

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F

2/50

# Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



①1

628 651

## ⑫ PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 4436/77

②2 Anmeldungsdatum: 07.04.1977

③0 Priorität(en): 14.04.1976 DE 2616408

②4 Patent erteilt: 15.03.1982

④5 Patentschrift  
veröffentlicht: 15.03.1982

⑦3 Inhaber:  
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.  
(DE)

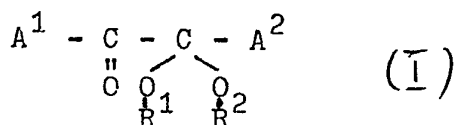
⑦2 Erfinder:  
Dr. chem. Werner Kuesters, Ludwigshafen a.Rh.  
(DE)  
Dr. chem. Manfred Jacobi, Frankenthal (DE)  
Dr. chem. Rolf Osterloh, Ludwigshafen a.Rh.  
(DE)

⑦4 Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

### ⑤4 Durch UV-Bestrahlung polymerisierbare Gemische.

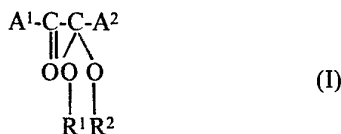
⑤7 Die durch UV-Bestrahlung polymerisierbaren Gemische enthalten einerseits Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren C-C-Mehrfachbindung oder Mischungen solcher Verbindungen und andererseits Monoketale der Formel I haben die im Patentanspruch angegebene Bedeutung.

Die Verbindungen der Formel I zeigen eine gute Reaktivität bei der Strahlenhärtung der Massen und erzeugen eine besonders geringe Vergilbung derselben.



## PATENTANSPRUCH

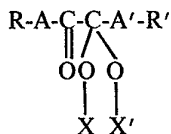
Durch UV-Bestrahlung polymerisierbare Gemische von a) Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren C-C-Mehrfachbindung oder von Mischungen enthaltend solche Verbindungen mit b) Monoketalen von aromatischen 1,2-Diketonen als Photoinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Monoketale von aromatischen 1,2-Diketonen nicht-cyclische unsymmetrische Monoketale der Formel I



enthalten, worin

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche gegebenenfalls Substituenten tragende aromatische Reste, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gegebenenfalls Substituenten tragende Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unterschiedliche Reste darstellen.

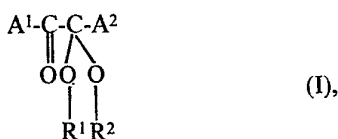
Aus der DT-OS 22 32 365 sind durch UV-Bestrahlung polymerisierbare Gemische von Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren CC-Mehrfachverbindung oder von Mischungen enthaltend solche Verbindungen mit einem Photoinitiator, gegebenenfalls mit üblichen Zusatzstoffen, die als Photoinitiator Monoketale von aromatischen 1,2-Diketonen der Formel



enthalten, worin A und A' mit Resten R und R' substituierte sechsgliedrige aromatische Reste gleicher oder verschiedener Art und X und X' ggf. Substituenten tragende einwertige Reste oder X und X' zusammen einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>2</sub>-Alkylenrest darstellen, bekannt.

Es wurden nun neue nicht-cyclische unsymmetrische Monoketale von aromatischen 1,2-Diketonen gefunden, die leicht herstellbar sind und in polymerisierbaren Gemischen bzw. Massen bei ihrer üblichen Verarbeitung und Lagerung hinreichend stabil sind, andererseits eine gute Reaktivität bei der Strahlenhärtung der Massen aufweisen und dabei eine besonders geringe Vergilbung derselben erzeugen.

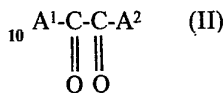
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit durch UV-Bestrahlung polymerisierbare Gemische von a) Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren C-C-Mehrfachbindung oder von Mischungen enthaltend solche Verbindungen mit b) Monoketalen von aromatischen 1,2-Diketonen als Photoinitiatoren, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Monoketale von aromatischen 1,2-Diketonen nicht-cyclische unsymmetrische Monoketale der nachstehenden Formel (I) enthalten



worin A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> gleiche oder unterschiedliche, ggf. Substituenten tragende aromatische Reste und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ggf. Substituenten tragende Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen unterschiedlicher Art darstellen.

Nicht-cyclische unsymmetrische Monoketale von aromatischen 1,2-Diketonen dieser Art sind bisher nicht bekannt. Die in den erfindungsgemässen Gemischen enthaltenen neuen Photoinitiatoren lassen sich einfach und vorteilhaft herstellen, wenn man die ihnen zugrundeliegenden aromatischen 1,2-Diketone (Formel II)



in einem organischen Lösungsmittel mit einem Alkylierungsmittel (R<sup>1</sup>)<sub>n</sub>X und einem Alkoholat (R<sup>2</sup>O)<sub>m</sub>Me umsetzt, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und verschiedene Reste darstellen, n und m ganze Zahlen von 1 bis 3, X einen ein- bis dreibasischen Säurerest und Me ein Metall der ersten 3 Hauptgruppen des Periodensystems der Elemente bedeuten.

Geeignete aromatische Diketone der Formel II sind besonders solche, bei denen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> einen substituierten Benzolrest darstellen, wobei als Substituenten vor allem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl- oder Phenylreste, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxyalkylreste, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxyreste, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylthioester oder Halogenatome in Frage kommen.

Beispiele aromatischer 1,2-Diketone, von denen sich die erfindungsgemässen Monoketale ableiten, sind Benzil und substituierte Benzile wie 4,4'-Dimethylbenzil, 4,4'-Diisopropylbenzil, 4,4'-Diphenylbenzil, 2,2'-Dimethoxybenzil, 4,4'-Dimethoxybenzil, 4-Methylbenzil, 3-Methoxybenzil, 2,2'-Dimethylbenzil, 4-Chlor-4'-phenylbenzil, 4,4'-Dichlorbenzil, 3,3'-Dibrombenzil, 2,4,2',4'-Tetramethylbenzil, 2,4,6-Trimethylbenzil, 2,4-Dichlor-4'-methylbenzil. Die Herstellung dieser Benzilderivate ist in der Literatur beschrieben; sie kann z.B. durch Oxidation der entsprechenden Benzoinen erfolgen.

Für die Herstellung der unsymmetrischen Monoketale geeignete Alkylierungsmittel haben die genannte Formel (R<sup>1</sup>)<sub>n</sub>X und sind Ester ein- bis dreibasischer Säuren, insbesondere von ein Schwefel-, ein Phosphor- oder ein Halogenatom enthaltenen Säuren. Genannt seien die Ester der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, die Ester der Halogenwasserstoffsäuren wie die Chloride, Bromide und Jodide sowie der aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuren wie die Mesylate, Tosylate, Brosylate und Benzosulfonate. Besonders geeignet sind die Sulfate, Halogenide und Sulfonsäureester, von denen die Sulfate und Bromide bevorzugt verwandt werden. Beispiele für Alkylierungsmittel sind Dimethylsulfat, Dialkylsulfat, Dicrotylsulfat, Benzylbromid oder Allylbromid.

Der Rest R<sup>1</sup> stellt gegebenenfalls Substituenten tragende Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen dar, von denen vor allem zu nennen sind die entsprechenden Alkyl- (insbesondere C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkyl-), Aralkyl- (insbesondere C<sub>7</sub>- bis C<sub>9</sub>-Aralkyl-), Alkenyl (insbesondere C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkenyl-), Aralkenyl- (insbesondere C<sub>9</sub>- oder C<sub>11</sub>-Aralkenyl-) Reste und die Gruppierungen Z-(CHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>)<sub>p</sub>- oder Z-(CHR<sup>3</sup>)<sub>p</sub>-, worin p eine Zahl von 1 bis 3, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> H oder CH<sub>3</sub> und Z ein Halogenatom oder OR<sup>5</sup>, SR<sup>5</sup>, OAr oder SAr darstellen können mit R<sup>5</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoxyalkyl und Ar = sechsgliedriger aromatischer Rest.

Als Alkoholate werden für die Herstellung der unsymmetrischen Monoketale dem Alkylierungsmittel nichtentsprechende Alkoholate mit Resten R<sup>2</sup> verwendet, also z.B. bei Verwendung von Dimethylsulfat ein Äthylat wie z.B. Natriumäthylat oder Kaliumäthylat oder bei Verwendung

von Allylbromid z.B. Natriummethylat. Ansonsten gelten bezüglich der Art der Reste  $R^2$  die oben gemachten Angaben zu den Resten  $R^1$  sinngemäss. Bevorzugt sind die Alkoholate des Natriums und Kaliums.

Von organischen Lösungsmitteln für die Herstellung der Monoketale seien genannt aromatische Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol und insbesondere Dimethylformamid und Dioxan.

Theoretisch werden für die Herstellung der Monoketale  $1/n$  Mol Alkylierungsmittel der oben erläuterten Formel  $(R^1)_nX$  mit 1 Mol 1.2-Diketon und  $1/m$  Mol Alkoholat der ebenfalls oben erläuterten Formel  $(R^2O)_m$  Mol umgesetzt, wobei  $n$  und  $m$  der Zahl  $n$  bzw.  $m$  in der Formel des verwendeten Alkylierungsmittels bzw. Alkoholates entsprechen, um die unsymmetrischen Monoacetale der aromatischen 1.2-Diketone zu erzeugen. Im allgemeinen wird es jedoch vorgezogen, einige Reaktionsteilnehmer in überschüssigen Mengen zu verwenden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. So kann man pro Mol 1.2-Diketon  $1/n$  bis  $10/n$  Mol oder mehr, vorzugsweise  $1/n$  bis  $4/n$  Mol, Alkylierungsmittel und  $1/m$  bis  $10/m$  Mol oder mehr, vorzugsweise  $1/n$  bis  $4/n$  Mol, Alkoholat verwenden. Eine besonders bevorzugte Möglichkeit der Aufarbeitung der Reaktionslösung besteht darin, das Lösungsmittel nach Zugabe von Wasser durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Danach scheidet sich besonders beim Abkühlen das im Wasser unlösliche Monoacetal als kristalline Substanz oder als Öl in oft analysenreiner oder nahezu analysenreiner Form ab.

In den erfindungsgemässen Mischungen bzw. Massen sind zweckmässigerweise die genannten Monoacetale der 1.2-Diketone in Mengen von 0,01 bis 10 und bevorzugt von 0,05 bis etwa 4 Gew.%, bezogen auf das photosensible Gemisch bzw. die photopolymerisierbaren Verbindungen, enthalten.

Für die erfindungsgemässen Gemische bzw. Massen sind alle Verbindungen mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung geeignet, die im Gemisch mit dem Photoinitiator zu einer Polymerisation angeregt werden können. Sehr geeignet sind Verbindungen und Stoffe mit C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amid-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester, Cyanide oder Amide, z.B. Acrylamid, N-Methylolacrylamid, Diäther aus 1 Mol Glykol und 2 Mol N-Methylolacrylamid, Methacrylsäuremethylester, Methylen-bis-acrylamid, m-Phylen-bis-acrylamid oder m-Xylen-bis-acrylamid sowie Diurethane mit mindestens zwei (Meth)acrylgruppierungen.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Auswahl für den jeweiligen Verwendungszweck der Gemische dem Fachmann geläufig ist, können in bekannter Weise ungesättigte und/oder gesättigte Polymere und/oder die bekannten Zusatzstoffe, wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, wie Hydrochinon oder tert.-Butylhydrochinon, hautbildende Stoffe wie Paraffin, Verlaufshilfsmittel wie Siliconöl, Füllstoffe und/oder Pigmente oder Farbstoffe in den üblichen Mengen zugesetzt sein. Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt und Art und Menge der Zusätze hängen insbesondere von der Verwendungsart der Gemische ab.

Besonders bewährt haben sich die neuen Photoinitiatoren in Polyesterharzen bei der Herstellung von mit UV-Strahlung härtbaren Überzüge. Geeignete Massen aus ungesättigten Polyesterharzen bestehen beispielsweise aus einem Gemisch aus (1) 40 bis 80 Gewichtsprozent eines üblichen ungesättigten Polyesters; (2) 60 bis 15 Gewichtsprozent mindestens

einen copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Monomeren; (3) 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eines Photoinitiators und gegebenenfalls (4) weiteren üblichen Zusatzstoffen.

Geeignete ungesättigte Polyester (1) sind hierbei die üblichen Polykondensationsprodukte aus mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Carbonsäuren, die mit mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen esterartig verknüpft sind, und gegebenenfalls zusätzlich Reste einwertiger Carbonsäuren und/oder Reste einwertiger Alkohole und/oder Reste von Hydroxycarbonsäuren enthalten.

Als olefinisch ungesättigte monomere Verbindungen (2) für die ungesättigten Polyesterharze eignen sich alle üblichen, mit ungesättigten Polyestern copolymerisierbaren monomeren Verbindungen, insbesondere Vinylaromaten, wie Styrol und die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkanolen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Acrylsäuretert.-butylester oder Methacrylsäuremethylester, sowie Gemische dieser Monomeren. In den bevorzugt verwendeten Gemischen ist die Komponente (2) zu 60 bis 15, vorzugsweise 50 bis 25 Gewichtsprozent enthalten.

Vorteilhaft werden die neuen Photoinitiatoren auch in photopolymerisierbaren Massen, die zur Herstellung von Systemen der optischen Informationsfixierung, insbesondere für die Herstellung von Photopolymerdruckplatten oder von Photoresistschichten verwendet.

Geeignete Mischungen mit Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren C-C-Mehrfachbindung sind hierfür Mischungen von etwa 10 bis 60 und bevorzugt 15 bis 35 Gewichtsprozent Monomeren mit überwiegend mindestens zwei photopolymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, z. B. Di(meth)acrylate von aliphatischen Diolen, Bis(meth)acrylamide von aliphatischen oder aromatischen Diaminen mit 2 bis 8 C-Atomen, oder Monomere, die neben mindestens zwei (Meth)acrylgruppen Ester oder Amid sowie Urethan- oder Harnstoffgruppen enthalten, mit 90 bis 40 und bevorzugt 85 bis 65 Gewichtsprozent in einem organischen Lösungsmittel, wie einem Alkohol, Keton oder einem Äther, löslichen Polymeren. Als Polymere kommen dabei z.B. Copolyamide, wie solche aus E-Caprolactam, Hexamethylen-diammoniumadipat und p,p'-Diaminodicyclohexylmethan-adipat, ferner lösliche Polyurethane, Polyharnstoffe, Butadien- oder Isopren-Copolymere einschliesslich Blockcopolymere oder auch lösliche Cellulosederivate, in Frage.

Näheres über die Auswahl geeigneter Monomere und/oder Polymerer und/oder von Mischungen und über deren Verarbeitung ist für den Fachmann hinreichend in der bekannten Patentliteratur beschrieben.

Als Strahlungsquellen für die Photopolymerisation bzw. Photovernetzung der Mischungen auslösende Licht verwendet man mit besonderem Vorteil solche, die Licht einer Wellenlänge zwischen 230 und 450 nm aussenden. In erster Linie kommen Strahlungsquellen mit Emissionsmaxima im Bereich von 300 bis 380 nm oder solche, die einen ausreichend hohen Anteil von Licht dieses Wellenlängenbereiches aussenden, in Frage. Besonders geeignet sind Quecksilbermitteldruckstrahler, jedoch auch Quecksilberhoch- und -niederdruckstrahler sowie superaktinische Leuchtstoffröhren. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

Erfindungsgemässe Gemische enthaltend die neuen Photoinitiatoren eignen sich für die Herstellung von Überzügen, besonders solchen auf Basis von Polyesterharzen, u.a. für die Herstellung von Photopolymerdruckplatten, für die Herstellung von Hologrammen, Photoresist-Lacken, Poromeffellen, für die Informationsfixierung allgemein und für UV-härtbare Druckfarben. Gegenüber Mischungen enthaltend symmetrische Benzildimethylacetale vom Typ des Benzildimethylacetals zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie eine geringere Ver-

gilbung der ausgehärteten Massen verursachen.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

#### Beispiel 1

Zu einer Lösung von 52,5 Teilen Benzil und 68,4 Teilen Benzylbromidsulfat in 400 Volumenteilen Dimethylformamid gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 3 Stunden 21,6 Teile Natriummethylat portionsweise hinzu. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann in 2.000 Volumenteile Wasser eingerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Danach wird er in 150 Volumenteilen Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt, einmal mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Man erhält 62,0 Teile Benzilmethylbenzylmonoacetal mit einem Schmelzpunkt von 83 bis 84°C.

#### Beispiel 2

Zu einer Lösung von 52,5 Teilen Benzil und 63 Teilen Dimethylsulfat in 250 Volumenteilen Dioxan gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von einer Stunde 34 Teile Natriumäthylat portionsweise hinzu. Nach Zugabe von 300 Volumenteilen Wasser und 22 Teilen fester Natronlauge wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, sodann werden 350 Volumenteile Dioxan-Wasser-Azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und der verbleibende Rückstand nach Abkühlen auf Raumtemperatur, mit 150 Volumenteilen Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird mit 2 Teilen Tierkohle versetzt, aufgekocht, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgedampft. Der ölige, weitgehend farblose Rückstand wird nach einiger Zeit kristallin. Schmelzpunkt: 52 bis 54°C.

#### Beispiel 3

Zu einer Lösung von 105 Teilen Benzil und 121 Teilen Allylbromid in 500 Volumenteilen Dimethylformamid gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 48 Teile Natriummethylat portionsweise hinzu. Nach Zugabe von 2.000 Volumenteilen Wasser wird das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 100 Volumenteilen Chloroform extrahiert und die vereinigten Chloroformextrakte werden sodann dreimal mit jeweils 200 Volumenteilen Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand anschliessend im Vakuum destilliert. Man erhält 115 Teile Benzilmethylallylacetal, das bei 135 bis 136°C/0,3 mm Hg siedet.

#### Beispiel 4

In analoger Weise, wie in Beispiel 3 angegeben, wird Benzilmethylcrotylmonoacetal hergestellt mit dem Siedepunkt von 140 bis 145°C/0,3 mm Hg. Ausbeute: 119 Teile (80% der Theorie).

#### Beispiel 5

Durch Veresterung von 431 Teilen Maleinsäureanhydrid und 325 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 525 Teilen Propylenglykol-1.2 wird ein ungesättigter Polyester hergestellt. Nach Zugabe von 0,01% Hydrochinon wird von dem Polyester eine 66%-ige Lösung in Styrol hergestellt (Lösung A).

97 Teile der Lösung A werden mit 3 Teilen Photoinitiator versetzt (Lösung B). Von dieser Mischung wird die Lagerstabilität (Eintritt der Gelierung) unter Lichtausschluss bei 60°C bestimmt. Für die Photohärtungsversuche wurden zu 100 Teilen der Lösung B 10 Teile einer 1%-igen Lösung von Paraffin (Erweichungsbereich 50 bis 52°C) in Styrol zugesetzt

und das Harz auf mit Photopapier beschichtete Hartfaserplatten mit einem Filmziehgerät (Spaltbreite 500 µm) aufgetragen. Nach etwa 2-minütigem Ablüften werden die Filme mit Leuchtstofflampen mit hohem Anteil an UV-Licht, die im Abstand von 4 cm angeordnet sind, belichtet. Die Härtungsgeschwindigkeit wird durch Messung der Pendelhärte nach König (DIN 53157) bestimmt und ist in Tabelle 1 gemeinsam mit den Farbmessungen der ausgehärteten Filme zusammengestellt.

Tabelle 1

Photoinitiator	Pendelhärte nach Minuten			Farbmessung der Filme: Yellowness-Index nach der Belichtung	Lagerstab. bei 60°C (Std.)
	4	8	10		
Benzilmethylbenzylmonoacetal	90	104	108	18,5	78
Benzilmethylallylmonoacetal	62	92	99	13,8	56–71
Benzilmethylcrotylmonoacetal	74	98	104	11,6	nicht gemessen
Benzildimethylmonoacetal	92	105	108	21,1	80–105

#### Beispiel 6

Ein Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Bisphenol-A-diglycidyläther mit 2 Mol Acrylsäure wird 65%ig in Butandiol-diäcrylat gelöst. Dieser Lösung werden 3 Gewichtsprozent der in Tabelle 2 und 3 aufgeführten Photoinitiatoren zugesetzt. Die Klarlacke werden in einer Schicht von 80 µm auf weisses Photopapier aufgerakelt und mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, Leistung 80 Watt/cm Bogenlänge bestrahlt. Der Abstand Lampe/Lackfilm beträgt 10 cm. Die Proben werden auf einem in seiner Laufgeschwindigkeit kontinuierlich steuerbaren Transportband unter der UV-Lampe hindurchgeführt. Bestimmt wird die Transportgeschwindigkeit (m/min), bei welcher gerade noch eine kratzfeste Aushärtung der Lackfilme erreicht werden kann.

Als «kratzfeste Aushärtung» wird verstanden, dass ein kräftiges Reiben der Lackoberfläche mit dem Fingernagel zu keiner Unterbrechung der Filmoberfläche führt. Ferner wird der Weissgrad (nach Berger) an den mit 11 m/min ausgehärteten Proben bestimmt.

Tabelle 2

Photoinitiator	max. Aushärtungsgeschw. (m/min)	Weissgrad <sup>x</sup> (n. Berger)
Benzoin-n-butyläther	16	93,3
p-tert.-Butyl-trichloracetophenon	16	94,0
Benzildimethylketal	24	92,7
Benzil-methylbenzylketal	24	94,0

<sup>x</sup> der höhere Wert zeigt eine geringere Vergilbung an.

Nach 5-tägiger Lagerung bei 20°C und 65°C werden die mit Photoinitiatoren versetzten Klarlacke nochmals geprüft (s. Tabelle 3).

Tabelle 3

Photoinitiator	max. Aushärtungsgeschwindigkeit in m/min nach 5-Tage-Lagerung bei	
	20°C	65°C
Benzoin-n-butyläther	14	vorz. polymerisiert
p-tert. Butyl-trichloraceto- phenon	16	keine Aushärtung
Benzildimethylketal	24	24
Benzil-methyl-benzylketal	24	24

Ein Urethanacrylat, hergestellt durch Umsetzung von 1 Mol eines Diisocyanates mit 2 Mol Hydroxiethylacrylat, wurde 70%ig in 1,1,1-Trimethylolpropan-triacrylat gelöst, mit 2 Gewichtsprozent Benzilmethyl-äthylketal und 3 Gewichtsprozent Methyldiäthanolamin als kettenübertra-

genden Amin versetzt. Die Lösung wird auf eine Glasplatte in einer Schicht von 20 µm aufgerakelt und wie in Beispiel 5 beschrieben, belichtet. Der Klarlack härtet bei einer Bandgeschwindigkeit von 50 m/min kratzfest aus.