

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **78100236.5**

⑤ Int. Cl.2: **C09D11/10, G03C1/68,**
C08F2/50, C09D7/12

⑳ Anmeldetag: **26.06.78**

③① Priorität: **08.07.77 DE 2730897**

⑤① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79**
Patentblatt 79/2

⑤② Erfinder: **Kuesters, Werner, Dr., Osloer Weg 46, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
Heil, Guenter, Dr., Londoner Ring 72, D-6700 Ludwigshafen (DE)
Fischer, Martin, Dr., Elbinger Weg 1, D-6700 Ludwigshafen (DE)
Eisert, Manfred, Dr., Berner Weg 26, D-6700 Ludwigshafen (DE)
Kast, Hellmut, Dr., An der Tuchbleiche 4, D-6712 Bobenheim-Roxheim 2 (DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB SE**

⑤④ **Photopolymerisierbare Bindemittel.**

⑤⑦ Photopolymerisierbare Bindemittel für Druckfarben, Überzüge und Druckplatten auf der Basis von olefinisch ungesättigten Verbindungen und gegebenenfalls einer polymeren Bindemittelkomponente, enthaltend eine Diaminobenzophenon-Verbindung als Photosensibilisator, werden in ihren toxischen Eigenschaften sowie bezüglich ihrer Lagerstabilität dadurch verbessert, dass sie als Diaminobenzophenon-Verbindung eine solche der Formel $R^1R^2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-NR^3R^4$ enthalten, worin R^1 und R^3 $H(OR^5)_x$ -Reste mit R^5 = Alkylen mit 2 bis 3 C-Atomen und $x = 1, 2$ oder 3 , R^2 und R^4 Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Reste der für R^1 und R^3 genannten Art darstellen.

EP 0 000 342 A1

BASF Aktiengesellschaft

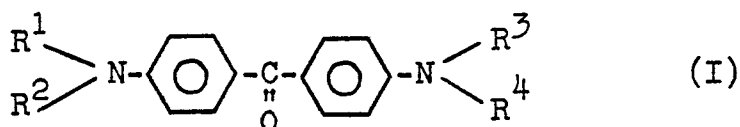
O.Z. 0050/032683

Photopolymerisierbare Bindemittel

- Die Erfindung betrifft photopolymerisierbare Bindemittel für Druckfarben, Überzüge und Druckplatten auf der Basis
5 mindestens einer photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Verbindung sowie gegebenenfalls einer polymeren Bindemittelkomponente, die eine vorteilhafte Diaminobenzophenon-Verbindung als Photosensibilisator enthalten.
- 10 Aminogruppenhaltige Benzophenonderivate sind bekannt. Besonders vielfach ist 4,4'-Bis(N-dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton) und seine Anwendung in Photoinitiatorsystemen oder als Photosensibilisator für photopolymerisierbare Systeme beschrieben (vgl. DT-OS 15 22 359). Es
15 ist ein Nachteil von Michlers Keton, daß seine toxischen Eigenschaften für manche Anwendungszwecke nicht befriedigen, ferner, seine begrenzte Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und seine begrenzte Verträglichkeit mit manchen polaren photopolymerisierbaren Bindemitteln
20 zu wünschen übrig läßt, wodurch bei Erfordernis höherer Konzentrationen an Photosensibilisatoren leicht Trübungen in den entsprechenden Gemischen auftreten, die eine Photopolymerisation störend beeinflussen.
- 25 W/Fe

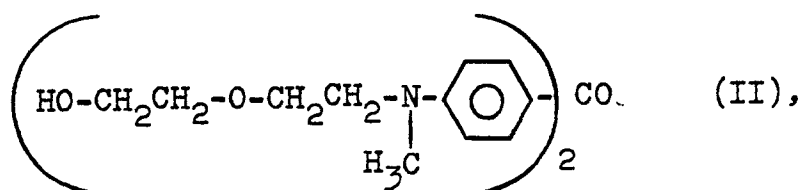
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, für photopolymerisierbare Bindemittel einen Ersatz für Michlers Keton zu finden, der verbesserte toxische Eigenschaften, eine verbesserte Verträglichkeit mit photopolymerisierbaren Gemischen aufweist und eine vielseitige Verwendung als Photosensibilisator bzw. Komponente in Photoinitiatorsystemen für photopolymerisierbare Massen gestattet.

Es wurde nun gefunden, daß photopolymerisierbare Bindemittel für Druckfarben, Überzüge und Druckplatten auf der Basis mindestens einer photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Verbindung sowie gegebenenfalls einer polymeren Bindemittelkomponente, die eine Diaminobenzophenon-Verbindung als Photosensibilisator enthalten, die gewünschten verbesserten Eigenschaften zeigen, wenn sie eine Diaminobenzophenon-Verbindung der Formel (I)

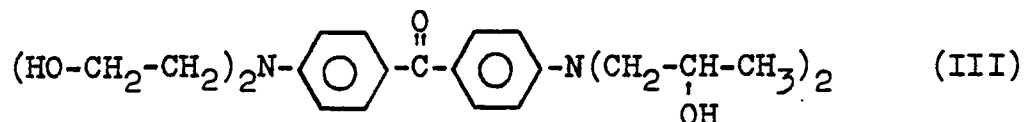


enthalten, worin R^1 und R^3 $\text{H}-(\text{OR}^5)_x$ -Reste mit $R^5 = \text{Alkyl}$ mit 2 bis 3 C-Atomen, $x = 1, 2$ oder 3, R^2 und R^4 Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Reste der für R^1 und R^3 genannten Art darstellen.

Beispiele solcher Verbindungen sind 4,4'-Bis (N- β -hydroxyäthyl-N-methylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(N- β -hydroxyäthyl-N-äthyl-amino)-benzophenon, 4,4'-Bis(N- β -hydroxyäthyl-N-propyl-amino)benzophenon, 4,4'-Bis(N- β -hydroxypropyl-N-methyl-amino)benzophenon, 4,4'-Bis-(N-hydroxypropyl-N-methyl-amino)benzophenon, 4,4'-Bis(N-hydroxyäthoxyäthyl-N-methyl-amino)benzophenon der Formel (II)

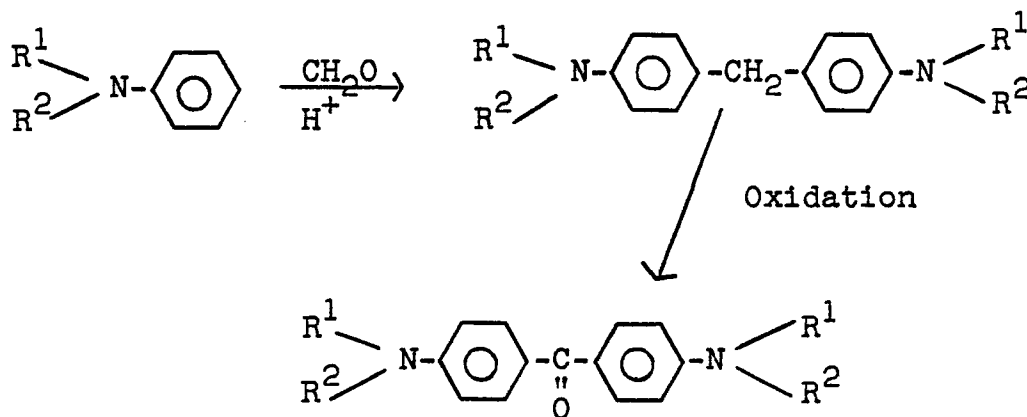


- 5 ferner 4,4'-Bis(N,N-dihydroxyalkyl-amino)-benzophenone wie
 4,4'-Bis(N,N-di-β-hydroxyäthyl-amino)benzophenon, 4,4'-Bis
 (N,N-di-β-hydroxypropyl-amino)benzophenon oder unsymme-
 trisch substituierte Benzophenone wie 4-(N,N-di-β-hydroxy-
 äthylamino)-4'-(N,N-di-β-hydroxypropylamino)benzophenon
 10 der Formel (III)



- 15 Sehr geeignet sind die 4,4'-Bis(N-hydroxyäthyl-N-C₁-C₄-
 alkyl-amino)benzophenone.

Einen technisch einfachen Weg zur Herstellung von N-Hydroxy-
 alkylaminoderivate des Benzophenons stellt die folgende Um-
 20 setzung dar:



30

- Durch Einsatz von Gemischen verschiedener N-Hydroxyalkyl-
 N-alkyl-aniline bzw. N,N-Dihydroxyalkylaniline, für die
 Umsetzung mit Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd in Gegenwart
 35 von Säure lassen sich auch unsymmetrische Derivate des Di-

aminobenzophenons herstellen, wobei als Zwischenprodukte stets die entsprechend substituierten Diaminodiphenylmethane entstehen, die dann durch Oxidation mit Sauerstoff z.B. in Gegenwart von Chloranil und Eisenkomplexen des
5 Dihydrodibenzotetraaza-annulens in die entsprechend substituierten Diaminobenzophenone umgewandelt werden können. Die erfindungsgemäß als Photosensibilisatoren verwendeten Verbindungen lassen sich dann leicht als meist nadelförmig kristalline feste Substanzen mit Schmelzpunkten über 100°C
10 isolieren und reinigen.

Die erfindungsgemäß in photopolymerisierbaren Bindemitteln verwendeten Diaminobenzophenon-Verbindungen weisen bei mit Michlers Keton vergleichbarer Aktivität als Photosensibilisator die Vorteile auf, daß sie weniger toxisch als Michlers Keton sind, in vielen organischen Lösungsmitteln eine
15 bessere Löslichkeit und mit vielen polaren photopolymerisierbaren Gemischen eine verbesserte Verträglichkeit aufweisen.

20 Von besonderem Vorteil ist es, im erfindungsgemäßen Bindemittel neben der Diaminobenzophenon-Verbindung einen weiteren bekannten Photoaktivator mitzuverwenden, wie Benzoin, Benzoinäther, Anthrachinon, Benzil, Benzilmonoalkylketale,
25 Fluorenol, Fluoren, Diacetyl und insbesondere Benzophenon oder ein im Bereich von 300 bis 380 nm niedrig absorbierendes Benzophenonderivat, wie solchen mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{360 \text{ nm}} < 200$, wobei die für die Kombination mit Michlers Keton bekannten molaren Verhältnisse und
30 Mengen angewandt werden können.

Als photopolymerisierbare olefinisch ungesättigten Verbindungen kommen die bekannten niedrigmolekularen Monomeren und Oligomeren (insbesondere mit einem Molekulargewicht
35 unter 2 000) in Frage, die für photopolymerisierbare Binde-

mittel für Druckfarben, Überzugsmittel und für Druckplatten an sich bekannt sind, wobei sich natürlich die Art der Monomeren nach dem Anwendungszweck richtet und nach dem gegebenenfalls mitverwendeten polymeren Bindemittel, mit dem sie verträglich sein sollen. Bevorzugt sind Monomere mit zwei- oder mehr olefinisch ungesättigten photopolymerisierbaren Doppelbindungen allein oder deren Mischungen mit Monomeren mit nur einer olefinisch ungesättigten photopolymerisierbaren Doppelbindung, wobei der Anteil der Monomeren mit nur einer Doppelbindung im allgemeinen nur etwa 5 bis 50 und bevorzugt 5 bis 30 Gewichtsprozent der Gesamtmonomerenmenge beträgt.

Geeignete olefinisch ungesättigte Verbindungen sind Di- und Polyacrylate und -methacrylate, wie sie durch Veresterung von Diolen oder Polyolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure hergestellt werden können, wie die Di- und Tri(meth)acrylate von Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht bis etwa 500, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol (2,2-Dimethylpropandiol) 1,4-Butandiol, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerithrit; ferner die Monoacrylate und Monomethacrylate solcher Diole und Polyole, wie z.B. Äthylenglykol- oder Di-, Tri- oder Tetraäthylenglykolmonoacrylat, Monomere mit zwei- oder mehr olefinisch ungesättigten Bindungen, die Urethangruppen und/oder Amidgruppen enthalten, wie die aus aliphatischen Diolen der vorstehend genannten Art, organischen Diisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten hergestellten niedermolekularen Verbindungen. Genannt seien auch Acrylsäure, Methacrylsäure sowie deren Derivate wie (Meth)acrylamid, N-Hydroxymethyl(meth)-acrylamid oder (Meth)acrylate von Monoalkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen.

Sehr gewährt haben sich erfindungsgemäße Bindemittel, die polare Monomere und/oder polare polymere Bindemittel enthalten, wie Urethanacrylate oder Epoxidacrylate. Bezüglich geeigneter Bindemittelkomponenten sowie der Anwendung der erfindungsgemäßen Systeme sei auf die DT-OS 1 522 359, 2 200 478, 2 358 948, 2 441 148 verwiesen, wobei die erfindungsgemäß verwendeten Diaminobenzophenon-Verbindungen an die Stelle des dort beschriebenen Michlers Keton treten können.

10

Geeignete polymere Bindemittelkomponenten sind z.B. Polyamide, Polyurethane, ungesättigte Polyester sowie Polyesterurethane. In bekannter Weise können die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Bindemittel mit den üblichen Zusätzen vermischt werden, wie thermischen Polymerisationsinhibitoren, Farbstoffen, Weichmachern usw.

15

Besondere Bedeutung kommt der größeren Löslichkeit der erfindungsgemäß angewendeten Photosensibilisatoren bei ihrer Verwendung für eine ausreichende Härtung hoch pigmentierter photopolymerisierbarer Systeme zu, insbesondere bei Verwendung hochabsorbierender Pigmente, z.B. in UV-härtenden Druckfarben mit deckendem Schwarz. Gemäß Beispielen 5 und 6 zeigen die hierbei erzielten Drucke eine stark verbesserte Brillanz. Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich besonders in Schichtdicken kleiner als 10 μ m für UV-härtende Druckfarben, aber auch für Offsetdruckplattenbeschichtungen und als Photoresist-Material.

20

25

Die in den nachstehenden Beispielen und Vergleichsversuchen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

35

Beispiel 1

Eine Mischung aus 151 Teilen N-Methyl-N-hydroxyäthylanilin, 16,5 Teilen Paraformaldehyd und 100 Teilen Eisessig wird
5 1,5 Stunden auf 60 bis 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 230
Teilen Methanol, 25 Teilen Chloranil und 2,5 Teilen des
Eisenkomplexes des Dihydrodibenzotetraazaannulens zu der
Kondensationslösung wird diese bei 50 bis 52°C und 1 bis
3 bar mit Luft behandelt. Die Oxidation wird abgebrochen,
10 wenn fast kein Sauerstoff mehr aufgenommen wird. Aus der
auf 10°C abgekühlten Reaktionsmischung kristallisieren
farblose Nadeln aus, die abgesaugt und mit 190 Teilen
Methanol gewaschen werden. Nach Umkristallisieren aus Me-
thanol werden 885 Teile 4,4'-Bis(N-methyl-N-hydroxyäthyl-
15 amino)benzophenon erhalten mit einem Schmelzpunkt von
153°C.

Beispiel 2

20 Durch homogenes Vermischen der Komponenten bei 90 bis 100°C
wird ein UV-härtbares Bindemittel hergestellt, bestehend
aus 20 % eines Urethanacrylats (hergestellt durch Umsetzung
eines aliphatischen Biuretisocyanats mit stöchiometrischen
Mengen an Hydroxypropylacrylat), 64 % eines weiteren Ure-
25 thanacrylats (hergestellt durch Umsetzung von Hexamethylen-
diisocyanat mit stöchiometrischen Mengen an Hydroxypropyl-
acrylat), 10 % Butandiol-diglycidyläther-diacrylat, 3 %
Benzophenon und 3 % 4,4'-Bis(N-β-hydroxyäthyl-N-methylamino)
benzophenon.

30

Das UV-härtbare Bindemittel ist auch nach 3 monatiger Lage-
rung bei Raumtemperatur klar.

35

Vergleichsversuch A

Genau wie in Beispiel 2 angegeben wird ein UV-härtbares Bindemittel hergestellt, jedoch anstelle von 3 % 4,4'-Bis (N-β-hydroxyäthyl-N-methyl-amino)benzophenon wird 3 % 4,4'-Bis(N-dimethylamino)benzophenon verwendet. Das Bindemittel wird exakt wie jenes von Beispiel 2 etwa 3 Monate lang bei Raumtemperatur gelagert, zeigt dann jedoch eine deutliche Trübung durch feine Kristalle.

10

Beispiel 3

Ein homogenes Gemisch aus 52 % eines Epoxidharz-Acrylats (hergestellt durch Umsetzung eines Bisphenol A-Epichlorhydrin-Harzes mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 190 mit 97 Mol%, bezogen auf die Epoxidgruppen, reiner Acrylsäure), 40 % Pentaerythrittetraacrylat, 4 % Benzophenon und 4 % 4,4'-Bis(N-β-Hydroxyäthyl-N-methyl-amino)benzophenon wird 3 Monate bei Raumtemperatur gelagert. Die Mischung bleibt klar und ungetrübt.

20

Vergleichsversuch B

Genau wie in Beispiel 3 angegeben wird ein homogenes Gemisch hergestellt, jedoch anstelle von 4 % 4,4'-Bis(N-β-hydroxyäthyl-N-methyl-amino)benzophenon wird 4 % 4,4'-Bis(N-dimethyl-amino)benzophenon verwendet. Das Gemisch wird exakt wie jenes von Beispiel 3 3 Monate lang bei Raumtemperatur gelagert. Es zeigt zu diesem Zeitpunkt eine Trübung durch feine Kristalle von 4,4'-Bis(N-dimethyl-amino)benzophenon.

25

30

Beispiel 4 und Vergleichsversuch C

Je ein UV-härtendes Bindemittelgemisch aus 30 % eines

35

Urethanacrylats (hergestellt durch Umsetzung eines aliphatischen Biuretisocyanats mit stöchiometrischen Mengen an Hydroxypropylacrylat), 54 % eines weiteren Urethanacrylats (hergestellt durch Umsetzung von Hexamethylendiisocyanat mit stöchiometrischen Mengen an Hydroxypropylacrylat), 10 % N',N'-Divinyl-2-oxo-hexahydropyrimidin, 3 % Benzophenon und 3 % 4,4'-Bis(N-β-hydroxyäthyl-N-methyl-amino)benzophenon (Beispiel 4) bzw. 3 % Michlers Keton (Vergleichsversuch C) wird getrennt mittels eines Probedruckgerätes in einer Schichtdicke von etwa 1,3 μm auf Kunstdruckpapier aufgedruckt. Die aus den verschiedenen Bindemittelgemischen hergestellten aufgedruckten Schichten werden auf einer handelsüblichen UV-Härtungsanlage, enthaltend 2 Quecksilbermitteldrucklampen mit je einer Leistung von 80 Watt/cm Bogenlänge bestrahlt, und es wird die maximale Transportbandgeschwindigkeit bestimmt, bei der bei Einschalten nur einer Lampe noch eine sofortige klebfreie und abriebfeste Härtung der aufgedruckten Schicht erzielt werden kann.

20 Ergebnis

max. Bandgeschwindigkeit: Beispiel 4: 280 m/min
Vergleichsvers. C: 280 m/min

Beispiel 5 und Vergleichsversuch D

25

In 2 getrennten Ansätzen werden aus
18 % eines Blaupigments (C.I. Pigment Blue 15:3)
82 % des Bindemittels einschließlich Initiatorsystem
von Beispiel 4 (Ansatz = Beispiel 5) sowie aus
18 % des vorgenannten Blaupigments und
82 % des Bindemittels einschließlich Initiatorsystem
von Vergleichsversuch C (Ansatz = Vergleichsversuch D)

35 auf einem Dreiwalzwerk Druckfarben hergestellt. Diese werden

5 "getrennt auf Kunstdruckpapiere mittels eines Probedruck-
gerätes aufgedruckt. Die aufgedruckte Farbmenge wird so
eingestellt, daß die Farbdruke eine optische Dichte von
1,60 bis 1,65 (gemessen mit einem handelsüblichen Auf-
lichtdensitometer) aufweisen. Die Farbdruke werden wie in
Beispiel 4 beschrieben (eine Lampe eingeschaltet) bestrahlt
und die maximale Transportbandgeschwindigkeit bestimmt,
die beträgt

10	Ansatz	max. Bandgeschwindigkeit
----	--------	--------------------------

Beispiel 5

a) frische Druckfarbe	160 m/min
b) Druckfarbe 2 Wochen gelagert	160 m/min

Vergleichsversuch D

a) frische Druckfarbe	150 m/min
b) Druckfarbe 2 Wochen gelagert	130 m/min

20 Die Druckfarbe des Vergleichsversuches D weist nach 2-wöchiger Lagerung eine mattere, körnige Oberfläche auf. Unter dem Mikroskop sind feine Kristalle von Michlers Keton erkennbar.

25 Beispiel 6 und Vergleichsversuch E

in 2 getrennten Ansätzen werden aus

18 % Ruß und

82 % des Bindemittels einschließlich Initiatorsystem
von Beispiel 4 (Ansatz = Beispiel 6)

sowie aus

18 % Ruß und

82 % des Bindemittels einschließlich Initiatorsystem
von Vergleichsversuch C

(Ansatz = Vergleichsversuch E)

- UV-härtende Druckfarben und mit ihnen Farbdruke auf Kunst-
druckpapier mit einer optischen Dichte von 2,0 bis 2,1 her-
gestellt. Die Farbdruke werden wie in Beispiel 4 beschrie-
ben (jedoch sind beide Lampen eingeschaltet) bestrahlt und
5 die maximale Transportbandgeschwindigkeit bestimmt, die be-
trägt

	Ansatz	max. Bandgeschwindigkeit
10	<u>Beispiel 6</u>	
	a) frische Druckfarbe	125 m/min
	b) Druckfarbe 2 Wochen gelagert	125 m/min
	<u>Vergleichsversuch E</u>	
15	a) frische Druckfarbe	80 m/min
	b) Druckfarbe 2 Wochen gelagert	70 m/min

- Auch hier zeigte die Probe des Vergleichsversuchs E nach
2-wöchiger Lagerung infolge einer Kristallisation von
20 Michlers Keton eine mattere Oberfläche.

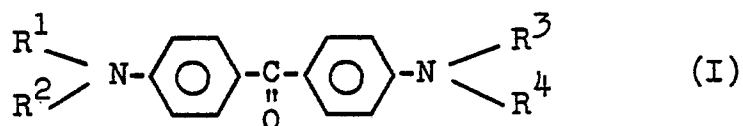
25

30

35

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Bindemittel für Druckfarben, Überzüge und Druckplatten, im wesentlichen bestehend aus mindestens einer photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Verbindung sowie gegebenenfalls einer polymeren Bindemittelkomponente, die eine Diaminobenzophenon-Verbindung als Photosensibilisator enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Diaminobenzophenon-Verbindung der Formel (I)



- enthalten, worin R^1 und R^3 $H(OR^5)_x$ -Reste mit $R^5 =$ Alkylen mit 2 bis 3 C-Atomen und $x = 1, 2$ oder 3, R^2 und R^4 Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Reste, die für R^1 und R^3 genannten Art darstellen.
2. Photopolymerisierbare Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben einer Diaminobenzophenon-Verbindung der Formel (I) Benzophenon oder ein im Bereich von 300 bis 380 nm niedrig absorbierendes Benzophenonderivat enthalten.
3. Photopolymerisierbare Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Diaminobenzophenon-Verbindung der Formel (I) 4,4'-Bis(N-hydroxyäthyl-N-C₁-C₄-alkyl-amino)benzophenon enthalten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 933 682 (A.J.BEAN)</u> * Die Patentansprüche 1 und 2 *	1-3	C 09 D 11/10 G 03 C 1/68 C 08 F 2/50 C 09 D 7/12
A	<u>US - A - 3 966 573 (A.J.BEAN)</u> * Die Patentansprüche 1 bis 5 *	1-3	
A	<u>GB - A - 1 486 911 (SCM CORP.)</u> * Seite 9, Probe 16 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 F 2/50 G 03 C 1/68 C 09 D 11/10 C 09 D 7/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15-08-1978	Prüfer DE ROECK