbonsäurefunktion in der Molekülstruktur sind säuremodifiziertes Epoxyacrylat (beispielsweise EB9696; UCB Chemicals, KAYARAD TCR1025; NIPPON KAYAKU CO., LTD.) und acryliertes Acrylcopolymer (beispielsweise ACA200M; Daicel Chemical Industries, Ltd.).

Bevorzugte Verbindungen der Formel I, II, III und IV sind vorstehend ausgewiesen.

Als Verdünnungsmittel können eine mono- oder multifunktionelle, ethylenisch ungesättigte Verbindung oder Gemische verschiedener solcher Verbindungen ebenfalls in die vorstehend genannte Masse bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf den

festen Teil der Masse, einbezogen sein. Der Anteil an (b) ist 0,5-20 Gew.-%, bezogen auf den festen Teil der Masse.

Es ist ebenfalls möglich, Bindemittel zu den erfindungsgemäßen Massen zuzugeben; dies ist besonders zweckdienlich, wenn die photopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge des Bindemittels kann beispielsweise 5-95 Gew.-%, vorzugsweise 10-90 Gew.-% und insbesondere 40-90 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, sein. Das Bindemittel wird in Abhängigkeit von der Anwendungsart und den dafür erforderlichen Eigenschaften, wie leichte Entwicklung in wässrigen oder organischen Lösungsmittelsystemen, Haftkraft an Substraten und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, ausgewählt.

Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5 000-2 000 000, vorzugsweise 10 000-1 000 000. Beispiele sind homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, beispielsweise Copolymere von Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(alkylmethacrylate), Poly(alkylacrylate); Celluloseester und Celluloseether, wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose und Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere, wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid) und Polyester, wie Poly(ethylenglycolterephthallat) und Poly(hexamethylenglycolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch in Gemischen mit nichtphotopolymerisierbaren, filmbildenden Komponenten angewendet werden. Diese können beispielsweise physikalisch trocknende Polymere, beispielsweise Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyral, oder Lösungen davon in organischen Lösungsmitteln sein. Sie können jedoch ebenfalls chemisch härtbare oder wärmehärtbare Harze, wie beispielsweise Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze, sein. Die wei-

tere Verwendung der wärmehärtbaren Harze ist für die Verwendung der sogenannten Hybridsysteme bedeutsam, die in einem ersten Schritt photopolymerisiert und durch thermische Nachbehandlung in einem zweiten Schritt vernetzt werden.

Die photopolymerisierbaren Gemische können zusätzlich zu dem Photostarter verschiedene Additive enthalten. Beispiele davon sind thermische Inhibitoren, die die vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderten Phenole, wie 2,6-Di(tert-butyl)-p-cresol. Die Standzeit im Dunkeln kann beispielsweise unter Verwendung von Kupferverbindungen, wie Kupfernaphtthenat, Kupferstearat oder Kupferoctanoat, Phosphorverbindungen, beispielsweise Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternären Ammoniumverbindungen, beispielsweise Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid oder Hydroxylaminderivaten, beispielsweise N-Diethylhydroxylamin, verstärkt werden. Um den Atmosphärensauerstoff von der Polymerisation auszuschließen, können Paraffin oder ähnliche wachsähnliche Substanzen zugegeben werden; diese wandern am Anfang der Polymerisation aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in dem Polymer an die Oberfläche und bilden eine durchsichtige Oberflächenschicht, die den Eintritt von Luft verhindert. Lichtstabilisatoren, die in geringen Mengen zugegeben werden können, sind UV-Absorptionsmittel, beispielsweise jene vom Benzotriazol-, Benzophenon-, Oxalanilid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ. Diese Verbindungen können einzeln oder als Gemische, mit oder ohne Verwendung von sterisch gehinderten Aminen (HALS), angewendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren sind:

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel 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-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydro-

xy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, Gemisch von 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2^-$, wobei $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.

3. Ester von unsubstituierten oder substituierten Benzoessäuren, zum Beispiel 4-tert-Butylphenylsalicylat, Salicylsäurephenylester, Salicylsäureoctylphenylester, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

4. Acrylate, zum Beispiel α -Cyano- β,β -diphenyl-acrylsäureethylester, α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureisooctyl-

ester, α -Carbomethoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxyzimtsäurebutylester, α -Carboethoxy-p-methoxyzimtsäuremethylester und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von 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-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, das Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalamide, zum Beispiel 4,4'-Diocetyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetyloxy-5,5'-di-tert-butyloxyanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxyanilid, 2-Eth-

oxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemische mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilid und Gemische von o- und p-Methoxy- und von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyl-oxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin und 2-[4-Dodecyl/Tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)-oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyl dialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bisisodecylloxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbittriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-di-benz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyldibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

Um die Photopolymerisation zu beschleunigen, ist es möglich, Amine, wie beispielsweise Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäuremethylester oder Michler's Keton zuzugeben. Die Wirkung der Amine kann durch die Zugabe von aromatischen Ketonen vom Benzophenontyp verstärkt werden. Beispiele für Amine, die als Sauerstofffänger verwendet werden können, sind substituierte N,N-Dialkylaniline, wie in EP-A-339 841 beschrieben. Die Photopolymerisation kann ebenfalls durch Zugabe von Photosensibilisatoren oder Costartern beschleunigt werden, die die Spektralempfindlichkeit verschieben oder verbreitern. Diese sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen, wie Benzophenonderivate, Thioxanthonderivate, Anthrachinonderivate und Ketocumarinderivate, insbesondere 3-Ketocumarinderivate und 3-(Aroylmethylen)thiazoline und ebenfalls Eosin-, Rhodanin- und Erythrosinfarbstoffe.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine photopolymerisierbare Masse, umfassend zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) mindestens einen Costarter (c). Der Costarter ist vorzugsweise ein Thioxanthon oder Ketocumarin, insbesondere eine 3-Ketocumarinverbindung.

Die Menge an Komponente (c) in der erfindungsgemäßen Masse schwankt von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoff der Masse.

Das Härungsverfahren kann beispielsweise insbesondere durch Massen, pigmentiert mit TiO_2 , unterstützt werden, jedoch ebenfalls durch Zugabe einer Komponente, die unter thermischen Bedingungen freie Radikale bildet, beispielsweise eine Azoverbindung, wie 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) oder eine Peroxyverbindung, wie Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, beispielsweise t-Butylhydroperoxid, wie in EP-A-245 639 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Massen können ebenfalls einen photoreduzierbaren Farbstoff, beispielsweise einen Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoff und/oder eine Trihalogenmethylverbindung, die durch Strahlung gespalten werden kann, enthal-

ten. Ähnliche Massen werden beispielsweise in EP-A-445 624 beschrieben.

Andere übliche Additive sind in Abhängigkeit von der Anwendung optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Egalisierhilfen. Dicke und pigmentierte Beschichtungen können geeigneterweise durch Zugabe von Glasmikrokugeln oder gepulverten Glasfasern, wie beispielsweise in US-A-5 013 768 beschrieben, gehärtet werden.

Die Erfindung betrifft Massen, die als Komponente (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte, photopolymerisierbare Verbindung, die in Wasser emulgiert oder gelöst wird, umfassen.

Strahlungshärtbare, wässrige Prepolymerdispersionen dieses Typs sind in verschiedenen Variationen kommerziell erhältlich. Dieser Ausdruck wird gewählt, um eine Dispersion von Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymer zu beschreiben. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen ist beispielsweise 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymer oder Prepolymergemisch liegt beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20 Gew.-%, insbesondere 70 bis 40 Gew.-%, vor. Die Gesamtprozentsätze, ausgewiesen für Wasser und Prepolymer in diesen Massen, sind in jedem Fall 100, wozu die Hilfsstoffe und Additive in verschiedenen Mengen in Abhängigkeit von der Anwendung gegeben werden.

Die strahlungshärtbaren, wasserdispergierten, filmbildenden Prepolymere, die häufig auch gelöst werden, sind, für wässrige Prepolymerdispersionen, monofunktionelle oder polyfunktionelle, ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die an sich bekannt sind, können mit Hilfe von freien Radikalen gestartet werden und enthalten beispielsweise 0,01 bis 1,0 Mol polymerisierbare Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer und weisen ein mittleres Molekulargewicht von beispielsweise mindestens 400, insbesondere 500 bis 10 000, auf. In Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung können jedoch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten ebenfalls geeignet sein. Beispielsweise werden Polyester, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten und eine maximale Säurezahl von 10

aufweisen, Polyether, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten, Hydroxyl-enhaltende Reaktionsprodukte eines Polyepoxids, das mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthält, mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)acrylate und α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylcopolymere, die Acrylreste enthalten, wie in EP-A-12 339 beschrieben, verwendet. Gemische dieser Prepolymere können auch angewendet werden. Ebenfalls geeignet sind die polymerisierbaren Prepolymere, beschrieben in EP-A-33 896, die Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppenanteil von 0,2 bis 15% und einem Anteil von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer, darstellen. Andere geeignete wässrige Dispersionen, basierend auf speziellen Alkyl(meth)acrylatpolymeren, werden in EP-A-41 125 beschrieben, und geeignete Wasser-dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere, hergestellt aus Urethanacrylaten, werden in DE-A-29 36 039 offenbart.

Diese strahlungshärtbaren, wässrigen Prepolymerdispersionen können als weitere Additive Dispersionshilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, beispielsweise Talkum, Gips, Siliciumdioxid, Rutil, Ruß, Zinkoxid und Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Egalisierungsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Antischäumer und andere Hilfsmittel, die in der Oberflächenbeschichtungstechnologie üblich sind, enthalten. Geeignete Dispersionshilfsmittel sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, die polare Gruppen enthalten, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon und Celluloseether. Emulgatoren, die verwendet werden können, sind nichtionische Emulgatoren und gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine Masse, umfassend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens einen weiteren Photostarter (d) und/oder andere Additive.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehreren der Photostarter gemäß der Erfindung anzuwenden. Es ist natürlich auch möglich, Gemische mit bekannten Photostartern, beispielsweise Gemische mit Benzophenon-, Acetophenonderivaten, beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder anderen α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden, Xanthonen, Thioxanthonen, Anthrachinonen oder Titanocenen, zu verwenden.

Wenn die erfindungsgemäßen Photostarter in Hybridsystemen angewendet werden, werden kationische Photostarter, wie aromatische Sulfonium- oder Jodoniumsalze oder Cyclopentadienylareneisen(II)komplexsalze zusätzlich zu den über freie Radikale härtenden Mitteln gemäß der Erfindung angewendet.

Die Erfindung ist weiterhin auf eine Masse, umfassend zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) mindestens eine Farbstoff-Boratverbindung und/oder Boratsalz, und gegebenenfalls eine Oniumverbindung gerichtet. Geeignete Farbstoff-Boratverbindungen sind beispielsweise in US-A-4 751 102, US-A-5 057 393, US-A-5 151 520 offenbart. Kombinationen von Boratsalzen mit Farbstoffboraten sind beispielsweise in US-A-5 176 984 beschrieben.

Geeignete Oniumsalze in diesen Gemischen sind beispielsweise Diphenyljodoniumhexafluorophosphat, (p-Octyloxyphenyl)(phenyl)jodoniumhexafluorophosphat oder entsprechende andere Anionen dieser Verbindungen, beispielsweise die Halogenide; und ebenfalls Sulfoniumsalze, beispielsweise Triarylsulfoniumsalze (Cyracure[®] UVI 6990, Cyracure[®] UVI-6974 von Union Carbide; Degacure[®] KI 85 von Degussa oder SP-150 und SP-170 von Asahi Denka).

Die photopolymerisierbaren Massen enthalten den Photostarter oder das Photostartergemisch (b), vorteilhafterweise in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse. Oder, falls zusätzlich eine Komponente (d) vorliegt, ist die Summe der Menge der

Komponenten (b) und (d) vorteilhafterweise 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse.

Die photopolymerisierbaren Massen können für verschiedenste Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarben, Lacke für klare Deckschichten, als weiße Anstrichstoffe, beispielsweise für Holz oder Metall, als Beschichtungsstoffe, unter anderem für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als bei Tageslicht härtbare Beschichtungen für Gebäude und zur Fahrbahnmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln oder wässrigen alkalischen Medien entwickelt werden können, zur Herstellung von Masken für Siebdruck, als dentale Füllmaterialien, als Klebstoff, als Haftklebstoff, als laminierbare Harze, wie Ätzesists oder Dauerresists oder als Lötmasken für elektronische Schaltkreise, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massehärtung (UV-Härtung in durchsichtigen Formen) oder durch das Stereolithographieverfahren, wie beispielsweise in US-A-4 575 330 beschrieben, zur Herstellung von Verbundstoffen (beispielsweise Styrolpolyester, die Glasfasern oder andere Hilfsstoffe enthalten können) und für andere dickschichtige Massen, zur Beschichtung oder Einkapselung von elektronischen Komponenten oder als Beschichtung für optische Fasern.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ebenfalls als Starter für Emulsionspolymerisationen, als Starter zur Polymerisation zum Fixieren des geordneten Zustands von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Starter zum Fixieren von Farbstoffen für organische Materialien und für härtende Pulverbeschichtungen verwendet werden.

In Beschichtungsmaterialien werden häufig Gemische von Vorpolymer mit polyungesättigten Monomeren verwendet, die ebenfalls ein monungesättigtes Monomer enthalten. Das Vorpolymer ist hier vordringlich für die Eigenschaften des Beschichtungsfilms verantwortlich und Änderungen davon gestatten dem Fachmann die Einflußnahme auf die Eigenschaften des gehärteten Films. Das polyungesättigte Monomer dient als Ver-

netzungsmittel, das den Beschichtungsfilm unlöslich gestaltet. Das monoungesättigte Monomer dient als Reaktivverdünungsmittel, aufgrund dessen die Viskosität ohne die notwendige Verwendung eines Lösungsmittels vermindert wird.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zwei-Komponenten-Systemen im Zusammenhang mit einem monoungesättigten Monomer, vorzugsweise Styrol, verwendet. Für Photoresists werden häufig spezielle Ein-Komponenten-Systeme angewendet, beispielsweise Polymaleimide, Polychalcone oder Polyimide, wie in DE-A-23 08 830 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Gemische davon können auch als Photostarter für freie Radikale oder als photostartende Systeme für strahlungshärtbare Pulverbeschichtungen verwendet werden. Die Pulverbeschichtungen können auf festen Harzen und Monomeren, die reaktive Doppelbindungen enthalten, wie Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Gemischen davon beruhen. Eine über freie Radikale UV-härtbare Pulverbeschichtung kann durch Vermischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (beispielsweise Methacrylamidoglycolsäuremethylester) und mit erfindungsgemäßem Photostarter über freie Radikale, wie beispielsweise in dem Artikel "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. In ähnlicher Weise können über freie Radikale UV-härtbare Pulverbeschichtungen durch Vermischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und mit einem Photostarter (oder einem Gemisch von Photostartern) gemäß der Erfindung formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel, wie beispielsweise in DE-A-42 28 514 oder EP-A-636 669 beschrieben, enthalten. Die UV-härtbaren Pulverbeschichtungen können auch weiße oder gefärbte Pigmente umfassen. Somit kann für eine gehärtete Pulverbeschichtung mit guter Deckkraft beispielsweise vorzugsweise Rutiltitandioxid in Konzentrationen bis zu 50 Gew.-% verwendet werden. Das Verfahren umfaßt normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Sprühen des Pulvers auf das Substrat, z.B. Metall oder Holz, Schmelzen des

Pulvers durch Erhitzen und nach Bildung eines glatten Films, Strahlungshärten der Beschichtung unter Verwendung von Ultraviolett- und/oder sichtbarem Licht, beispielsweise mit Mitteldruck-Quecksilberlampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen gegenüber ihren wärmehärtbaren Gegenständen besteht darin, daß die Fließzeit nach dem Schmelzen der Pulverteilchen selektiv ausgedehnt werden kann, damit die Bildung einer glatten, stark glänzenden Oberfläche gewährleistet ist. Im Gegensatz zu wärmehärtbaren Systemen können strahlungshärtbare Pulverbeschichtungen ohne unerwünschte Wirkungen auf die Verminderung ihrer Standzeit formuliert werden, so daß sie bei relativ geringen Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch als Beschichtungen für wärmeempfindliche Substrate, wie Holz oder Kunststoff, geeignet.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Photostartern können die Pulverbeschichtungsformulierungen auch UV-Absorptionsmittel enthalten. Geeignete Beispiele wurden vorstehend unter Punkten 1-8 aufgeführt.

Die photohärtbaren, erfindungsgemäßen Massen sind beispielsweise als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art geeignet, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe, wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Folien und auch Metalle, wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO_2 , auf die eine Schutzbeschichtung aufgetragen werden soll oder durch bildmäßige Belichtung ein Bild aufgetragen werden soll.

Die Substrate können durch Auftragen einer flüssigen Masse, einer Lösung oder Suspension auf das Substrat beschichtet werden. Die Wahl des Lösungsmittels und der Konzentration hängt vordringlich von der Art der Masse und der Beschichtungsverfahren ab. Das Lösungsmittel sollte inert sein: in anderen Worten, es sollte mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und sollte in der Lage sein, nach dem Beschichtungsvorgang bei dem Trockenverfahren wieder entfernt zu werden. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind 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.

Unter Verwendung bekannter Beschichtungsverfahren wird die Lösung gleichmäßig auf das Substrat aufgetragen, beispielsweise durch Schleuderbeschichten, Tauchbeschichten, Messerbeschichten, Fallstrombeschichten, Pinseln, Aufsprühen, insbesondere elektrostatisches Aufsprühen und Umkehrwalzenbeschichtung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, biegsamen Träger aufzutragen und dann das Endsubstrat durch Schichtübertragen durch Laminierung zu beschichten, beispielsweise für eine Kupfer-kaschierte Leiterplatte.

Die aufgetragene Menge (Schichtdicke) und die Beschaffenheit des Substrats (Schichtträger) sind Funktionen der gewünschten Anwendung. Der Bereich der Schichtdicken umfaßt im allgemeinen Werte von etwa $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis mehr als $100\text{ }\mu\text{m}$.

Die strahlungsempfindlichen Massen gemäß der Erfindung finden als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen, Verwendung und können in einem wässrig-alkalischen Medium ohne Aufquellen entwickelt werden. Sie sind als Photoresists für elektronische Anwendungen (Galvanoresists, Ätzresists und Lötresists), für die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, geeignet und können für chemisches Fräsen [chemical milling] oder als Mikroresists bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen verwendet werden. Es gibt einen entsprechend breiten Bereich der Variation bei den möglichen Schichtträgern und den Verfahrensbedingungen für die beschichteten Substrate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden auch Anwendung bei der Herstellung von Ein- oder Mehrschichtstoffen für Bildaufzeichnung oder Bildreproduktion (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Außerdem sind die Materialien für Farbabzugprüfsysteme geeignet. Bei dieser Technologie können Formulierungen, die Mikrokapseln enthal-

ten, aufgetragen werden und für die Bilderzeugung kann Strahlungshärtung, gefolgt von Wärmebehandlung, verwendet werden. Solche Systeme und Technologien und deren Anwendungen sind beispielsweise in US-A-5 376 459 offenbart.

Beispiele der Schichtträger für photographische Informationsaufzeichnung sind Filme, hergestellt aus Polyester, Celluloseacetat oder Kunststoff-überzogenen Papieren; für Offsetdruckplatten, insbesondere behandeltes Aluminium; zur Herstellung von Leiterplatten, Kupfer-kaschierte Lamine und zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen, Siliciumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckplatten liegen im allgemeinen bei etwa 0,5 μm bis 10 μm , wobei sie bei Leiterplatten 1,0 μm bis etwa 100 μm betragen.

Nach Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel im allgemeinen durch Trocknen unter Hinterlassen einer Photoresistschicht auf dem Substrat entfernt.

Der Begriff "bildmäßige Belichtung" betrifft sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Lichtbild, Belichtung mit einem Laserstrahl, der computergesteuert bewegt wird, beispielsweise über die Oberfläche des beschichteten Substrats, wodurch ein Bild erzeugt wird als auch Bestrahlung mit Computer-gesteuerten Elektronenstrahlen.

Nach bildmäßiger Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, eine kurze Wärmebehandlung auszuführen, bei der die belichteten Teile thermisch gehärtet werden. Die angewendeten Temperaturen betragen im allgemeinen 50-150°C und vorzugsweise 80-130°C; die Dauer der Wärmebehandlung liegt im allgemeinen zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Die photohärtbare Masse kann auch in einem Verfahren zur Herstellung von Druckplatten oder Photoresists, wie beispielsweise in DE-A-40 13 358 beschrieben, verwendet werden. Bei diesem Verfahren wird die Masse vorher belichtet, gleichzeitig mit oder nach bildmäßiger Bestrahlung belichtet, wobei die Belichtung für einen kurzen Zeitraum mit sichtbarem Licht

bei einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske ausgeführt wird.

Nach der Belichtung und der optischen Wärmebehandlung werden die nichtbelichteten Bereiche des Photoresists unter Verwendung eines Entwicklers in an sich bekannter Weise entfernt.

Wie bereits angeführt, können die erfindungsgemäßen Massen durch wässrig-alkalische Medien entwickelt werden. Geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilicaten, Phosphaten, Hydroxiden und Carbonaten. Relativ geringe Mengen an Netzmittel und/oder organischen Lösungsmitteln können ebenfalls, falls erwünscht, in diese Lösungen gegeben werden. Beispiele für typische organische Lösungsmittel, die in geringen Mengen zu den Entwicklungsflüssigkeiten gegeben werden können, sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton und Gemische derartiger Lösungsmittel.

Photohärtung ist für Druckfarben von besonderer Bedeutung, da die Trockenzeit für das Bindemittel ein ausschlaggebender Faktor für die Arbeitsproduktivität bei graphischen Produkten ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden sein sollte. UV-härtbare Druckfarben sind insbesondere für Siebdruck von Bedeutung.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Druckfarbe, umfassend eine wie vorstehend beschriebene Masse und ein Pigment oder einen Farbstoff und gegebenenfalls einen Sensibilisator, vorzugsweise ein Thioxanthon oder ein Derivat davon.

Die erfindungsgemäßen Druckfarben enthalten ein Pigment oder einen Farbstoff. Geeignete Pigmente oder Farbstoffe sind dem Fachmann bekannt. Das Pigment ist beispielsweise ein anorganisches Pigment, z.B. Titandioxid (Rutil oder Anatas), Eisengelb, Eisenrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickel-Titan-gelb, Ultramarinblau, Cobaltblau, Cadmiumgelb, Cadmiumrot oder Zinkweiß. Oder das Pigment ist beispielsweise ein organisches Pigment, beispielsweise ein Monoazo- oder Bisazopigment oder ein Metallkomplex davon, ein Phthalocyaninpigment oder ein

polycyclisches Pigment, beispielsweise ein Perylen-, Thioindigo-, Flavanthron-, Chinacridon-, Tetrachlorisindolinon- oder Triphenylmethanpigment. Oder das Pigment ist Ruß oder ein Metallpulver, beispielsweise Aluminium- oder Kupferpulver oder ein anderes Pigment, das in der Drucktechnologie als geeignet bekannt ist. Das verwendete Pigment kann auch ein Gemisch von einem oder mehreren Pigmenten sein, wie es zum Erreichen spezieller Farbschattierungen üblich ist. Das Pigment oder Pigmentgemisch wird in einer Menge vorliegen, die für die Druckfarbentechnologie üblich ist, beispielsweise eine Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung; vorzugsweise liegen in einer Druckfarbe 10-30 Gew.-% Pigment vor. Geeignete Farbstoffe gehören beispielsweise zu einer breiten Vielzahl von Klassen, beispielsweise Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. In den verwendeten Konzentrationen sind diese Farbstoffe in den betreffenden Bindemitteln löslich. Die üblichen Konzentrationen sind beispielsweise 0,1 bis 20%, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Wie bereits angeführt, sind die erfindungsgemäßen Gemische zur Herstellung von Druckplatten ebenfalls sehr geeignet, wenn beispielsweise Gemische von löslichen, linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien- oder Styrol/Isopren-Kautschuk, Polyacrylate oder Polymethylmethacrylate, die Carboxylgruppen enthalten, Polyvinylalkohole oder Urethanacrylate mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamiden, Methacrylamiden, Acrylaten oder Methacrylaten und ein Photostarter, verwendet werden. Filme und Platten, die aus diesen Systemen hergestellt werden (naß oder trocken) werden durch das Negativ (oder Positiv) des Druckoriginals belichtet und die ungehärteten Teile werden anschließend unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels ausgewaschen.

Ein weiterer Anwendungsbereich für die Photohärtung ist die Beschichtung von Metallen, beispielsweise bei der Beschichtung von Metallblechen und -röhren, Dosen oder Flaschenverschlüssen und die Photohärtung von Kunststoffbe-

schichtungen, beispielsweise Wand- oder Bodenbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele der Photohärtung von Papierbeschichtungen sind farblose Beschichtungen von Etiketten, Plattenhüllen oder Buchdeckeln.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Härtung von Formgegenständen, die aus Verbundmassen hergestellt werden, ist ebenfalls von Interesse. Die Verbundmasse wird aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, beispielsweise Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern hergestellt [vergleiche K.-P. Mieck und T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], das mit der photohärtbaren Formulierung imprägniert wird. Formgegenstände, die aus Verbundmassen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden, sind mechanisch sehr stabil und beständig. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch als photohärtende Mittel bei Form-, Imprägnier- und Beschichtungsmassen, wie beispielsweise in EP-A-7 086 beschrieben, verwendet werden. Beispiele solcher Massen sind feine Beschichtungsharze, an die stärkere Anforderungen hinsichtlich ihrer Härtungsaktivität und Vergilbungsbeständigkeit gestellt werden, oder faserverstärkte Formlinge, wie ebene oder längs- oder quergewellte lichtdiffuse Platten. Verfahren zur Herstellung solcher Formlinge, beispielsweise Hand-lay-up, Spray-lay-up, zentrifugales oder Filamentwickelverfahren, sind beispielsweise bei P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1967, beschrieben. Beispiele für Gegenstände zur Verwendung, die durch dieses Verfahren hergestellt werden können, sind Bootskörper, Spanplatten oder Sperrholzplatten, die auf beiden Seiten mit Glasfaser-verstärkten Kunststoffen beschichtet sind, Rohre, Behälter und dergleichen. Ein weiteres Beispiel für Form-, Imprägnier- und Beschichtungsmassen sind UP-Harz-Feinbeschichtungen für Formlinge, die Glasfasern enthalten (GRP), beispielsweise Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können ebenfalls auf der Basis von Harnstoff- oder Melaminharzen sein. Die Feinbeschichtung wird auf einem Träger (beispielsweise einer Folie) vor der Herstellung

des Laminats erzeugt. Die erfindungsgemäßen, photohärtbaren Massen können auch für Gießharze oder zum Einkapseln von Gegenständen, wie elektronische Komponenten und dergleichen, verwendet werden. Zum Härten wendet man Mitteldruck-Quecksilberlampen an, die bei UV-Härten üblich sind. Jedoch sind auch weniger intensive Lampen von besonderem Interesse, beispielsweise jene vom Typ TL40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa jener von Sonnenlicht. Direktes Sonnenlicht kann ebenfalls zum Härten verwendet werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Verbundmasse von der Lichtquelle in einem teilgehärteten, plastischen Zustand entnommen werden und dann verformt werden kann. Das Härten wird anschließend beendet.

Die Massen und Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Lichtleitern und optischen Schaltern verwendet werden, wobei der Vorteil der Entwicklung einer Differenz in dem Brechungsindex zwischen bestrahlten und nichtbestrahlten Flächen hergenommen wird.

Ebenfalls von Bedeutung ist die Verwendung von photohärtbaren Massen für Bilderzeugungsverfahren und für die optische Herstellung von Informationsträgern. Bei diesen Anwendungen wird die auf den Träger aufgetragene Beschichtung (naß oder trocken), wie vorstehend bereits beschrieben, mit UV- oder sichtbarem Licht durch eine Photomaske bestrahlt und die nichtbelichteten Flächen der Beschichtung werden durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (= Entwickler) entfernt. Die photohärtbare Schicht kann auch durch Elektroabscheidung auf Metall aufgetragen werden. Die belichteten Flächen sind vernetzte/polymere Flächen und somit unlöslich und bleiben auf dem Träger. Wenn geeignete Färbung ausgeführt wird, werden sichtbare Bilder erzeugt. Wenn der Träger eine metallisierte Schicht ist, kann das Metall aus den nichtbelichteten Flächen durch Ätzen nach Belichtung und Entwicklung entfernt werden und kann in der Dicke durch Elektroplattieren verstärkt werden. Auf diese Weise können eine gedruckte elektronische Schaltung und ein Photoresist erzeugt werden.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Massen liegt im allgemeinen im Bereich des UV-Bereiches (etwa 200

nm) bis etwa 600 nm und überspannt daher einen sehr breiten Bereich. Geeignete Bestrahlung umfaßt beispielsweise Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Quellen. Daher kann eine Vielzahl von verschiedenen Arten von Lichtquellen verwendet werden. Sowohl Punktquellen als auch flache Strahler (Lampenteppiche) sind geeignet. Beispiele sind: Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Mitteldruck-, Hochdruck- und Niederdruck-Quecksilberlampen, dotiert mit Metallhalogeniden, falls erwünscht (Metallhalogenlampen), Mikrowellen-stimulierte Metaldampflampen, Exzimerlampen, superaktinische Fluoreszenzröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, elektronische Blitzlichter oder Photoflutlichtlampen. Auch andere Strahlungsarten, beispielsweise Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, hergestellt mittels Synchrotron, oder Laserplasma, sind geeignet. Der Abstand zwischen der Lampe und dem erfindungsgemäßen Substrat, das zu belichten ist, kann von der Anwendung und von der Art und/oder der Leistung der Lampe, beispielsweise von 2 cm bis 150 cm, abhängen. Von besonderer Eignung sind Laserlichtquellen, beispielsweise Exzimerlaser, wie Krypton-F-Laser, zur Belichtung bei 248 nm. Laser im sichtbaren Licht können ebenfalls verwendet werden. In diesem Fall ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft. Durch dieses Verfahren ist es möglich, gedruckte Schaltungen in der elektronischen Industrie, Offsetflachdruckplatten oder Reliefdruckplatten und photographische Bildaufzeichnungsmaterialien herzustellen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von Verbindungen der Formel I, II, III und IV für die Härtung von Formgegenständen, die aus Verbundwerkstoffen hergestellt werden und betrifft ein Verfahren zur Härtung von Formgegenständen, die aus Verbundwerkstoffen unter Verwendung der vorstehend genannten Verbindungen der Formel I, II, III oder IV hergestellt wurden.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Masse zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, zur Herstellung von durchsichtigen und pigmentierten, wässrigen Dispersionen, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten,

Klebstoffen, Dentalfüllmassen, Lichtleitern, optischen Schaltern, Farbprüfabzugssystemen, Beschichtungen für Glasfaserkabel, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Verbundwerkstoffen, für photographische Reproduktionen, für die Herstellung von Masken für Siebdruck, für Photoresists für gedruckte elektronische Schaltkreise, zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Komponenten, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Stereolithographie oder Massehärtung und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, umfassend Zugabe mindestens einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV, zu den Verbindungen und Bestrahlen der erhaltenen Masse mit einem Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 600 nm.

Gemäß der Erfindung wird dieses Verfahren auch zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, insbesondere für weiße Anstrichstoffe für Holzbeschichtungen und Metallbeschichtungen oder durchsichtige Beschichtungsmaterialien zur Herstellung von Beschichtungsmaterialien als bei Tageslicht härtbare Beschichtungen für Gebäude und Fahrbahnmarkierungen, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, zur Herstellung von Druckplatten, zur Herstellung von Masken für Siebdruck, zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltkreise, zur Herstellung von Klebstoffen, zur Herstellung von Beschichtungen für optische Fasern, zur Herstellung von Beschichtungen und Einkapselungen von elektronischen Komponenten und in dem Verfahren zur Massehärtung oder Stereolithographie verwendet.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein beschichtetes Material, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie vorstehend beschriebenen, gehärteten Masse beschichtet ist und ein Verfahren zur photographischen Herstellung eines Reliefbildes, bei dem ein beschichtetes Substrat bildmäßig belichtet wird und dann die nichtbelichteten Flächen mit einem

Lösungsmittel entfernt werden oder ein beschichtetes Substrat mit einem beweglichen Laserstrahl (ohne Maske) belichtet wird und dann die unbelichteten Flächen mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

Die erfindungsgemäßen Massen können sehr leicht in den zu polymerisierenden Gemischen gelöst werden und sind nur sehr wenig flüchtig. Sie zeigen eine gute Empfindlichkeit, insbesondere als Starter in Lötresists und ein zufriedenstellender Gelwert wird bei Massen erreicht, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gehärtet wurden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern zusätzlich die Erfindung. Wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen sind Teil- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen.

Wenn die Bezeichnung Alkylreste mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen ohne spezifische Isomere angegeben ist, sind diese Reste in jedem Fall die n-Isomere.

Beispiel 1: 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

1a (4-Fluorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxyoxiran

100,32 g (0,41 Mol) 2-Brom-1-(4-fluorphenyl)-2-methylpropan-1-on, hergestellt durch Bromieren von 1-(4-Fluorphenyl)-2-methylpropan-1-on (wie in EP-A-3 002 beschrieben), werden in 80 ml trockenem Methanol gelöst und 24,3 g (0,45 Mol) Natriummethoxid in einem Lösungsmittelgemisch von 60 ml trockenem Methanol und 120 ml Chlorbenzol werden tropfenweise bei 20°C zugegeben. Das Methanol wird dann abdestilliert und die Chlorbenzollösung wird aufkonzentriert. Das flüssige Rohprodukt (90,8 g) wird durch Destillation bei 60°C und 0,2 mmHg weiter gereinigt.

1b 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

69,3 g (0,35 Mol) (4-Fluorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxyoxiran und 200 ml trockenes Morpholin werden vermischt und auf Rückflußtemperatur (etwa 130°C) erhitzt. Nach 26 Stunden wird das nichtumgesetzte überschüssige Morpholin ab-

52 30

destilliert. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und nacheinander mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Toluollösung wird mit MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand, 88,1 g, kristallisiert aus Ethanol mit einem Schmelzpunkt von 63-66°C.

1c 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

52,8 g (0,488 Mol) 1,3-Propandithiol werden in 100 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, 22,0 g Kaliumcarbonat werden zugegeben und die Lösung auf etwa 40°C erhitzt. 20,0 g (0,08 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 50 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise innerhalb 14 Stunden zugegeben. Die erhaltene Suspension wird für weitere 5 Stunden gerührt, anschließend wird der Feststoff abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Aus dem Filtrat werden das überschüssige 1,3-Propandithiol und Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester gelöst und die erhaltene Lösung mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt weist einen Schmelzpunkt von 67-68°C auf. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,31 (s, 6H), 1,39 (t, 1H), 2,00 (m, 2H), 2,57 (t, 4H), 2,70 (q, 2H), 3,13 (t, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,28 (d, 2H), 8,50 (d, 2H).

Beispiel 2: 1-[4-(Mercaptoethylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

22,5 g (0,24 Mol) 1,2-Ethandithiol werden in 70 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, 10,0 g Kaliumcarbonat werden zugegeben und die Lösung auf etwa 40°C erhitzt. 10,1 g (0,04 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on (hergestellt wie in Beispiel 1b beschrieben) in 30 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird 5 Stunden gerührt, danach wird der Feststoff abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Aus dem Filtrat werden überschüssiges 1,2-Ethandithiol und Toluol abdestil-

liert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt. Das erhaltene Produkt weist einen Schmelzpunkt von 92-93°C auf. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,31 (s, 6H), 1,75 (t, 1H), 2,57 (t, 4H), 2,80 (q, 2H), 3,21 (t, 2H), 3,70 (t, 4H), 7,29 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

Beispiel 3: 1-[4-(4-Mercaptophenylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

20,0 g (0,14 Mol) 1,3-Benzoldithiol werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, 14,0 g Kaliumcarbonat werden zugegeben und die erhaltene Lösung wird auf etwa 45°C erhitzt. 7,2 g (0,029 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on (hergestellt wie in Beispiel 1b beschrieben) in 40 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird 17 Stunden gerührt, dann wird der Feststoff abfiltriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Aus dem Filtrat werden das Lösungsmittel und das überschüssige 1,3-Benzoldithiol abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,30 (s, 6H), 2,56 (t, 4H), 3,52 (s, 1H), 3,68 (t, 4H), 7,19 (d, 2H), 7,26 (s, 3H), 7,40 (s, 1H), 8,47 (d, 2H).

Beispiel 4 1-[4-(2,3-Dihydroxy-4-mercaptopbutylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

1,0 g (4,0 mMol) 1-[4-(4-Mercaptophenylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 1,37 g (8,9 mMol) 1,4-Dimercapto-2,3-butandiol werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, 1,10 g (8,0 mMol) Kaliumcarbonat werden zugegeben und das Gemisch 17 Stunden gerührt. Die erhaltene Suspension wird in Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden

mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ethanol-Methylenchlorid (5:95) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,31 (s, 6H), 1,55 (t, 1H), 2,57 (m, 4H), 2,75 (m, 1H), 3,24 (m, 5H), 3,70 (m, 5H), 4,18 (s, 1H), 7,53 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

Beispiel 5 1-[3-(Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

5a 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzylpropan-1-on

11,2 g Natriumhydrid (66%) werden mit Hexan zur Entfernung des Öls gewaschen und zu 200 ml trockenem Dimethylacetamid gegeben. 50,0 g (0,256 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-propan-1-on (hergestellt durch das in US-A-5 534 629 beschriebene Verfahren) werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und tropfenweise zu der vorstehend beschriebenen Lösung gegeben. Schrittweise werden 48,2 g (0,282 Mol) Benzylbromid langsam tropfenweise unter Rühren zugegeben und auf 105°C erwärmt. Wenn das Gemisch bei dieser Temperatur 12 Stunden gerührt wurde, wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:20) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,17 (s, 3H), 2,33 (s, 6H), 2,96 (d, 1H), 3,39 (d, 1H), 6,87 (m, 2H), 7,03-7,13 (m, 5H), 8,55 (m, 2H).

5b 1-[3-(Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

22,8 g (0,21 Mol) 1,3-Propandithiol werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, 4,8 g Kaliumcarbonat werden zugegeben und das Gemisch wird auf etwa 50°C erhitzt.

10,0 g 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on in 50 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird 12 Stunden bei 50°C gerührt, der Feststoff wird abfiltriert. Das überschüssige 1,3-Propanedithiol und Dimethylacetamid werden abdestilliert. Zu dem Rückstand wird Toluol gegeben und der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert. Nachdem das Toluol abdestilliert ist, wird der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,16 (s,3H), 1,40 (t,1H), 2,02 (m,2H), 2,34 (s,6H), 2,71 (q,2H), 2,96 (d,1H), 3,14 (t,2H), 3,68 (d,1H), 6,88 (m,2H), 7,12 (m,3H), 7,29 (d,2H), 8,44 (d,2H).

Beispiel 6 1-[4-(3-(Mercaptopropylthio)phenyl)]-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on

6a 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on

11,2 g Natriumhydrid (66%) werden mit Hexan zur Entfernung des Öls gewaschen und zu 200 ml trockenem Dimethylacetamid gegeben. 50,0 g (0,256 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-propan-1-on (hergestellt durch das in US-A-5 534 629 beschriebene Verfahren) werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und tropfenweise zu der vorstehend beschriebenen Lösung gegeben. Schrittweise werden 34,1 g (0,282 Mol) Allylbromid langsam tropfenweise unter Rühren zugegeben und auf 105°C erwärmt. Wenn das Gemisch bei dieser Temperatur 12 Stunden gerührt wurde, wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,19 (s,3H), 2,28 (sw,6H), 2,42 (m,1H), 2,70 (m,1H), 4,79-4,93 (m,2H), 5,51 (m,1H), 7,05 (m,2H), 8,53 (d,2H).

6b 1-[4-(3-(Mercaptopropylthio)phenyl)]-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on

25,0 g (0,23 Mol) 1,3-Propandithiol werden in 80 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und 6,0 g Kaliumcarbonat werden zugegeben. 10,0 g 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on in 20 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird 12 Stunden bei 50°C gerührt, der Feststoff wird abfiltriert. Das überschüssige 1,3-Propandithiol und Dimethylacetamid werden abdestilliert. Zu dem Rückstand wird Toluol gegeben und der Niederschlag wird abfiltriert. Nachdem Toluol abdestilliert ist, wird der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:10) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in CDCl_3 , bestätigt. Die Signale (δ in ppm) sind 1,18 (s, 3H), 1,39 (t, 1H), 2,00 (m, 2H), 2,27 (s, 5H), 2,42 (m, 1H), 2,66-2,72 (m, 3H), 3,12 (t, 2H), 4,83-4,93 (m, 2H), 5,52 (m, 1H), 7,26 (d, 2H), 8,38 (d, 2H).

Beispiel 7 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on

32,5 g (0,3 Mol) 1,3-Propandithiol werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und die Lösung wird zusammen mit 13,8 g (0,1 Mol) Kaliumcarbonat auf etwa 50°C erwärmt. 15,0 g (0,05 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on in 30 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird über Nacht (etwa 12 Stunden) bei 50°C gerührt, dann wird der Feststoff abfiltriert. Das überschüssige 1,3-Propandithiol und Dimethylacetamid werden abdestilliert. Zu dem Rückstand wird Toluol gegeben, anschließend wird der Rückstand abfiltriert. Nach Abdestillieren des Toluols wird der Niederschlag mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:7) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,68 (t, 3H), 1,39 (t, 1H), 1,79-1,88 (m, 1H), 1,97-2,11 (m, 3H), 2,36 (s, 6H), 2,69 (q, 2H), 3,12 (t, 2H), 3,19 (s, 2H), 7,15-7,27 (m, 7H), 8,28 (d, 2H).

Beispiel 8: 1-[4-(3-Mercaptopropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

8a 1-[4-(3-Hydroxypropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

10,0 g (0,035 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on und 18,4 g (0,25 Mol) 3-Amino-1-propanol werden in 20 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und die Lösung zusammen mit 9,7 g (0,07 Mol) Kaliumcarbonat auf 150°C erhitzt und über Nacht (etwa 12 Stunden) gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie in 300 ml Wasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:1) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,14 (s, 3H), 1,50 (br, 1H), 1,93 (m, 2H), 2,33 (s, 6H), 2,96 (d, 1H), 3,37 (m, 2H), 3,42 (d, 1H), 3,85 (m, 2H), 4,45 (br, 1H), 6,56 (d, 2H), 6,89-6,91 (m, 2H), 7,10-7,12 (m, 3H), 8,45 (d, 2H).

8b 1-[4-(3-Jodpropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

6,7 g (0,02 Mol) 1-[4-(3-Hydroxypropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on, 3,35 g (0,05 Mol) Imidazol und 12,9 g (0,05 Mol) Triphenylphosphin werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der Lösung werden 10 g (0,039 Mol) Jod gegeben und bei Raumtemperatur (etwa 20°C) 1 Stunde gerührt. 100 ml Methylenchlorid werden zu dem Reaktionsgemisch gegeben und mit wässriger Natriumsulfitlösung und Wasser ge-

waschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:3) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,14 (s,3H), 2,14 (m,2H), 2,33 (s,6H), 2,96 (d,1H), 3,29 (t,2H), 3,35-3,40 (m,2H), 3,42 (d,1H), 4,21 (br,1H), 6,56 (d,2H), 6,89-6,91 (m,2H), 7,10-7,12 (m,3H), 8,46 (d,2H).

8c 1-[4-(3-Mercaptopropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

6,6 g (0,015 Mol) 1-[4-(3-Jodpropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on werden in 50 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung werden 2,42 g Kaliumthioacetat gegeben und auf 50°C erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch bei 50°C für 2 Stunden gerührt wurde, wird es in 100 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Essigsäureethylesters wird der Rückstand in 70 ml Ethanol gelöst und die Lösung zur Sauerstoffentfernung 30 Minuten mit Stickstoff durchblasen. Zu der Lösung werden 7 ml 2N Natriumhydroxidlösung gegeben und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2N Salzsäurelösung neutralisiert wurde, wird die erhaltene Lösung in 100 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem der Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:2) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,14 (s,3H), 1,43 (t,1H), 1,97 (m,2H), 2,33 (s,6H), 2,68 (q,2H), 2,96 (d,1H), 3,34-3,39 (m,2H), 3,42 (d,1H), 4,18 (br,1H), 6,57 (d,2H), 6,89-6,92 (m,2H), 7,10-7,12 (m,3H), 8,46 (d,2H).

Beispiel 9: 1-[4-(3-Mercaptopropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on

9a 1-[4-(3-Hydroxypropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on

15,0 g (0,050 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on und 26,3 g (0,35 Mol) 3-Amino-1-propanol werden in 30 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und die Lösung wird zusammen mit 13,8 g (0,1 Mol) Kaliumcarbonat auf 150°C erhitzt und über Nacht (etwa 12 Stunden) gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie in 300 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Essigsäureethylesters wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:1) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,68 (t,3H), 1,52 (br,1H), 1,82-1,94 (m,3H), 2,00-2,07 (m,1H), 2,35 (s,6H), 3,17 (d,1H), 3,20 (d,1H), 3,32-3,37 (m,2H), 3,81-3,85 (m,2H), 4,42 (br,1H), 6,52 (d,2H), 7,14-7,28 (m,5H), 8,32 (d,2H).

9b 1-[4-(3-Jodpropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on

14,5 g (0,041 Mol) 1-[4-(3-Hydroxypropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on, 6,96 g (0,1 Mol) Imidazol und 26,8 g (0,1 Mol) Triphenylphosphin werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der Lösung werden 20,8 g (0,082 Mol) Jod gegeben und bei Raumtemperatur (etwa 20°C) 20 Minuten gerührt. 200 ml Methylenchlorid werden zu dem Reaktionsgemisch gegeben und mit wässriger Natriumsulfitlösung und

Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:4) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,68 (t, 3H), 1,82-1,88 (m, 1H), 2,02-2,35 (m, 3H), 2,35 (s, 6H), 3,17 (d, 1H), 3,20 (d, 1H), 3,27 (t, 2H), 3,34-3,37 (m, 2H), 4,17 (br, 1H), 6,53 (d, 2H), 7,15-7,28 (m, 5H), 8,32 (d, 2H).

9c 1-[4-(3-Mercaptopropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on

6,4 g (0,014 Mol) 1-[4-(3-Jodpropylamino)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-butan-1-on werden in 50 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung werden 2,28 g Kaliumthioacetat gegeben und auf 50°C erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch bei 50°C 15 Minuten gerührt wurde, wird es in 150 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Essigsäureethylesters wird der Rückstand in 50 ml Ethanol gelöst und die Lösung zur Sauerstoffentfernung 30 Minuten mit Stickstoff durchblasen. Zu der Lösung werden 7 ml 2N Natriumhydroxidlösung gegeben und 15 Minuten bei 0°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2%iger Salzsäurelösung neutralisiert wurde, wird die erhaltene Lösung in 100 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem der Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:3) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,68 (t,3H), 1,41 (t,1H), 1,83-2,08 (m,4H), 2,35 (s,6H), 2,66 (q,2H), 3,17 (d,1H), 3,20 (d,1H), 3,34 (br,2H), 4,15 (br,1H), 6,52 (d,2H), 7,14-7,28 (m,5H), 8,32 (d,2H).

Beispiel 10: 1-[4-(6-Mercaptohexylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

10,0 g (0,066 Mol) 1,6-Hexandithiol werden zu einer Suspension von 3,6 g (0,026 Mol) Kaliumcarbonat in 15 ml Dimethylacetamid gegeben. Die Suspension wird auf 85°C erhitzt und eine Lösung von 3,6 g (0,013 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 20 ml Dimethylacetamid wird tropfenweise innerhalb 20 Minuten zugegeben. Nach Rühren für 18 Stunden wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Essigsäureethylester (60 ml) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum (85°C/5 mmHg) aufkonzentriert. Das erhaltene Öl wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 85:15) zu einem schwachgelben Öl, das nach Stehen als farbloser Feststoff kristallisiert, gereinigt. Fp. 61-64°C.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s,6H), 1,35 (t,SH), 1,4-1,8 (m,8H), 2,53 (q,2H), 2,57 (t,4H), 3,00 (t,2H), 3,69 (t,4H), 7,24 (d,2H), 8,50 (d,2H).

Beispiel 11: 1-(4-{2-[2-(2-Mercaptoethoxy)-ethoxy]-ethylthio}-phenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

10,0 ml (0,06 Mol) Dimercaptoethylethylenglycol werden zu einer Suspension von 3,3 g (0,024 Mol) Kaliumcarbonat in 20 ml Dimethylacetamid gegeben. Die Suspension wird auf 85°C erhitzt und eine Lösung von 3,2 g (0,012 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 10 ml Dimethylacetamid wird tropfenweise innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nach Rühren für 18 Stunden wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Essigsäureethylester (100 ml) verdünnt, mit Wasser (3 x 50 ml) zur Entfernung des Carbonats und Dimethyl-

acetamids extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum aufkonzentriert. Das erhaltene gelbe Öl wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 85:15) gereinigt, unter Gewinnung eines schwachgelben Öls.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,60 (t, SH), 2,57 (t, 4H), 2,69 (q, 2H), 3,22 (t, 2H), 3,61-3,65 (m, 6H), 3,69 (t, 4H), 3,75 (t, 2H), 7,29 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

Beispiel 12: 1-{4-[2-(2-Mercaptoethylthio)-ethylthio]-phenyl}-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

25,7 g (0,15 Mol) 2-Mercaptoethylsulfid (Reinheit 90%) werden zu einer Suspension von 8,3 g (0,06 Mol) Kaliumcarbonat in 50 ml Dimethylacetamid gegeben. Eine Lösung von 8,0 g (0,03 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 25 ml Dimethylacetamid wird innerhalb 60 Minuten bei 85°C tropfenweise zugegeben. Nach Rühren für 5 Stunden wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Essigsäureethylester (100 ml) verdünnt, mit Wasser (3 x 100 ml) zur Entfernung des Carbonats und Dimethylacetamids extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum aufkonzentriert. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit (Geruch) wird durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester 85:15) gereinigt, unter Gewinnung eines schwachgelben Öls.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,750 (t, SH), 2,57 (t, 4H), 2,71-2,85 (m, 6H), 3,20 (t, 2H), 3,70 (t, 4H), 7,31 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

Beispiel 13: 1-[4-(10-Mercaptodecanylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

51,7 g (0,25 Mol) 1,10-Decandithiol werden zu einer Suspension von 13,9 g (0,10 Mol) Kaliumcarbonat in 50 ml Dimethylacetamid gegeben. Die Suspension wird auf 85°C erhitzt und eine Lösung von 13,4 g (0,05 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 25 ml Dimethylacetamid

wird tropfenweise über 5 Stunden zugegeben. Nach Rühren für 18 Stunden wird der Feststoff abfiltriert, das Filtrat in 30 ml 2N HCl-Lösung gegossen. Der gebildete weiße Niederschlag wird durch Filtration gesammelt und anschließend in Methylenchlorid gelöst und mit 30 ml 2N NaOH-Lösung neutralisiert. Nachdem das Methylenchlorid abdestilliert ist, werden die restlichen Kristalle durch Umkristallisation aus Chloroform-Ethanol (20:80) weiter gereinigt. Das erhaltene Produkt weist einen Schmelzpunkt von 87-90°C auf.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,28-1,39 (m, 9H), 1,45 (m, 2H), 1,31 (s, 6H), 1,64 (q, 4H), 1,69 (m, 2H), 2,52 (q, 2H), 2,56 (m, 4H), 2,99 (m, 2H), 3,71 (m, 4H), 7,26 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

Beispiel 14: 1-[4-(4-Mercaptobutylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

40 g (0,15 Mol) 1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 109 g (0,89 Mol) 1,4-Butandithiol werden in 300 ml Dimethylacetamid gelöst und die Lösung bei rund 100°C zusammen mit 41 g Kaliumcarbonat für 5 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt. Schmelzpunkt von 98°C.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,36 (t, 1H), 1,76-1,90 (m, 4H), 2,53-2,62 (m, 6H), 2,98-3,04 (m, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,25 (d, 2H), 8,50 (d, 2H).

Beispiel 15: 1-[4-(4-Mercaptomethylbenzylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

1,51 g (6,0 mMol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 1,0 g (6,0 mMol) 1,4-Bis(mercap-

tobenzol) werden in 12 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und 12 mMol Natriumhydrid werden zugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,30 (s,6H), 1,76 (t,1H), 2,56 (t,4H), 3,68 (t,4H), 3,73 (d,2H), 4,20 (s,2H), 7,20-7,38 (m,6H), 8,46 (d,2H).

Beispiel 16: 1-[4-(Bis-mercaptopomethyltrimethylbenzylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

0,67 g (2,7 mMol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 3,44 g (13,3 mMol) 1,3,5-Tris(mercaptopomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol werden in 70 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und 5,4 mMol Natriumhydrid werden zugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,33 (s,6H), 1,60 (t,2H), 2,49 (s,9H), 2,59 (t,4H), 3,71 (t,4H), 3,80 (d,4H), 4,27 (s,2H), 7,34 (d,2H), 8,54 (d,2H).

Beispiel 17: 1-[4-(3-Mercapto-2-mercaptopomethyl-2-methyl-propylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

3,6 g (14,3 mMol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 12 g (71,3 mMol) 1,1,1-Trismercaptopomethylethan werden in 70 ml trockenem Dimethylformamid

gelöst und 28,6 mMol Natriumhydrid werden zugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,12 (s,3H), 1,30 (t,2H), 1,31 (s,6H), 2,57 (t,4H), 2,62-2,72 (m,4H), 3,14 (s,2H), 3,69 (t,4H), 7,33 (d,2H), 8,49 (d,2H).

Beispiel 18: [4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-essigsäure-2,2-bis-mercaptoacetoxymethylbutylester

1,26 g (5,0 mMol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 7,0 ml (25,0 mMol) Trimethylolpropan-tris(2-mercaptoacetat) werden in 25 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und 10,0 mMol Natriumhydrid werden zugegeben. Die Lösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid-Methanol (100:1) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,93 (t,3H), 1,31 (s,6H), 1,44 (q,2H), 1,95-2,13 (m,2H), 2,57 (t,4H), 3,25-3,32 (m,6H), 3,70 (t,4H), 4,10-4,15 (m,6H), 7,33 (d,2H), 8,51 (d,2H).

Beispiel 19: 3-Mercaptopropionsäure-2-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-ethylester

5,9 g (19,1 mMol) 1-[4-(2-Hydroxyethylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on, 4,2 ml (38,2 mMol) Ethylthioglycolat und 4,4 g (22,9 mMol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden vermischt und 24 Stunden bei 100°C gerührt.

Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1N NaOH neutralisiert. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (30:70) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s,6H), 1,99 (t,1H), 2,57 (t,4H), 3,22-3,30 (m,4H), 3,70 (t,4H), 4,36 (t,2H), 7,34 (d,2H), 8,51 (d,2H).

Beispiel 20: Mercaptoessigsäure-2-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-ethylester

70 g (0,266 Mol) 1-[4-(2-Hydroxyethylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on, 39 ml (0,452 Mol) 3-Mercaptopropionsäure und 47 g (0,249 Mol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden vermischt und 4 Stunden bei 140°C gerührt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1N NaOH neutralisiert. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (30:70) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s,6H), 1,65 (t,1H), 2,57 (t,4H), 2,65 (t,2H), 2,76 (dt,2H), 3,26 (t,2H), 3,70 (t,4H), 4,33 (t,2H), 7,33 (d,2H), 8,51 (d,2H).

Beispiel 21: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-mercaptopropoxy)-3-methoxyphenyl]-butan-1-on

21a 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-hydroxypropoxy)-3-methoxyphenyl]-butan-1-on

0,40 Mol Natriumhydrid werden in 500 ml trockenem Dimethylacetamid suspendiert und 72,3 ml (1,0 Mol) 1,3-Propan-

diol werden tropfenweise bei 0°C zugegeben. Danach werden 68,3 g (0,20 Mol) 2-Benzyl-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-dimethylaminobutan-1-on in Dimethylacetamid tropfenweise bei 0°C zugegeben. Nachdem die Lösung 18 Stunden bei 120°C gerührt wurde, wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (40:60) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,69 (t,3H), 1,83-1,92 (m,1H), 2,04-2,16 (m,3H), 2,38 (s,6H), 2,40-2,55 (bs,1H), 3,18-3,23 (m,2H), 3,88 (s,3H), 3,89 (t,2H), 4,27 (t,2H), 6,84 (d,1H), 7,15-7,28 (m,5H), 7,93 (d,1H), 8,20 (dd,1H).

21b 2-Benzyl-1-[4-(3-brompropoxy)-3-methoxyphenyl]-2-dimethylaminobutan-1-on

14,3 g (37,1 mMol) 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-hydroxypropoxy)-3-methoxyphenyl]-butan-1-on werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und 10,7 g (40,8 mMol) Triphenylphosphin und 13,5 g (40,8 mMol) Tetrabromkohlenstoff werden schrittweise bei 0°C zugegeben. Die Lösung wird bei 0°C 0,5 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung zu dem Rohprodukt aufkonzentriert, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt wird.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,69 (t,3H), 1,83-1,92 (m,1H), 2,03-2,13 (m,1H), 2,38 (s,6H), 2,38-2,45 (m,2H), 3,17-3,25 (m,2H), 3,64 (t,2H), 3,88 (s,3H), 4,22 (t,2H), 6,86 (d,1H), 7,15-7,28 (m,5H), 7,93 (d,1H), 8,20 (dd,1H).

21c 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-mercaptopropoxy)-3-methoxyphenyl]-butan-1-on

9,26 g (20,7 mMol) 2-Benzyl-1-[4-(3-brompropoxy)-3-methoxyphenyl]-2-dimethylaminobutan-1-on werden in 100 ml Dimethylacetamid gelöst und 2,60 g (22,8 mMol) Kaliumthioacetat werden zugegeben. Die Lösung wird 1 Stunde bei 50°C gerührt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zu dem Thioacetat aufkonzentriert. Dieses Produkt wird in 100 ml Ethanol gelöst und 11,4 ml 2N NaOH werden tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt. Danach wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,69 (t,3H), 1,45 (t,1H), 1,82-1,92 (m,1H), 2,01-2,10 (m,1H), 2,10-2,19 (m,2H), 2,38 (s,6H), 2,76 (dt,2H), 3,16-3,23 (m,2H), 3,88 (s,3H), 4,20 (t,3H), 6,84 (d,1H), 7,16-7,28 (m,5H), 7,93 (d,1H), 8,20 (dd,1H).

Beispiel 22: 2-(3-Mercaptomethylpiperidin-1-yl)-2-methyl-1-(4-methylthiophenyl)-propan-1-on

22a 2-Brom-1-(4-methylthiophenyl)-2-methylpropan-1-on
149,2 g (0,77 Mol) 2-Methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on, hergestellt durch Acylieren von Thioanisol (wie in EP-A-3 002 beschrieben), werden in 770 ml Methylenchlorid gelöst, 0,2 ml Chlorsulfonsäure und 123,0 g (0,77 Mol) Brom werden langsam tropfenweise unter Kühlen bei Raumtemperatur zu dieser Lösung gegeben. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung aufkonzentriert und anschließend wie nachstehend beschrieben weiter umgesetzt.

22b 3-Dimethyl-2-methoxy-2-(4-methylthiophenyl)oxiran
47,6 g (0,88 Mol) Natriummethoxid werden in 180 ml trockenem Methanol gelöst und 201,4 g (0,74 Mol) 2-Brom-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-methylpropan-1-on, gelöst in einem Gemisch von 180 ml trockenem Methanol und 180 ml Chlorbenzol, werden tropfenweise zu dieser Lösung bei 20°C gegeben. Das Methanol wird danach abdestilliert und die Chlorbenzollösung aufkonzentriert. Das flüssige Rohprodukt wird durch Destillation bei 90°C und 0,15 mmHg weiter gereinigt.

22c 2-(3-Hydroxymethylpiperidin-1-yl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on

25,0 g (0,22 Mol) 3-Hydroxymethylpiperidin, 25,5 g (0,11 Mol) 3-Dimethyl-2-methoxy-2-[4-(methylthio)-phenyl]oxiran und 50 ml p-Xylol werden vermischt und auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach 20 Stunden wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt und öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,01-1,20 (m, 2H), 1,29 (s, 3H), 1,31 (s, 3H), 1,52-1,79 (m, 4H), 2,10 (m, 1H), 2,25 (m, 1H), 2,52 (s, 3H), 2,69 (m, 1H), 2,90 (m, 1H), 3,48 (m, 2H), 7,20 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

22d 2-(3-Mercaptomethylpiperidin-1-yl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on

10,2 g (0,33 Mol) 2-(3-Hydroxymethylpiperidin-1-yl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on und 10,5 g Triphenylphosphin werden in 60 ml Methylenchlorid gelöst. 13,3 g Tetrabromkohlenstoff werden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und tropfenweise zu der vorstehend genannten Lösung bei 5°C gegeben. Nach Rühren für 2 Stunden wird die erhaltene Lösung zu einer Aufschlammung aufkonzentriert. Dieses Material wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (50:50) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten. Das erhaltene Material wird für die nächste Reaktion verwendet.

13,0 g des vorstehend genannten öligen Produkts werden in 80 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und 4,95 g Kaliumthioacetat werden zugegeben. Nach Rühren für 2,5 Stunden bei 50°C wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigte organische Schicht wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird durch einen Verdampfer entfernt und das Rohöl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (10:90) als Elutionsmittel weiter gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten. Das Produkt wird in 40 ml Ethanol gelöst und die Lösung wird zur Sauerstoffentfernung 10 Minuten mit Stickstoff durchblasen. Zu der Lösung werden 10 ml 2N Natriumhydroxidlösung gegeben und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2N Salzsäurelösung neutralisiert wurde, wird die erhaltene Lösung in 10 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Schicht wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (5:95) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,02 (m, 1H), 1,26 (t, 1H), 1,29 (s, 3H), 1,30 (s, 3H), 1,43-1,55 (m, 1H), 1,61-1,66 (m, 2H), 1,87 (m, 1H), 2,06 (m, 1H), 2,23 (m, 1H), 2,40 (t, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,69 (m, 1H), 2,88 (d, 1H), 7,22 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

Beispiel 23: 2-[4-(2-Mercaptoethyl)-piperidin-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on

23a 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-piperidin-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on

9,21 g (71,3 mMol) 4-Hydroxyethylpiperidin, 11,2 g (50,1 mMol) 3-Dimethyl-2-methoxy-2-[4-(methylthio)-phenyl]oxiran und 50 ml p-Xylol werden vermischt und auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach 20 Stunden wird das Lösungsmittel ab-

destilliert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (30:70) als Elutionsmittel gereinigt und öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,16-1,26 (m, 3H), 1,28 (s, 6H), 1,43 (m, 1H), 1,52 (q, 2H), 1,66 (d, 2H), 2,25 (t, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,78 (d, 2H), 3,68 (t, 2H).

23b 2-[4-(2-Mercaptoethyl)-piperidin-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on

9,81 g (30,5 mMol) 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-piperidin-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on und 8,0 g Triphenylphosphin werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst. 10,1 g Tetrabromkohlenstoff werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und tropfenweise zu der vorstehend genannten Lösung bei 5°C gegeben. Nach Rühren für 1 Stunde wird die erhaltene Lösung zu einer Aufschlammung aufkonzentriert, dieses Material wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (10:90) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten. Das erhaltene Material wird für die nächste Reaktion verwendet.

13,0 g des vorstehend genannten öligen Produkts werden in 100 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und 4,56 g Kaliumthioacetat werden zugegeben. Nach Rühren für 2,5 Stunden bei 50°C wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird durch einen Verdampfer entfernt und das Rohöl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (10:90) als Elutionsmittel weiter gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten. Das Produkt wird in 40 ml Ethanol gelöst und die Lösung wird zur Sauerstoffentfernung für 10 Minuten mit Stickstoff durchblasen. Zu der Lösung werden 10 ml 2N Natriumhydroxidlösung gegeben und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2N Salzsäurelösung neutralisiert wurde, wird die erhaltene Lö-

7250

sung in 10 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Schicht wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (5:95) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,16 (m, 2H), 1,28 (s, 6H), 1,31 (t, 1H), 1,42 (m, 1H), 1,56 (q, 2H), 1,63 (d, 2H), 2,24 (t, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,53 (m, 2H), 2,79 (d, 2H), 7,21 (d, 2H), 8,53 (d, 2H).

Beispiel 24: 1-[4-(3-Mercaptopropoxy)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

24a 1-[4-(3-Hydroxypropoxy)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

24,9 g (0,33 Mol) 1,3-Propanol werden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und 6,4 g Natriumhydrid (ca. 60% dispergiert in Öl) werden portionsweise in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Temperatur bei 5°C gehalten wird. 20,0 g (0,08 Mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 50 ml trockenem Dimethylacetamid werden tropfenweise über 8 Stunden zugegeben. Die Suspension wird weitere 17 Stunden gerührt, anschließend wird das erhaltene Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Danach wird Essigsäureethylester abdestilliert, der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (40:60) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,85 (s, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,57 (m, 4H), 3,69 (m, 4H), 3,87 (t, 2H), 4,19 (m, 2H), 6,90 (d, 2H), 8,59 (d, 2H).

24b 1-[4-(3-Jodpropoxy)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

16,2 g (53 mMol) 1-[4-(3-Hydroxypropoxy)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on, 8,97 g (132 mMol) Imidazol und 34,5 g (132 mMol) Triphenylphosphin werden in 150 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der Lösung werden 27,0 g (106 mMol) Jod gegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 100 ml Methylenchlorid werden zu dem Reaktionsgemisch gegeben und mit wässriger Natriumsulfitlösung und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (1:3) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s,6H), 2,30 (m,2H), 2,57 (m,4H), 3,38 (t,2H), 3,69 (m,4H), 4,11 (t,2H), 6,91 (d,2H), 8,60 (d,2H).

24c 1-[4-(3-Mercaptopropoxy)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

12,5 g (29,9 mMol) 1-[4-(4-Jodpropoxy)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on werden in 80 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung werden 4,47 g Kaliumthioacetat gegeben und das Gemisch wird auf 50°C erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch bei 50 Grad 4 Stunden gerührt wurde, wird es zu 100 ml Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter Hinterlassen eines öligen Produkts aufkonzentriert. 3,71 g des erhaltenen Zwischenprodukts werden in 100 ml Ethanol gelöst und die Lösung wird zur Sauerstoffentfernung 30 Minuten mit Stickstoff durchblasen. Zu der Lösung werden 10 ml 2N Natriumhydroxidlösung gegeben und sie wird 30 Minuten bei 0°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2N Salzsäurelösung neutralisiert wurde, wird die Lösung aufkonzentriert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-

74 52

lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,31 (s,6H), 1,39 (t,1H), 2,11 (m,2H), 2,57 (m,4H), 2,57 (m,4H), 2,75 (q,2H), 3,69 (m,4H), 4,15 (m,2H), 6,91 (d,2H), 8,58 (d,2H).

Beispiel 25: 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)-phenyl]-2-(3-mercaptopmethylnpiperidin-1-yl)-2-methyl-propan-1-on

25a 1-(4-Chlorphenyl)-2-(3-hydroxymethylnpiperidin-1-yl)-2-methyl-propan-1-on

24,3 g (0,22 Mol) 3-Hydroxymethylnpiperidin, 23,2 g (0,11 Mol) 3-Dimethyl-2-methoxy-2-[4-chlorphenyl]oxiran und 50 ml p-Xylol werden vermischt und auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach 20 Stunden wird das Gemisch mit Wasser, gesättigter Natriumchloridlösung schrittweise gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohöl durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (30:80) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,03 (m,1H), 1,28 (m,4H), 1,30 (s,3H), 1,50 (m,1H), 1,63 (m,1H), 1,74 (m,2H), 2,04 (t,1H), 2,24 (m,1H), 2,68 (d,1H), 2,88 (d,1H), 3,46 (m,2H), 7,34 (d,2H), 8,51 (d,2H).

25b 1-[4-(3-Hydroxypropylthio)-phenyl]-2-(3-hydroxymethylnpiperidin-1-yl)-2-methyl-propan-1-on

22,4 g 1-(4-Chlorphenyl)-2-(3-hydroxymethylnpiperidin-1-yl)-2-methylpropan-1-on, 8,39 g 3-Mercaptopropanol und 21,0 g Kaliumcarbonat werden in 75 ml trockenem Dimethylacetamid vermischt. Nach Rühren bei 80°C für 18 Stunden wird das Gemisch zur Entfernung der Feststoffe filtriert und in Eiswas-

ser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (40:60) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,02 (m, 1H), 1,29 (s, 3H), 1,30 (s, 3H), 1,52-1,77 (m, 6H), 1,95 (m, 2H), 2,05 (t, 1H), 2,27 (t, 1H), 2,67 (d, 1H), 2,86 (d, 1H), 3,12 (t, 2H), 3,44 (m, 2H), 3,78 (m, 2H), 7,28 (d, 2H), 8,48 (d, 2H).

25c Thioessigsäure-S-(1-{2-[4-(3-acetylthio-propylthio)-phenyl]-1,1-dimethyl-2-oxo-ethyl}-piperidin-3-yl-methyl)ester

10,2 g (32,0 mMol) 1-[4-(3-Hydroxypropylthio)-phenyl]-2-(3-hydroxymethylpiperidin-1-yl)-2-methylpropan-1-on und 20,1 g (76,8 mMol) Triphenylphosphin werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst. 25,5 g Tetrabromkohlenstoff werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und tropfenweise zu der vorstehend genannten Lösung bei 5°C gegeben. Nach Rühren für 1,5 Stunden wird die erhaltene Lösung zu einer Aufschlammung aufkonzentriert, die durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (5:95) als Elutionsmittel gereinigt wird, und ein öliges Produkt wird erhalten. Das erhaltene Material wird für die nächste Reaktion verwendet. 11,1 g des vorstehend genannten, öligen Produkts werden in 90 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und 6,92 g Kaliumthioacetat werden in Portionen zugegeben. Nach Rühren bei 50°C für 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Schichten werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird durch einen Verdampfer entfernt und das Rohöl durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (10:90) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,06 (m,1H), 1,27 (s,3H), 1,29 (s,3H), 1,47 (m,1H), 1,59 (m,1H), 1,75 (m,2H), 1,98 (m,3H), 2,23 (m,1H), 2,30 (s,3H), 2,35 (s,3H), 2,62 (d,1H), 2,79 (m,3H), 3,04 (m,4H), 7,25 (d,2H), 8,44 (d,2H).

25d 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)-phenyl]-2-(3-mercaptopomethylpiperidin-1-yl)-2-methylpropan-1-on

6,97 g (14,9 mMol) des Produkts von Beispiel 25c werden in einem Gemisch von 60 ml Ethanol und 10 ml Dimethylacetamid gelöst und die erhaltene Lösung wird zur Sauerstoffentfernung 10 Minuten mit Stickstoff durchblasen. Zu der Lösung werden 15 ml 2N Natriumhydroxidlösung gegeben und 15 Minuten bei 0°C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 2N Salzsäurelösung neutralisiert wurde, wird Ethanol durch Destillation entfernt. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Schichten werden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem Essigsäureethylester abdestilliert wurde, wird der Rückstand mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (5:95) als Elutionsmittel gereinigt und ein öliges Produkt wird erhalten.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,02 (m,1H), 1,21 (m,1H), 1,28 (s,3H), 1,30 (s,3H), 1,39 (t,1H), 1,48 (m,1H), 1,64 (m,2H), 1,88 (m,1H), 2,02 (m,3H), 2,23 (m,1H), 2,40 (t,2H), 2,68 (m,3H), 2,90 (d,1H), 3,11 (t,2H), 7,26 (2H,d), 8,48 (d,2H).

Beispiel 26: 1-[4'-(3-Mercaptopropylthio)-biphenyl-4-yl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

3,5 g (9,0 mMol) 1-(4'-Brombiphenyl-4-yl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on (hergestellt durch das in EP-A-3 002 beschriebene Verfahren) und 5,4 ml (54 mMol) 1,3-Propanedithiol werden 50 ml Dimethylacetamid gelöst und die Lösung wird bei rund 140°C zusammen mit 2,5 g Kaliumcarbonat

für 2,5 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (10:90) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 1,35 (s,6H), 1,38 (t,1H), 1,98 (tt,2H), 2,61 (t,4H), 2,69 (dt,2H), 3,11 (t,2H), 3,72 (t,4H), 7,42 (d,2H), 7,51 (d,2H), 7,62 (d,2H), 8,63 (d,2H).

Beispiel 27: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-[4'-(3-mercaptopropylthio)-biphenyl-4-yl]-butan-1-on

9,2 mMol Natriumhydrid werden in 40 ml trockenem Dimethylformamid suspendiert und 2,3 ml (23 mMol) 1,3-Propanedithiol werden tropfenweise zugegeben. Dann werden 2,0 g (4,6 mMol) 2-Benzyl-1-(4'-brombiphenyl-4-yl)-2-dimethylaminobutan-1-on (hergestellt durch das in US-A-5 534 629 beschriebene Verfahren) in 60 ml Dimethylformamid tropfenweise zugegeben. Nach Rühren der Lösung bei 100°C für 2 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester-Hexan (10:90) als Elutionsmittel gereinigt.

Die Struktur des Produkts wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt:

δ [ppm]: 0,72 (t,3H), 1,37 (t,1H), 1,84-2,01 (m,3H), 2,09 (dq,1H), 2,40 (s,6H), 2,68 (dt,2H), 3,10 (t,2H), 3,23 (s,2H), 7,15-7,29 (m,5H), 7,41 (d,2H), 7,55-7,62 (m,4H), 8,41 (d,2H).

Beispiel 28:

Eine photohärtbare Formulierung wird durch Mischen nachstehender Komponenten hergestellt:

10,0 g Dipentaerythritmonohydroxypentaacrylat, [®]SR 399, Sartomer Co., Berkshire, GB

15,0 g Tripropylenglycoldiacrylat, Sartomer Co., Berkshire, GB

15,0 g N-Vinylpyrrolidon, Fluka

10,0 g Trimethylolpropantriacrylat, Degussa

50,0 g Urethanacrylat [®]Actylan AJ20, Société Nationale des Poudres et Explosifs

0,3 g Egalisierhilfe [®]Byk 300, Byk-Mallinckrodt

Teile dieser Zusammensetzung werden, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mit 2% Photostarter von Beispiel 1 vermischt.

Alle Vorgänge werden unter rotem Licht ausgeführt. Die Proben, zu denen der Photostarter gegeben wurde, werden auf eine 300 µm dicke Aluminiumfolie aufgetragen. Die Dicke des trockenen Films beträgt 60 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgelegt, auf der ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte/Schwärzung (Stouffer-Keil) angeordnet wird. Die Probe wird mit einem zweiten UV-durchlässigen Film bedeckt und durch Vakuum an eine Metallplatte angedrückt. Die Belichtung wird in einer ersten Versuchsreihe für 5 Sekunden, in einer zweiten Versuchsreihe für 10 Sekunden und in einer dritten Versuchsreihe für 20 Sekunden unter Verwendung einer Xenonlampe mit 4 kW bei einem Abstand von 30 cm ausgeführt. Nach der Belichtung werden die Abdeckfolien und die Maske entfernt und der belichtete Film wird in Ethanol im Ultraschallbad bei 23°C 10 Sekunden entwickelt. Trocknen wird bei 40°C in einem Konvektionsofen für 5 Minuten ausgeführt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Angabe der letzten Keilstufe, die ohne Klebrigkeit reproduziert (das heißt polymerisiert) wurde, charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das geprüfte System.

Ein weiterer Test wird unter Verwendung derselben Formulierung, jedoch unter Zugabe von zusätzlichen 0,2% eines Gemisches von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon ([®]Quantacure ITX, International Biosynthetics) ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Verbindung von Beispiel	Zahl der Stufen, reproduziert nach Belichtungszeit von		
	5 s	10 s	20 s
1	8	8	13
1 + ITX	12	13	14

Beispiel 29

Eine photohärtbare Formulierung wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

150,30 g [®] Scripset 540 (30%-ige Lösung eines Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers in Aceton); Monsanto	45,1 g
48,30 g Trimethylolpropantriacyrlat	48,3 g
6,60 g Polyethylenglycoldiacrylat	6,6 g

100,0 g

feste Bestandteile

Teile dieser Zusammensetzung werden, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mit 2% Photostarter von Beispiel 1 vermischt.

Alle Vorgänge werden unter rotem Licht ausgeführt. Die Proben, zu denen der Photostarter gegeben wurde, werden auf eine 200 µm dicke Aluminiumfolie aufgetragen (10 x 15 cm). Das Lösungsmittel wird unter Erwärmen auf 60°C für 15 Minuten in einem Konvektionsofen verdampft. Auf den so hergestellten Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgelegt, auf der ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte/Schwärzung (Stouffer-Keil) angeordnet wird. Die Probe wird mit einem zweiten, UV-durchlässigen Film bedeckt und durch Vakuum an eine Metallplatte

angedrückt. Die Belichtung wird 40 Sekunden unter Verwendung einer MO61/5 KW-Lampe bei einem Abstand von 30 cm ausgeführt. Nach der Belichtung werden die Abdeckfolien und die Maske entfernt und der belichtete Film wird in einer wässrigen 0,85%igen Na_2CO_3 -Lösung in einem Ultraschallbad 120 Sekunden entwickelt. Trocknen wird bei 40°C in einem Konvektionsofen für 5 Minuten ausgeführt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Angabe der letzten Keilstufe, die ohne Klebrigkeit reproduziert (das heißt polymerisiert) wurde, charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das geprüfte System. Mit dem Photostarter von Beispiel 1 wird eine Stufenzahl von 11 in dem vorstehend beschriebenen Test erreicht.

Beispiel 30

Eine photohärtbare Masse wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

37,64 g [®]Sartomer SR 444, Pentaerythrittriacylat,
(Sartomer Company, Westchester)

10,76 g [®]Cymel 301, Hexamethoxymethylmelamin
(American Cyanamid, USA)

47,30 g [®]Carboset 525, thermoplastisches Poly-
acrylat, das Carboxylgruppen enthält (B.F. Goodrich)

4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)

100,00 g dieser Masse werden vermischt mit

319,00 g Methylenchlorid und

30,00 g Methanol.

Proben dieser Zusammensetzung werden durch Rühren bei Raumtemperatur für eine Stunde mit 2% Photostarter von Beispiel 1, bezogen auf den Feststoffgehalt, vermischt. Alle Vorgänge werden unter rotem Licht ausgeführt. Die Proben, zu denen der Starter zugegeben wurde, werden auf eine 300 μm dicke Aluminiumfolie aufgetragen (10 x 15 cm). Das Lösungsmittel wird durch zunächst Trocknen bei Raumtemperatur für 5 Minuten und dann Erhitzen auf 60°C für 15 Minuten in einem Konvektionsofen entfernt, zu einer Trockenfilmdicke von 35 μm . Eine 76 μm dicke Polyesterfolie wird auf dem flüssigen

Film angeordnet und ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte/Schwärzung (Stouffer-Keil) wird darüber angeordnet. Die Probe wird mit einem zweiten UV-durchlässigen Film bedeckt und wird durch Vakuum an eine Metallplatte angedrückt. Die Probe wird dann 10 Sekunden in der ersten Testreihe, 20 Sekunden in der zweiten, Reihe und 40 Sekunden in der dritten Reihe unter Verwendung einer Xenonlampe mit 4 kW und bei einem Abstand von 30 cm belichtet. Nach der Belichtung werden die Abdeckfolien und die Maske entfernt und der belichtete Film wird 240 Sekunden mit 1%iger wässriger Natriumcarbonatlösung in einem Ultraschallbad entwickelt und dann bei 60°C in einem Konvektionsofen für 15 Minuten getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Angabe der letzten Keilstufe, die ohne Klebrigkeit reproduziert wurde, charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das System.

Eine weitere Testreihe wird bereitgestellt, unter Anwendung derselben Formulierung, jedoch durch Zugabe von zusätzlichen 0,2% eines Gemisches von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon ([®]Quantacure ITX, International Biosynthetics).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Verbindung von Beispiel	Zahl der Stufen, reproduziert nach Belichtung für		
	10 s	20 s	40 s
1	10	13	15
1 + ITX	14	15	17

Beispiel 31

Eine photohärtbare Formulierung für Sensibilitäts-tests wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt.

200 Gewichtsteile acryliertes Acrylcopolymer ACA200M, hergestellt von Daicel Industries, Ltd.

15 Gewichtsteile Dipentaerythrithexaacrylat (DPHA),
bereitgestellt von UCB Chemicals

15 Gewichtsteile des zu prüfenden Photostarters

Alle Vorgänge werden unter gelbem Licht ausgeführt. Die Formulierungen werden auf eine Aluminiumplatte aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen auf 80°C für 15 Minuten in einem Konvektionsofen entfernt. Die Dicke des trockenen Films ist 25 µm. Auf diese Beschichtung wird eine Acetatfolie aufgelegt, über den ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte/Schwärzung (Stouffer-Keil) angeordnet wird. Die Probe wird mit einem zweiten UV-durchlässigen Film bedeckt und durch Vakuum an eine Metallplatte angedrückt. Die Belichtung wird in einer ersten Testserie für 10 Sekunden, in einer zweiten Serie für 20 Sekunden und in einer dritten Serie für 40 Sekunden unter Verwendung einer Metallhalogenidlampe mit 3 kW bei einem Abstand von 60 cm ausgeführt. Nach der Belichtung werden die Bedeckungsfilme und die Maske entfernt und der belichtete Film wird in 1%iger wässriger Natriumcarbonatlösung für 240 Sekunden bei 30°C in einem Ultraschallbad entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Angabe der letzten Keilstufe, die ohne Klebrigkeit reproduziert (das heißt polymerisiert) wurde, charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das geprüfte System.

Eine weitere Testreihe wird bereitgestellt durch Zugabe eines Gemisches von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon ([®]Quantacure ITX, International Biosynthetics) zu der vorstehend beschriebenen Formulierung.

200 Gewichtsteile acryliertes Acrylcopolymer ACA200M, hergestellt von Daicel Industries, Ltd.

15 Gewichtsteile Dipentaerythrithexaacrylat (DPHA), bereitgestellt von UCB Chemicals

15 Gewichtsteile des zu prüfenden Photostarters

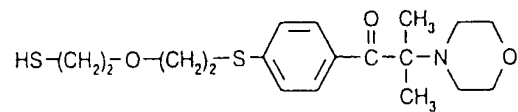
1 Gewichtsteil [®]Quantacure ITX, bereitgestellt von International Biosynthetics.

Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

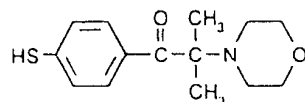
Tabelle 3

Photostarter von Beispiel	Zahl der Stufen, reproduziert nach Belichtungszeit von		
	10 s	20 s	40 s
11 11 + ITX	8 10	11 13	13 15
12 12 + ITX	9 10	11 12	13 14
21 21 + ITX	9 10	11 12	13 14
A A + ITX	7 10	10 12	12 14
B B + ITX	4 7	6 9	8 11

Verbindung A:



Verbindung B:



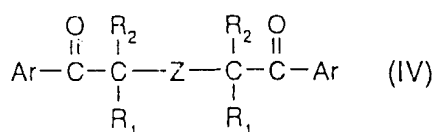
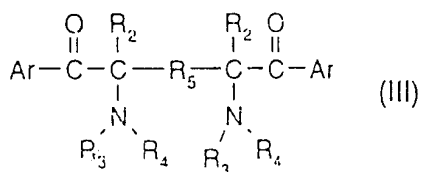
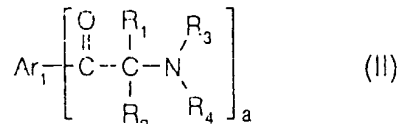
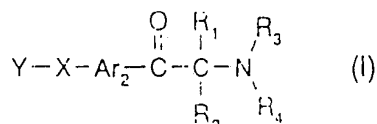
Wien, den

5. Dez. 1997

21/Ö 36 699

PATENTANSPRÜCHE

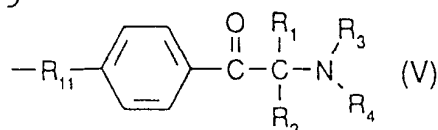
1. Verbindungen der Formeln I, II, III und IV



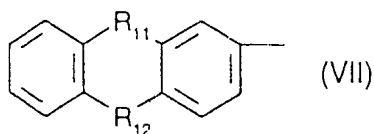
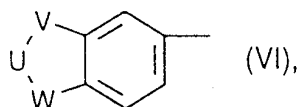
worin

a eine ganze Zahl von 1, 2 oder 4 darstellt;

Ar eine Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe darstellt, wobei die Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄-Alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄-Alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉ oder mit einer Gruppe der Formel V



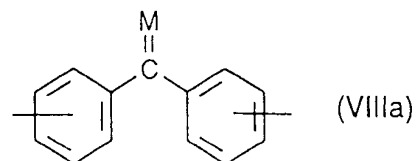
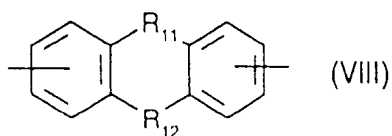
substituiert ist oder Ar eine Gruppe der Formel VI oder VII



ist;

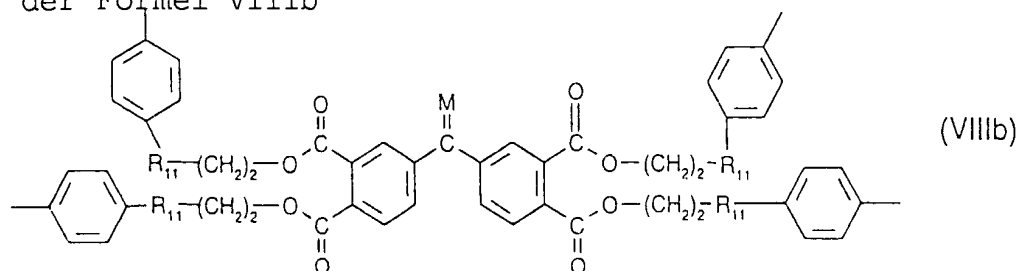
Ar₁, wenn a 1 ist, dieselben Bedeutungen wie Ar aufweist;

wenn a 2 ist, Ar_1 einen zweiwertigen aromatischen Rest der Formel VIII oder VIIIa



darstellt;

wenn a 4 ist, Ar_1 einen vierwertigen aromatischen Rest der Formel VIIIb



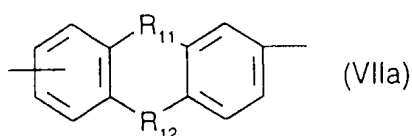
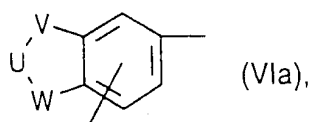
darstellt;

Ar_2



darstellt, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4-Alkyl)$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4-Alkyl)$, $-SO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$ oder mit einer wie vorstehend definierten Gruppe der Formel V substituiert sind,

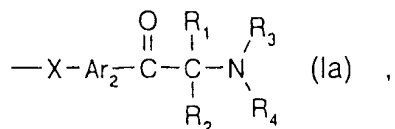
oder Ar_2 eine Gruppe der Formel VIa oder VIIa



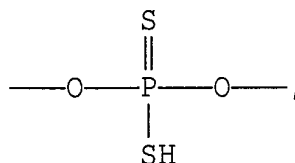
darstellt;

X eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-N(R_6)-$ darstellt;

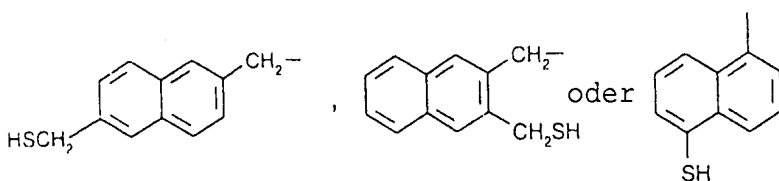
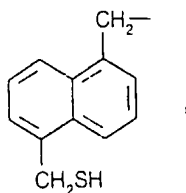
Y Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit 1 bis 5 OH, OR_6 , $COOR_6$, SH, $N(R_6)_2$ oder Halogen oder 1- bis 5-mal substituiert mit einer Gruppe der Formel Ia



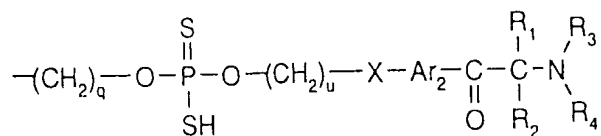
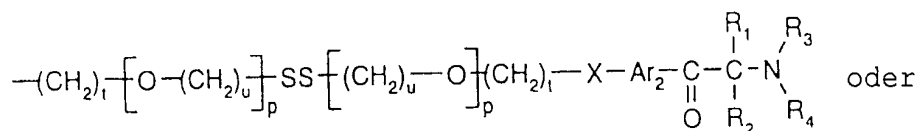
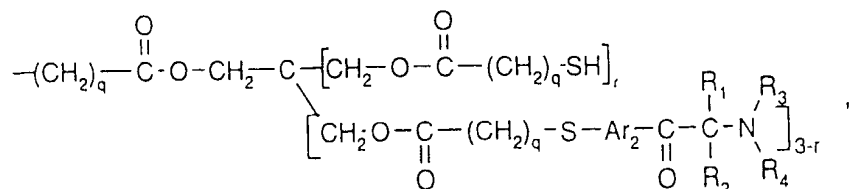
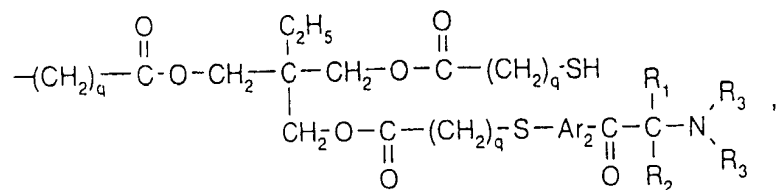
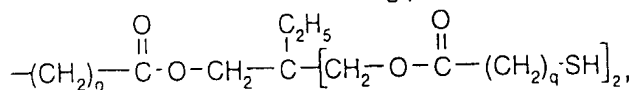
darstellt, oder Y C_2 - C_{20} -Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9 -O-, - $N(R_6)$ -, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X-,



wobei die unterbrochene C_2 - C_{20} -Alkylgruppe zusätzlich mit 1 bis 5 SH substituiert sein kann, darstellt oder Y Benzyl, unsubstituiert oder einmal oder zweimal mit $-CH_2SH$ substituiert, darstellt und die Benzylgruppe zusätzlich mit 1 bis 4 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann oder Y Ar (wie vorstehend definiert) oder eine Gruppe



darstellt oder Y einen heterocyclischen 5-7-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, umfassend 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt oder Y ein 8-12-gliedriges bicyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, umfassend 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt, dessen mono- oder bicyclische Ringe zusätzlich mit SH oder 1-5-mal mit einer Gruppe der Formel Ia substituiert sein können, oder Y eine Gruppe



darstellt;

q 1 oder 2 ist;

r 1, 2 oder 3 ist;

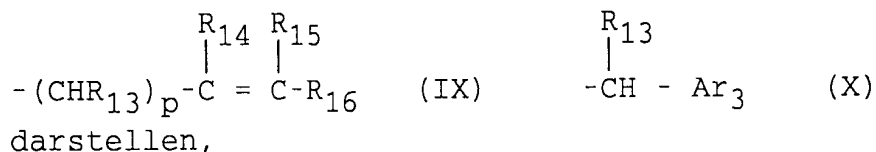
p 0 oder 1 ist;

t 1 bis 6 ist;

u 2 oder 3 ist;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, SH, CN, $-COO(C_1$ - C_8 -Alkyl), $(C_1$ - C_4 -Alkyl)- $COO-$ oder $-N(R_3)(R_4)$, darstellen oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_3 - C_6 -Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl, R_7 -O-Phenyl, R_8 -S-Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, worin die C_3 - C_6 -Alkenyl-, Phenyl-, Chlorphenyl-, R_7 -O-Phenyl-, R_8 -S-Phenyl- oder Phenyl- C_2 - C_3 -alkylgruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellen oder R_1 und R_2 zusammen unverzweigt oder verzweigt C_2 - C_9 -Alkylen, C_3 - C_9 -Oxaalkylen oder C_3 - C_9 -Azaalkylen bedeuten, wobei die C_2 - C_9 -Alkylen-, C_3 - C_9 -Oxaalkylen- oder C_3 - C_9 -Azaalkylengruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substi-

tuiert sind oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel IX oder X



R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_3 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl darstellt;

R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_4 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt;

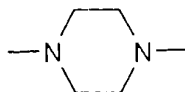
oder R_4 zusammen mit R_2 C_1 - C_7 -Alkylen, Phenyl- C_1 - C_4 -alkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C_2 - C_3 -Oxaalkylen oder C_2 - C_3 -Azaalkylen darstellt;

oder R_3 und R_4 zusammen eine C_3 - C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R_6)- unterbrochen sein kann und wobei die C_3 - C_7 -Alkylengruppe mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl) substituiert sein kann, darstellen;

R_5 C_1 - C_6 -Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen, worin die C_1 - C_6 -Alkylen-, Xylylen-, Cyclohexylengruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt oder R_5 eine direkte Bindung darstellt;

R_6 Wasserstoff, eine unsubstituierte oder mit OH, SH oder $HS-(CH_2)_q-COO$ substituierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_2 - C_{12} -Alkylgruppe, die durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen ist, darstellt oder R_6 C_3 - C_5 -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, CH_2CH_2CN , eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl-CO- CH_2CH_2 -, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte C_2 - C_8 -Alkanoylgruppe darstellt oder R_6 Benzoyl darstellt;

Z einen zweiwertigen Rest der Formel



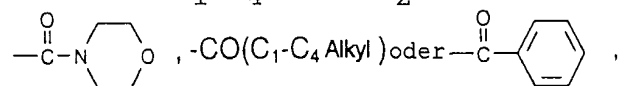
-N(R_{17})- oder -N(R_{17})- R_{18} -N(R_{17})- darstellt;

U eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_7 -Alkylen-
gruppe darstellt;

V und W unabhängig voneinander eine direkte Bindung,
-O-, -S- oder $-N(R_6)$ - darstellen, mit der Maßgabe, daß V und
W nicht beide gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

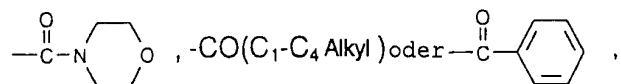
M O, S oder $N(R_6)$ darstellt;

R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclo-
hexyl, Hydroxycyclohexyl darstellt oder R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, mono-
oder polysubstituiert mit Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1$ - C_4 -Alkyl) $_2$,
Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$,
 $-OCH_2CH_2COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1$ - C_8 -Alkyl),
 $-CONH(C_1$ - C_4 -Alkyl), $-CON(C_1$ - C_4 -Alkyl) $_2$,



darstellt oder R_7 2,3-Epoxypropyl, $-(CH_2CH_2O)_mH$, Phe-
nyl, unsubstituiert oder Phenyl, substituiert mit Halogen,
 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt
oder R_7 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofu-
ranyl, $-COOR_{19}$, $-COO(C_1$ - C_8 -Alkyl), $-CONH(C_1$ - C_4 -Alkyl),
 $-CON(C_1$ - C_8 -Alkyl) $_2$, $-\text{Si}(R_{20})(R_{21})_2$ oder $-\text{SO}_2R_{22}$ darstellt;

R_8 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxy-
cyclohexyl darstellt oder R_8 C_1 - C_4 -Alkyl, mono- oder polysub-
stituiert mit Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1$ - C_4 -Alkyl) $_2$, Piperidino,
Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1$ - C_4 -
Alkyl), $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1$ - C_8 -Alkyl), $-CON(C_1$ - C_4 -Al-
kyl) $_2$,



darstellt,

oder R_8 2,3-Epoxypropyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl-
 C_1 - C_3 -hydroxyalkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono-
oder polysubstituiert mit Halogen, SH, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -
Alkoxy oder $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_8 2-Benzothi-
azyl, 2-Benzimidazolyl, $-\text{CH}_2CH_2\text{-O-CH}_2CH_2\text{-SH}$ oder
 $-\text{CH}_2CH_2\text{-S-CH}_2CH_2\text{-SH}$ darstellt;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 -
 C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alk-

oxy, CN oder $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, darstellen oder R_9 und R_{10} unabhängig voneinander $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkenyl}$, Cyclohexyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ oder Halogen, darstellen oder R_9 und R_{10} zusammen eine $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-Alkylengruppe}$, die durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}(\text{R}_{18})-$ unterbrochen sein kann, darstellen;

R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander eine direkte Bindung, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{N}(\text{R}_6)-$ darstellen, mit der Maßgabe, daß R_{11} und R_{12} nicht gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

R_{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ oder Phenyl, wobei $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ oder Phenyl, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt;

R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellen;

R_{17} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, unsubstituiert oder mit SH substituiert oder Phenyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellt;

R_{18} eine unverzweigte oder verzweigte $\text{C}_2\text{-C}_{16}\text{-Alkylengruppe}$, die durch 1 bis 6 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}(\text{R}_{17})-$ unterbrochen oder mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert sein kann, darstellt;

R_{19} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$ oder Phenyl darstellt;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder Phenyl darstellen;

R_{22} $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit $\text{C}_1\text{-C}_{14}\text{-Alkyl}$, darstellt;

Ar_3 Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, worin die Reste unsubstituiert oder mit Halogen, SH, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, substituiert mit OH, Halogen, SH, $-\text{N}(\text{R}_{17})_2$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})$, $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ oder $-\text{OCO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ substituiert sind oder die Reste mit $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, substituiert mit $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})$ oder $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, substituiert sind oder die Reste mit $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkylthio}$, Phenoxy, $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})$, $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, Phenyl oder Benzoyl substituiert sind, darstellt;

n 1 bis 20 ist;

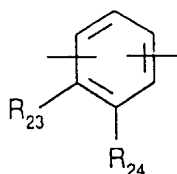
m 2 bis 20 ist;

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ oder Y mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert ist, oder mit der Maßgabe, daß Y mindestens eine Gruppe -SS- enthält; und mit der Maßgabe, daß, wenn R₃ und R₄ Morpholino darstellen und R₁ und R₂ gleichzeitig Methyl darstellen, Ar₁ nicht Phenyl, substituiert mit SR₈ darstellt, wobei R₈ -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂SH darstellt; und mit der Maßgabe, daß, wenn R₃ und R₄ Morpholino darstellen und R₁ und R₂ gleichzeitig Methyl darstellen und Ar₂ Phenylen darstellt und X S darstellt, Y kein Wasserstoffatom oder -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-SH darstellt;

oder ein Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV.

2. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel II, worin a 1 ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1, worin Ar₂ eine Gruppe



darstellt;

R₂₃ und R₂₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, OR₂₅, SH, SR₂₆, SOR₂₆, SO₂R₂₆, NR₂₇R₂₈, NHSO₂R₂₉ darstellen;

R₂₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl, substituiert mit -CN, -OH oder -SH, darstellt oder R₂₅ C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₅-Alkenoxy, OCH₂CH₂CN, OCH₂-CH₂COOR₃₀, COOH oder COOR₃₀, -(CH₂-CH₂O)_sH, C₂-C₈-Alkanoyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl, Phenyl, Phenyl, substituiert mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, darstellt oder R₂₅ Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder -Si(C₁-C₈-Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

s 2 - 20 ist;

r 1, 2 oder 3 ist;

R_{26} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, substituiert mit -OH, -SH, -CN, -COOR₃₀, C_1 - C_4 -Alkoxy, -OCH₂CH₂CN oder -OCH₂-CH₂COOR₃₀, darstellt oder R_{26} C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, darstellt;

R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiert oder mit SH substituiert, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, Phenyl, substituiert mit Halogen, OH, SH, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, darstellen oder R_{27} und R_{28} C_2 - C_3 -Alkanoyl oder Benzoyl darstellen; oder R_{27} und R_{28} zusammen eine C_2 - C_8 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S- oder -NR₆ unterbrochen sein kann, darstellen oder zusammen eine C_2 - C_8 -Alkylengruppe, die mit -OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder COOR₃₀ substituiert sein kann, darstellen;

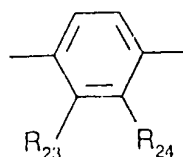
R_6 Wasserstoff, unsubstituiert oder mit OH, SH oder HS-(CH₂)_q-COO- substituiert eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_2 - C_{12} -Alkylgruppe, die durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen sein kann, darstellt, oder R_6 C_3 - C_5 -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, CH₂CH₂CN, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl-CO-CH₂CH₂-, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte C_2 - C_8 -Alkanoylgruppe darstellt oder R_6 Benzoyl darstellt;

q 1 oder 2 ist;

R_{29} C_1 - C_{18} -Alkyl, eine unsubstituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe, Phenyl oder Naphthyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy, darstellt; und

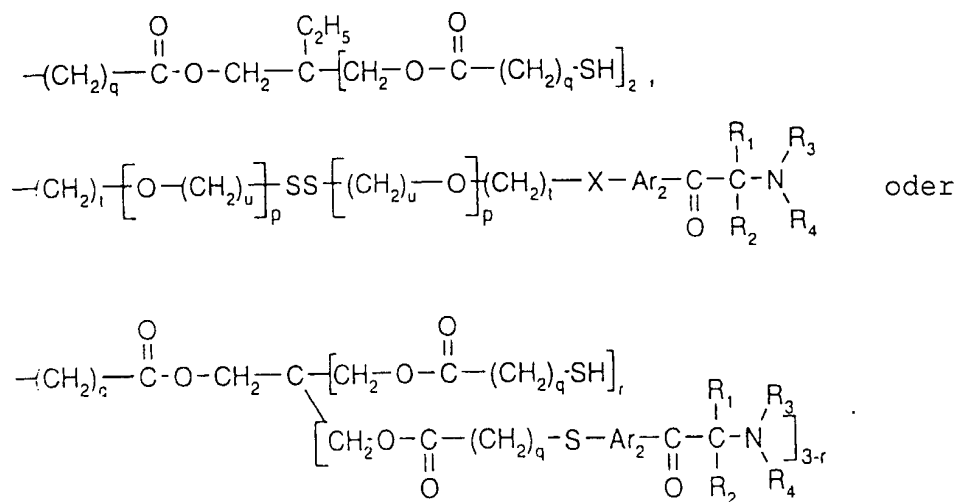
R_{30} eine unsubstituierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, die mit OH oder SH substituiert ist, darstellt.

4. Verbindung nach Anspruch 3, worin Ar₂



darstellt, X S darstellt und Y Ar, substituiert mit SR₈ oder OR₇, darstellt.

5. Verbindung nach Anspruch 1, worin Y, substituiert mit SH, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkyl, unterbrochen durch -S- oder -SS-, darstellt oder Y eine mit SH substituierte Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe oder eine Gruppe



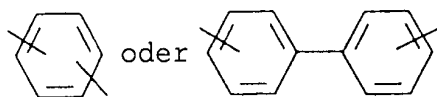
darstellt.

6. Verbindung der Formel I oder II nach Anspruch 1, worin

a 1 ist;

Ar₁ eine Phenyl- oder Biphenylgruppe, wobei die Phenyl- oder Biphenylgruppe mit 1 bis 5 der Reste -OR₇, -SH, -SR₈, -NR₉R₁₀ substituiert ist, darstellt;

Ar₂



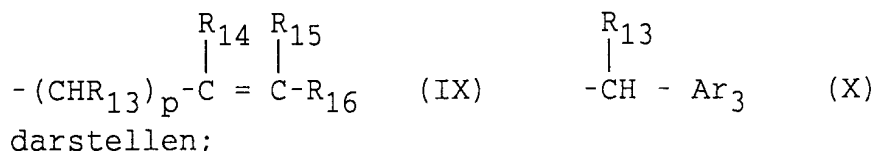
darstellt, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste -OR₇, -SH, -SR₈, -NR₉R₁₀ substituiert sind;

X -O-, -S- oder -N(R₆)- darstellt;

Y Wasserstoff, eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, unsubstituiert oder substituiert mit 1 bis 5 OH, SH, darstellt oder Y eine C₂-C₂₀-Alkylgruppe, die durch 1 bis 9 -O-, -S-, -X-C(=O)-, -C(=O)-X- unterbrochen ist, wobei die C₂-C₂₀-Alkylgruppe zusätzlich mit 1 bis 5 SH substituiert sein kann, darstellt oder Y eine Benzylgruppe, die einmal oder zweimal

mit $-\text{CH}_2\text{SH}$ substituiert ist und diese Benzylgruppe zusätzlich mit 1 bis 4 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl substituiert sein kann, darstellt;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder Phenyl darstellen oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel IX oder X



R_3 und R_4 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl darstellen oder R_3 und R_4 zusammen eine $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Alkylengruppe, die durch $-\text{O}-$ unterbrochen sein kann und wobei die $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Alkylengruppe mit SH substituiert sein kann, darstellen;

R_7 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl darstellt;

R_8 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl darstellt oder R_8 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, mono- oder polysubstituiert mit SH, darstellt oder R_8 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ darstellt;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkyl, substituiert mit SH, darstellen; und

R_{13} , R_{14} , R_{15} und R_{16} Wasserstoff darstellen.

Handwritten: 7. Masse
7. Masse, umfassend

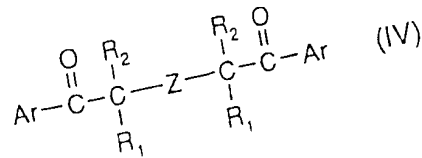
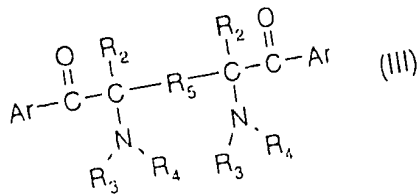
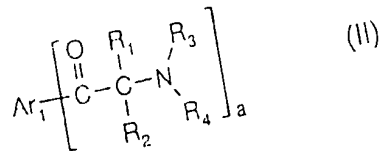
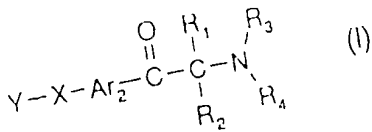
(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV, wie in Anspruch 1 definiert.

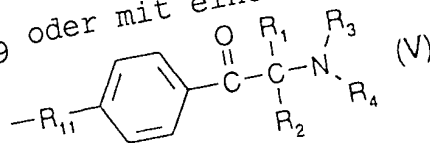
8. Masse, umfassend

(a) ein Polymer oder Oligomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen und mindestens einer Carboxylfunktion innerhalb der Molekülstruktur und

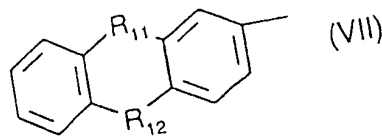
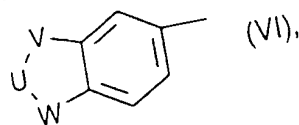
(b) als Photostarter mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV



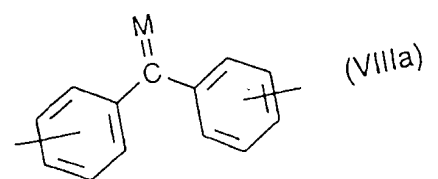
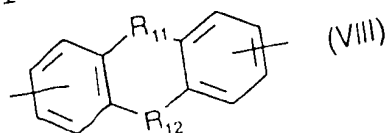
worin
a eine ganze Zahl 1, 2 oder 4 ist;
Ar eine Phenyl-, Biphenyl- oder Benzoylphenylgruppe,
die unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄-Alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄-Alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉ oder mit einer Gruppe der Formel V



substituiert ist, darstellt;
oder Ar eine Gruppe der Formel VI oder VII

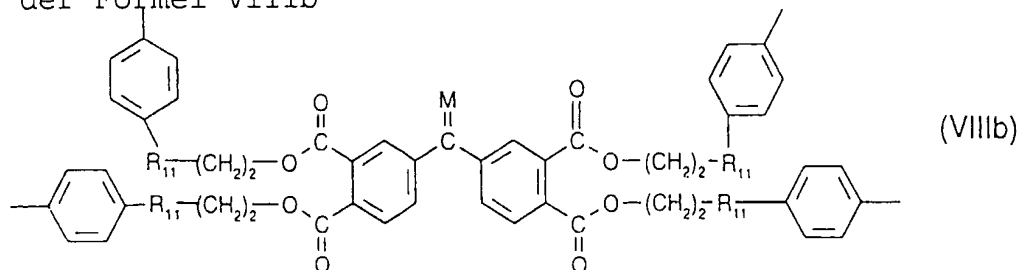


darstellt;
Ar₁, wenn a 1 ist, dieselben Bedeutungen wie Ar aufweist;
wenn a 2 ist, Ar₁ einen zweiwertigen aromatischen Rest der Formel VIII oder VIIla



darstellt;

wenn a 4 ist, Ar_1 einen vierwertigen aromatischen Rest der Formel VIIIb



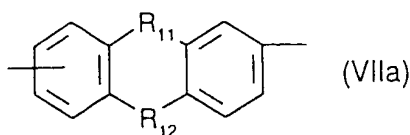
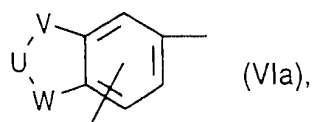
darstellt;

Ar_2



darstellt, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 der Reste Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1$ - C_4 -Alkyl), $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1$ - C_4 -Alkyl), $-SO_2-N(C_1$ - C_4 -Alkyl) $_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$ oder mit einer wie vorstehend definierten Gruppe der Formel V substituiert sind,

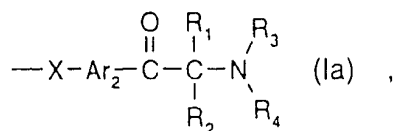
oder Ar_2 eine Gruppe der Formel VIa oder VIIa



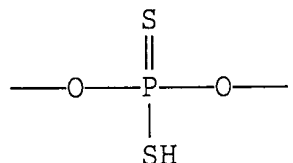
darstellt;

X eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-N(R_6)-$ darstellt;

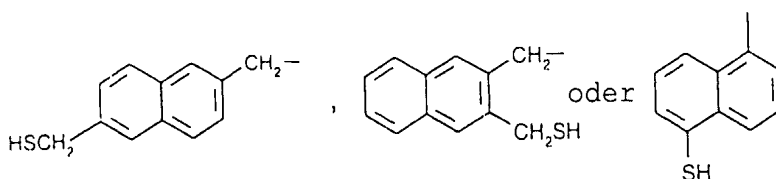
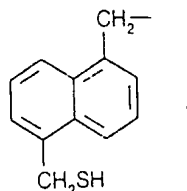
Y Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit 1 bis 5 OH, OR_6 , $COOR_6$, SH, $N(R_6)_2$ oder Halogen oder 1- bis 5-mal substituiert mit einer Gruppe der Formel Ia



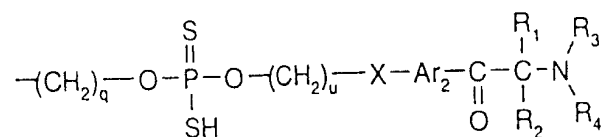
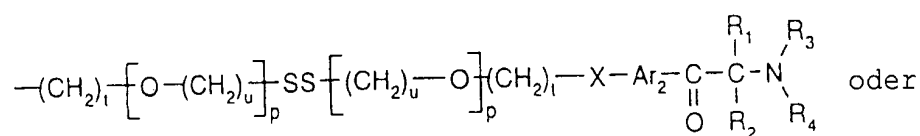
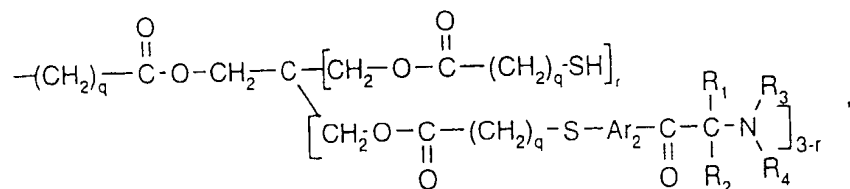
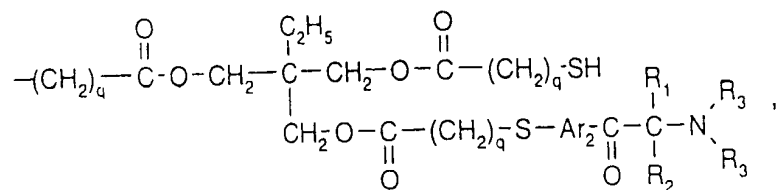
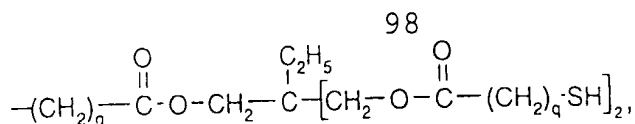
darstellt, oder Y C₂-C₂₀-Alkyl, unterbrochen durch 1 bis 9 -O-, -N(R₆)-, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X-,



wobei die unterbrochene C₂-C₂₀-Alkylgruppe zusätzlich mit 1 bis 5 SH substituiert sein kann, darstellt oder Y Benzyl, unsubstituiert oder einmal oder zweimal mit -CH₂SH substituiert, darstellt und die Benzylgruppe zusätzlich mit 1 bis 4 C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann; oder Y Ar (wie vorstehend definiert) oder eine Gruppe



darstellt oder Y einen heterocyclischen 5-7-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, umfassend 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt oder Y ein 8-12-gliedriges bicyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, umfassend 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome, darstellt, dessen mono- oder bicyclische Ringe zusätzlich mit SH oder 1-5-mal mit einer Gruppe der Formel Ia substituiert sein können, oder Y eine Gruppe



darstellt;

q 1 oder 2 ist;

r 1, 2 oder 3 ist;

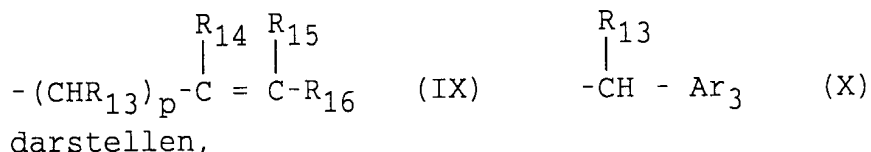
p 0 oder 1 ist;

t 1 bis 6 ist;

u 2 oder 3 ist;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit OH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy, SH, CN, $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_8\text{-Alkyl})$, $(\text{C}_1\text{--C}_4\text{-Alkyl})\text{---COO-}$ oder $\text{---N}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$, darstellen oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl, $\text{R}_7\text{--O-Phenyl}$, $\text{R}_8\text{--S-Phenyl}$ oder Phenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$ -alkyl, worin die $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkenyl-, Phenyl-, Chlorphenyl-, $\text{R}_7\text{--O-Phenyl-}$, $\text{R}_8\text{--S-Phenyl-}$ oder Phenyl- $\text{C}_2\text{--C}_3$ -alkylgruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellen oder R_1 und R_2 zusammen unverzweigt oder verzweigt $\text{C}_2\text{--C}_9$ -Alkylen, $\text{C}_3\text{--C}_9$ -Oxaalkylen oder $\text{C}_3\text{--C}_9$ -Azaalkylen bedeuten, wobei die $\text{C}_2\text{--C}_9$ -Alkylen-, $\text{C}_3\text{--C}_9$ -Oxaalkylen- oder $\text{C}_3\text{--C}_9$ -Azaalkylengruppen, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substi-

tuiert sind oder R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Rest der Formel IX oder X



R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-\text{COO}(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_3 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl darstellt;

R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-\text{COO}(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt oder R_4 C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-\text{COO}(C_1$ - C_4 -Alkyl), darstellt;

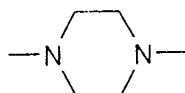
oder R_4 zusammen mit R_2 C_1 - C_7 -Alkylen, Phenyl- C_1 - C_4 -alkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C_2 - C_3 -Oxaalkylen oder C_2 - C_3 -Azaalkylen darstellt;

oder R_3 und R_4 zusammen eine C_3 - C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R_6)- unterbrochen sein kann und wobei die C_3 - C_7 -Alkylengruppe mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-\text{COO}(C_1$ - C_4 -Alkyl) substituiert sein kann, darstellen;

R_5 C_1 - C_6 -Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen, worin die C_1 - C_6 -Alkylen-, Xylylen-, Cyclohexylengruppen unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt oder R_5 eine direkte Bindung darstellt;

R_6 Wasserstoff, unsubstituiert oder mit OH, SH oder $\text{HS}-(\text{CH}_2)_q-\text{COO}$ substituiert, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_2 - C_{12} -Alkylgruppe, die durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen ist, darstellt oder R_6 C_3 - C_5 -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl-CO- CH_2CH_2 -, eine unsubstituierte oder mit OH oder SH substituierte C_2 - C_8 -Alkanoylgruppe darstellt oder R_6 Benzoyl darstellt;

Z einen zweiwertigen Rest der Formel



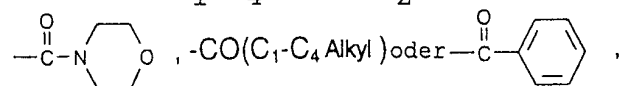
$-\text{N}(R_{17})-$ oder $-\text{N}(R_{17})-R_{18}-\text{N}(R_{17})-$ darstellt;

U eine unverzweigte oder verzweigte C_1 - C_7 -Alkylen-
gruppe darstellt;

V und W unabhängig voneinander eine direkte Bindung,
-O-, -S- oder $-N(R_6)$ - darstellen, mit der Maßgabe, daß V und
W nicht beide gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

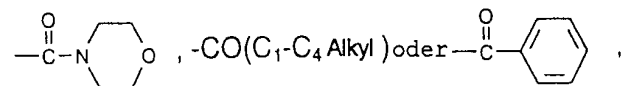
M O, S oder $N(R_6)$ darstellt;

R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclo-
hexyl, Hydroxycyclohexyl darstellt oder R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, mono-
oder polysubstituiert mit Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$,
Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$,
 $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4-Alkyl)$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8-Alkyl)$,
 $-CONH(C_1-C_4-Alkyl)$, $-CON(C_1-C_4-Alkyl)_2$,



darstellt oder R_7 2,3-Epoxypropyl, $-(CH_2CH_2O)_mH$,
Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, das mit Halogen, C_1 - C_4 -
Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-COO(C_1-C_4-Alkyl)$ substituiert ist,
darstellt oder R_7 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Tetrahydropyranyl, Te-
trahydrofuranyl, $-COOR_{19}$, $-COO(C_1-C_8-Alkyl)$, $-CONH(C_1-C_4-Al-$
kyl), $-CON(C_1-C_8-Alkyl)_2$, $-\text{Si}(R_{20})(R_{21})_2$ oder $-\text{SO}_2R_{22}$ dar-
stellt;

R_8 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxy-
cyclohexyl darstellt oder R_8 C_1 - C_4 -Alkyl, mono- oder polysub-
stituiert mit Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$, Piperidino,
Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4-$
Alkyl), $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8-Alkyl)$, $-CON(C_1-C_4-Al-$
kyl) $_2$,



darstellt,

oder R_8 2,3-Epoxypropyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl-
 C_1 - C_3 -hydroxyalkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono-
oder polysubstituiert mit Halogen, SH, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -
Alkoxy oder $-COO(C_1-C_4-Alkyl)$, darstellt oder R_8 2-Ben-
zothiazyl, 2-Benzimidazolyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ oder
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ darstellt;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, SH, C_1 - C_4 -Alkoxy, CN oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, darstellen oder R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_3 - C_5 -Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Phenyl, unsubstituiert oder Phenyl, mono- oder polysubstituiert mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder Halogen, darstellen oder R_9 und R_{10} zusammen eine C_2 - C_7 -Alkylengruppe, die durch -O-, -S- oder $-N(R_{18})$ - unterbrochen sein kann, darstellen;

R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander eine direkte Bindung, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, -O-, -S-, -CO- oder $-N(R_6)$ - darstellen, mit der Maßgabe, daß R_{11} und R_{12} nicht gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl, wobei C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl, unsubstituiert oder mit 1 bis 5 SH substituiert sind, darstellt;

R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellen;

R_{17} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, oder Phenyl, unsubstituiert oder mit SH substituiert, darstellt;

R_{18} eine unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_{16} -Alkylengruppe, die durch 1 bis 6 -O-, -S- oder $-N(R_{17})$ - unterbrochen oder mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert sein kann, darstellt;

R_{19} C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl oder Phenyl darstellt;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl darstellen;

R_{22} C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit C_1 - C_{14} -Alkyl, darstellt;

Ar_3 Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, worin die Reste unsubstituiert oder mit Halogen, SH, OH, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, Halogen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1 - C_{12} -Alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$, $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ oder $-OCO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiert sind oder die Reste mit C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, substituiert mit $-COO(C_1-C_{18}\text{-Alkyl})$ oder $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, substituiert sind oder die Reste mit $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1 -

C₈-Alkylthio, Phenoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl substituiert sind, darstellt;

n 1 bis 20 ist;

m 2 bis 20 ist;

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ oder Y mit 1 bis 5 Gruppen SH substituiert ist, oder mit der Maßgabe, daß Y mindestens eine Gruppe -SS- enthält; oder ein Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV.

9. Masse nach Anspruch 7 oder 8, umfassend zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) mindestens einen Costarter (c), insbesondere eine Thioxanthon- oder Ketocumarinverbindung.

10. Masse nach einem der Ansprüche 7-9, umfassend zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls (c), mindestens einen weiteren Photostarter (d) und/oder andere Additive.

11. Masse nach Anspruch 10, umfassend als Photostarter (d) ein Titanocen, ein Ferrocen, ein Benzophenon, einen Benzoinalkylether, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder ein weiteres α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkylphenylketon, ein Xanthon, ein Thioxanthon, ein Anthrachinon oder ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid oder Gemische davon.

12. Masse nach Anspruch 7 oder 8, umfassend zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) mindestens eine Farbstoffboratverbindung und/oder ein Boratsalz und gegebenenfalls eine Oniumverbindung.

13. Masse nach einem der Ansprüche 7-12, die, basierend auf der Masse, 0,05 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% Komponente (b) oder wenn eine Komponente (d) vorliegt, Komponenten (b) und (d) zusammengekommen enthält.

14. Druckfarbe, umfassend eine Masse nach Anspruch 7 oder 8 und ein Pigment oder einen Farbstoff.

15. Druckfarbe nach Anspruch 14, zusätzlich umfassend einen Sensibilisator, vorzugsweise ein Thioxanthon oder ein Derivat davon.

16. Verwendung einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV, definiert in Anspruch 1, als Photostarter zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

17. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, das die Zugabe mindestens einer Verbindung der Formel I, II, III oder IV nach Anspruch 1 zu den Verbindungen und Bestrahlen der erhaltenen Masse mit Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 200 nm bis 600 nm umfaßt.

18. Verwendung einer Masse nach einem der Ansprüche 7-13, zur Herstellung pigmentierter und nichtpigmentierter Anstrichstoffe und Lacke, zur Herstellung von durchsichtigen und pigmentierten wässrigen Dispersionen, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, Dentalfüllmassen, Lichtleitern, optischen Schaltern, Farbprüfabzugssystemen, Beschichtungen für Glasfaserkabel, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Verbundwerkstoffe, für photographische Reproduktionen, zur Herstellung von Masken für Siebdruck, für Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Komponenten, zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung dreidimensionaler Gegenstände durch Stereolithographie oder Massehärtung und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

19. Verfahren nach Anspruch 17, zur Herstellung pigmentierter und nichtpigmentierter Anstrichstoffe und Lacke, zur Herstellung von durchsichtigen und pigmentierten wässrigen Dispersionen, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, Dentalfüllmassen, Lichtleitern, optischen Schaltern, Farbprüfabzugssystemen, Beschichtungen für Glasfaserkabel, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Verbundwerkstoffen, für photographische Reproduktionen, zur Herstellung von Masken für Siebdruck, für Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Komponenten, zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung dreidimensionaler Gegenstände durch Stereolithographie oder Maschhärtung und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

20. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Masse nach einem der Ansprüche 7-13 beschichtet ist.

21. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefbildern, das bildmäßige Belichtung des beschichteten Substrats nach Anspruch 20 und anschließend Entfernung der unbelichteten Flächen mit einem Lösungsmittel oder Belichten eines beschichteten Substrats nach Anspruch 20 mit Hilfe eines beweglichen Laserstrahls (ohne Maske) und anschließend Entfernen der unbelichteten Flächen mit einem Lösungsmittel umfaßt.

Wien, den

- 5. Dez. 1997

zu 7

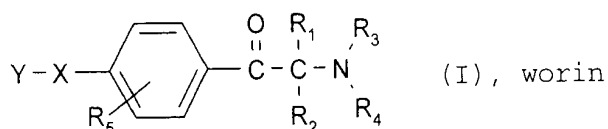
~~21Se/36699~~

~~A2069/97, C07C~~

~~Ciba Specialty Chemicals Holding
Inc.
CH-4057 Basel (CH)~~

~~NEUE~~ PATENTANSPRÜCHE:

1. Verbindungen der Formel I



X -O- oder -S- darstellt;

Y $-(\text{CH}_2)_a\text{-SH}$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)\text{-[S-(CH}_2\text{-CH}_2)]_b\text{-SH}$ oder
 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)\text{-[O-(CH}_2\text{-CH}_2)]_b\text{-SH}$ darstellt;

a eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet;

b für 1 oder 2 steht;

R₁ lineares C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

R₂ lineares C₁-C₆-Alkyl oder Benzyl darstellt;

R₃ und R₄ lineares C₁-C₆-Alkyl bedeuten oder R₃ und R₄ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind, Morpholinyl darstellen;

R₅ C₁-C₆-Alkoxy oder Wasserstoff bedeutet;

mit der Maßgabe, daß, wenn R₃ und R₄ zusammen mit dem N-Atom, an welches sie gebunden sind Morpholinyl darstellen und R₁ und R₂ gleichzeitig Methyl darstellen, R₅ für Wasserstoff steht und X S darstellt, Y kein $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ darstellt.

2. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte, nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere photopolymerisierbare Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Mono(meth)acrylate, Oligo(meth)acrylate, Polyacrylate, N-Vinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon und Polystyrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren; und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert.

3. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, umfas-

send zusätzlich zu Komponenten (a) und (b) als Costarter (c) mindestens eine aromatische Carbonylverbindung aus der Gruppe der Thioxanthonderivate.

4. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, die, basierend auf der Zusammensetzung, 0,05 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% Komponente (b) enthält.

~~Wien, am~~

~~19. Juli 2002~~

NACHGEREICHT



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁷ : C07C 323/29, C07C 225/16 // C08F 2/48		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C07C, C08F		
Konsultierte Online-Datenbank: REGISTRY, CAPLUS, WPI, EPDODOC, PAJ		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 5. Dezember 1997 eingereichten Ansprüchen 1-21 erstellt.		
Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US4582862 A (BERNER G et al.) 15. April 1986 (15.04.1986) <i>Gesamtes Dokument</i> --	1
X	US4992547 A (BERNER G et al.) 12. Februar 1991 (12.02.1991) <i>Zusammenfassung, Anspruch 1</i> --	1
X	US5077402 A (DESORBY V et al.) 31. Dezember 1991 (31.12.1991) <i>Zusammenfassung, Anspruch 1</i> --	1
X	US5541038 A (AOYAMA T et al.) 30. Juli 1996 (30.07.1996) <i>Zusammenfassung, Anspruch 1</i> --	1
A	US5124235 A (FUKUI T et al.) 23. Juni 1992 (23.06.1992) <i>Zusammenfassung</i> --	1-21
A	US4307182 A (DALZELL R J et al.) 22. Dezember 1981 (22.12.1981) <i>Zusammenfassung</i> ----	1-21
Datum der Beendigung der Recherche: 10. August 2005		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. MÜLLER-HIEL
⁷⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.		