

(19)

österreichisches  
patentamt

(10)

AT 413 103 B 2005-11-15

(12)

# Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 11/2001 (51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08K 5/03  
(22) Anmeldetag: 2000-12-19 C08F 2/44, G03F 7/00  
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-04-15  
(45) Ausgabetag: 2005-11-15

- (30) Priorität:  
21.12.1999 CH 2343/99 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
JP 7179511A FR 2762001A1  
EP 897710A2

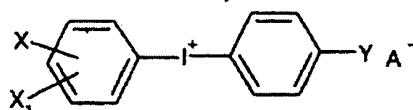
(73) Patentinhaber:  
CIBA SPECIALTY CHEMICALS  
HOLDING INC.  
CH-4057 BASEL (CH).

## (54) IODONIUMSALZE ALS LATENTE SÄURESPENDER

- (57) Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, enthal-

tend  
(a) eine kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbare oder vernetzbare Verbindung; und

(b) mindestens ein Diaryliodoniumsalz der Formel I



C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylmethid, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylimid, und, mit Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder COOR<sub>1</sub> substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, darstellt; und

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl; oder ein- oder mehrmals mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

mit der Massgabe, dass die beiden Phenylringe am Iodatom nicht gleich substituiert sind.

(I), worin

X für verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder für Cyclohexyl steht;

X<sub>1</sub> Wasserstoff oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

mit der Massgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome in X und X<sub>1</sub> mindestens 4 beträgt;

Y lineares C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>-Alkyl oder verzweigtes C<sub>3</sub>-Alkyl ist;

A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe (BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsulfonat, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, Camphersulfonat,

AT 413 103 B 2005-11-15

DVR 0078018

Die Erfindung betrifft ausgewählte Iodoniumsalzverbindungen und deren Verwendung als Photoinitiatoren.

Es ist bekannt, Iodoniumsalze als Photoinitiatoren in kationisch polymerisierbaren Zusammensetzungen zu verwenden. Solche Offenbarungen sind beispielsweise J. V. Crivello, "Photoinitiated Cationic Polymerization" in: UV Curing: Science and Technology, Editor S. P. Pappas, Seiten 24-77, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No. 0-686-23773-0; J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977) und J. V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13, Seiten 173-190 und J. V. Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 4241-4254 (1999) zu entnehmen. In WO 98/46647 A1 sind 4,4'-Dialkylphenyl-Iodoniumverbindungen, die mindestens eine Isopropylgruppe enthalten, in photohärtbaren Zusammensetzungen offenbart. In J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1997, 17, Seite 2463-2465 ist ein spezielles Herstellverfahren für unsymmetrisch substituierte Diaryliodoniumtriflate und trifluoracetate offenbart, mit dem sich 4-tert.-Butylphenyl-2'-methylphenyliodonium-triflat, bzw. -trifluoroacetat herstellen lassen.

Die japanische Veröffentlichung JP 7179511 A beschreibt ein kationisch photopolymerisierbares Harz welches ein Iodoniumsalz als Photoinitiator enthält. Die offenbarten Iodoniumsalze sind jedoch symmetrische Verbindungen, das heißt beide Phenylringe am Iodatom sind gleich substituiert. Die einzige "unsymmetrische" Verbindung hat verzweigte C<sub>19</sub> Substituenten an dem einen Phenylring und verzweigte C<sub>20</sub> Substituenten an dem zweiten Phenylring.

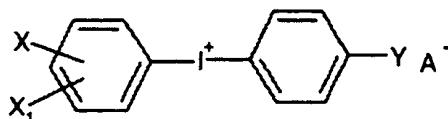
Die französische Veröffentlichung FR 2 762 001 A1 beschreibt Iodoniumsalzverbindungen, welche sich von den erfindungsgemäßen Iodoniumsalzverbindungen um eine Methyleneinheit im Substituenten am Phenylring unterscheiden.

Die europäische Veröffentlichung EP 897 710 A2 beschreibt Zusammensetzungen, die Diaryliodonium-Verbindungen und zusätzlich ein aromatisches Amin enthalten.

Die bisher bekannten und für technische Anwendungen zur Verfügung stehenden Iodoniumsalzhaltigen strahlungsreaktiven Zusammensetzungen sind mit einer Reihe von Nachteilen behaftet, die auf die eingesetzten Iodoniumsalze zurückgeführt werden können. So sind beispielsweise Diphenyliodoniumsalze in den Formulierungen schlecht löslich, was in der Praxis ihre Verwendbarkeit einschränkt, da nur eine geringe Konzentration des Iodoniumsalzes eingesetzt werden kann oder die Gefahr einer Auskristallisation besteht. Außerdem setzen Phenyliodoniumsalze Benzol als Photoproduct frei, das aus der gehärteten Masse, bzw. Beschichtung (z.B. Druckfarbe) in das Substrat migrieren kann, bzw. in die Umgebung abgegeben wird und aus toxikologischen Gründen (z.B. beim Bedrucken von Lebensmittelverpackungen) höchst unerwünscht ist. Die Substitution eines der Phenylringe durch längerkettige Alkyl- oder Alkoxy-substituenten kann zwar die Löslichkeit verbessern, allerdings bleibt der Nachteil der Benzolbildung auch damit noch erhalten. Große Substituenten vermindern in der Regel nicht nur die Reaktivität sondern haben auch erheblich schlechtere Handhabbarkeit der Verbindungen zur Folge, die dann nicht mehr als kristalline Verbindungen anfallen und nur schlecht in der, insbesondere für Anwendungen in der Mikroelektronik erforderlichen, hohen Reinheit hergestellt werden können. Darüberhinaus hat sich herausgestellt, dass Phenyl-Aryl Iodoniumsalze, aus denen bei der Belichtung Benzol entstehen kann, im Ames-Test, der zur ersten Ermittlung eines mutagenen Potentials herangezogen wird, positiv, d.h. mit Verdacht auf mutagene Wirkung, reagieren.

Es wurde nun gefunden, dass strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, enthaltend

- (a) eine kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbare oder vernetzbare Verbindung; und
- (b) mindestens ein Diaryliodoniumsalz der Formel I



5

(I), worin

X für verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder für Cyclohexyl steht;X<sub>1</sub> Wasserstoff oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;mit der Massgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome in X und X<sub>1</sub> mindestens 4 beträgt;Y lineares C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder verzweigtes C<sub>3</sub>-Alkyl ist;A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe (BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsulfonat, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, Campher-sulfonat, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylmethid, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylimid, und, mit Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder COOR<sub>1</sub>, substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, darstellt; undR<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl; oder ein- oder mehrmals mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;

mit der Massgabe, dass die beiden Phenylringe am Iodatom nicht gleich substituiert sind; eine optimale Balance zwischen hoher Empfindlichkeit, guter Lagerstabilität, guter Löslichkeit und geringer Kristallisationsneigung besitzen.

Y ist lineares C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl oder verzweigtes C<sub>3</sub>-Alkyl, z.B. Isopropyl.25 X ist verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl, insbesondere verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl.C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist ebenfalls linear oder verzweigt und hat vorstehend gegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

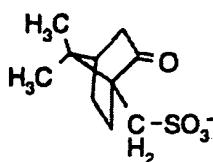
35 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Fluor, vorzugsweise Fluor.

Bei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Halogenalkyl handelt es sich um ein- oder mehrmals mit Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl. Der Alkylrest kann dabei mit mehreren gleichen, jedoch ebenso mit verschiedenen Halogenatomen substituiert sein.40 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsulfonat ist RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, worin R für lineares oder verzweigtes, wie vorstehend beschriebenes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl steht. Beispiele sind Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Pentylsulfonat, Hexylsulfonat.45 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat ist RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, worin R für mit Halogen substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>- oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht. Beispiele sind C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.50 Unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat ist RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, worin R für C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl steht, z.B. Phenyl oder Naphthyl.

Alkyl-substituierte Arylsulfonate sind z.B. Toluolsulfonat, 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonat, 2,4,6-Tris(isopropyl)benzolsulfonat, 4-t-Butylbenzolsulfonat, 4-Dodecylbenzolsulfonat.

55 Halogen-substituierte Arylsulfonate sind z.B. 4-Chlorbenzolsulfonat, 4-Fluorbenzolsulfonat,

2,4,6-Trifluorbenzolsulfonat, Pentafluorbenzolsulfonat.



5 Kamphersulfonat ist

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>- , C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentylxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

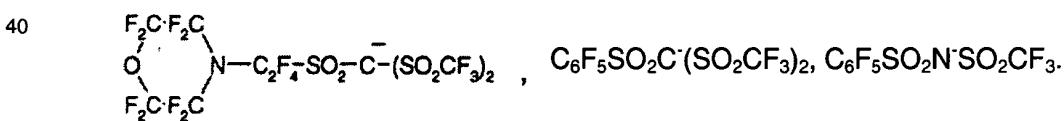
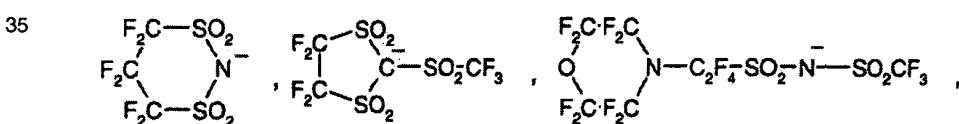
15 Ein- oder mehrmals substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach substituiert.

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylmethid ist R<sub>a</sub>—SO<sub>2</sub><sup>—</sup>C—SO<sub>2</sub>R<sub>b</sub> , C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylimid  
20 SO<sub>2</sub>R<sub>c</sub>

ist R<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub><sup>—</sup>N<sup>—</sup>SO<sub>2</sub>-R<sub>b</sub>, worin R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit N(R<sub>d</sub>)(R<sub>e</sub>) substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkyl bedeuten oder R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> und R<sub>c</sub> mit CF<sub>3</sub> substituiertes Phenyl bedeuten, oder R<sub>a</sub> und R<sub>b</sub> zusammen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Perfluoroalkylen darstellen, welches gegebenenfalls durch -O- unterbrochen ist; R<sub>d</sub> und R<sub>e</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeuten oder R<sub>d</sub> und R<sub>e</sub> zusammen für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Perfluoroalkylen stehen, das gegebenenfalls durch O oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl) unterbrochen ist.

Perfluoroalkyl ist Alkyl welches vollständig durch Fluor substituiert ist, d.h. die Wasserstoffatome sind durch Fluor ersetzt. Das gleiche gilt für Perfluoroalkylen.

30 Beispiele für solche Anionen sind (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>—</sup>, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>—</sup>, (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>—</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>—</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>—</sup>, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>—</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)C<sup>—</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)N<sup>—</sup>, [(3,5-bis-(CF<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N<sup>—</sup>,



45 Diese Anionen sind dem Fachmann bekannt. Die Anionen und deren Herstellung sind z.B. in US 5554664 beschrieben.

Die Stellung der Reste X und Y an den Phenylringen der Iodoniumsalzverbindung der Formel I ist bevorzugt in der 4,4'-Position.

50 Die Stellung der Reste X, X<sub>1</sub> und Y an den Phenylringen der Iodoniumsalzverbindung der Formel I ist bevorzugt in der 2,4,4'-Position.

X<sub>1</sub> ist Wasserstoff oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Besonders bevorzugt ist X<sub>1</sub> Wasserstoff.

Die Summe der Kohlenstoffatome in den Substituenten X und X<sub>1</sub> beträgt in den erfindungsgemässen Verbindungen immer mindestens 4, d.h. die Summe ist 4 oder grösser als 4, z.B. 4-8 usw.

- 5 A ist ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe (BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsulfonat, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, Kamphersulfonat, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylmethid, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylimid, und, mit Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder COOR<sub>1</sub> substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat; z.B. ausgewählt aus der Gruppe (SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat, Kamphersulfonat, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylsulfonat, Phenylsulfonat, p-Methylphenylsulfonat; insbesondere ausgewählt aus der Gruppe (SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat.

Kennzeichnend für die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I ist, dass die beiden Phenylringe am Iod-Atom nicht gleich substituiert sind, d.h. es handelt sich um "unsymmetrische" Iodoniumsalze. X oder X<sub>1</sub> und Y sind also jeweils verschieden. Weiterhin ist zu beachten, dass ein Phenylring immer mindestens durch eine verzweigte Alkylgruppe oder Cycloalkyl substituiert ist. Wobei das verzweigte Alkyl X, sofern X<sub>1</sub> für Wasserstoff steht, mindestens ein C<sub>4</sub>-Alkyl ist. Wenn X<sub>1</sub> ungleich Wasserstoff ist, kann das verzweigte Alkyl X auch ein C<sub>3</sub>-Alkyl sein. Die Summe der Kohlenstoffatome der Reste X+X<sub>1</sub> ist also immer mindestens 4. Ein weiteres Merkmal der erfindungsgemässen Verbindungen ist, dass zwingend beide Phenylringe am Iodatom Substituenten tragen, sodass bei der Spaltung die Bildung von Benzol vermieden wird.

Die erfindungsgemässen Verbindungen offerieren eine optimale Balance zwischen erforderlicher Reaktivität - für die unterschiedlichsten breitgefächerten Anwendungen (wie weiter unten und in den Beispielen beschrieben ist) - guter Löslichkeit in den Formulierungen und, sie verhindern die Abgabe von Benzol. Ausserdem ist durch die Substitution eine geringere toxikologische Belastung zu erwarten.

Generelle Herstellungsverfahren für Aryliodoniumsalzverbindungen sind dem Fachmann geläufig und in der Literatur beschrieben. Analog zu diesen Verfahren lassen sich auch die erfindungsgemässen Photoinitiatorverbündungen der Formel I erhalten. So können Verbindungen der Formel I beispielsweise nach in den US Patenten 4399071 und 4329300 und der DE-OS-2754853 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Möglich ist z.B. die Herstellung der Hexafluorophosphatsalze durch Austausch der Anionen aus den einfachen Salzen der entsprechenden Iodoniumverbindungen (wie z.B. der Bissulfate). Diese Methoden sind z.B. von Beringer et al. in J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959) veröffentlicht. Auch verschiedene Methoden zur Herstellung der oben erwähnten einfachen Salze sind dieser Literaturstelle zu entnehmen. Beispielsweise die Reaktion von zwei aromatischen Verbindungen mit Iodat in Schwefelsäure, die Reaktion von zwei aromatischen Verbindungen mit Iodat in Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure, die Reaktion von zwei aromatischen Verbindungen mit Iodacetyl in der Gegenwart einer Säure oder die Kondensation einer Iodoso-Verbindung, eines Iodosodiacetates oder einer Iodoxy Verbindung mit einer anderen aromatischen Verbindung in der Gegenwart einer Säure.

In manchen Fällen kann auch ein Aryliodid *in situ* oxidiert werden, und dann mit der anderen aromatischen Verbindung kondensieren. Diese Variante der Kondensation verläuft beispielsweise in verdünnter Schwefelsäure (EP 119 068 A1).

Hervorzuheben sind erfindungsgemäss Zuzammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylsulfonat, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes Phenylsulfonat, Kamphersulfonat, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylmethid, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Perfluoroalkylsulfonylimid, und, mit Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder COOR<sub>1</sub> substituiertes Phenylsulfonat, darstellt. Insbesondere ist A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylsulfonat, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes Phenylsulfo-

nat, Kamphersulfonat, und, mit Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder COOR<sub>1</sub> substituiertes Phenylsulfonat.

Insbesondere sind strahlungsempfindliche Zusammensetzungen bevorzugt, worin in den Verbindungen der Formel I

- 5 X für verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl steht;
- X<sub>1</sub> Wasserstoff oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;
- Y lineares C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder verzweigtes C<sub>3</sub>-Alkyl ist;
- A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, Kamphersulfonat, und, mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenylsulfonat, darstellt.

Interessant sind weiterhin Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I

- X für verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder Cyclohexyl steht;
- Y lineares C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder verzweigtes C<sub>3</sub>-Alkyl ist;
- 15 A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsulfonat, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, Kamphersulfonat, und, mit Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder COOR<sub>1</sub> substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylsulfonat, darstellt; und
- R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl, oder ein- oder mehrmals mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

Beispiele für die als Komponente (b) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen geeigneten Verbindungen der Formel I sind 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-pentafluoroethylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-tresylat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-nonaflat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-tosylat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-methoxyphenylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-chlorophenylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-fluorophenylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-2,4,6-trimethylphenylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-2,4,6-(tri-isopropyl)-phenylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-dodecylphenylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-kampher-10-sulfonat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-pentafluorethylsulfonat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-pentafluorethylsulfonat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-nonaflat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-4-trifluoromethylphenylsulfonat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-tosylat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-kampher-10-sulfonat; 4-Cyclohexyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-Cyclohexyl-4'-methylphenyliodonium-pentafluorethylsulfonat; 4-Cyclohexyl-4'-methylphenyliodonium-kampher-10-sulfonat; 4-Cyclohexyl-4'-methylphenyliodonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat; 4-Cyclohexyl-4'-methylphenyliodonium-tosylat; 4-tert.-Butylphenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-tert.-Butylphenyl-4'-methylphenyliodonium-pentafluorethylsulfonat; 4-tert.-Butylphenyl-4'-methylphenyliodonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat; 4-tert.-Butylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-chlorophenylsulfonat; 4-tert.-Butylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-methoxyphenylsulfonat; 4-tert.-Butylphenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-nonafluorobutylsulfonat; 4-Cyclohexyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluoroantimonat; 4-(2-Methylbut-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-nonafluorobutylsulfonat; 4-Isobutylphenyl-2'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat; 4-Isobutylphenyl-4'-ethylphenyliodonium-hexafluorophosphat.

Die Verbindungen der Formel I, wie vorstehend beschrieben, sind neu und bilden daher auch einen Gegenstand dieser Erfindung. Die Bevorzugungen sind ebenfalls wie oben angegeben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten als Komponente (a) z.B. Harze und Verbindungen, die durch Alkyl- oder Aryl-haltige Kationen oder durch Protonen kationisch polymerisiert werden können. Beispiele hierfür sind zyklische Ether, insbesondere Epoxide und Oxetane, sowie Vinylether, hydroxylhaltige Verbindungen. Auch Lactonverbindungen und cyclische Thioether sowie Vinylthioether können eingesetzt werden. Weitere Beispiele sind Aminoplaste oder phenolische Resolharze. Das sind vor allem Melamin-, Harnstoff-, Epoxid-, Phenol-, Acryl-, Polyester- und Alkydharze, insbesondere aber Mischungen von Acryl-, Polyester- oder Alkydharzen mit einem Melaminharz. Darunter fallen auch modifizierte Lackharze wie z.B. acrylmodifizierte Polyester- und Alkydharze. Beispiele für einzelne Typen von Harzen, die unter 5 Begriff Acryl-, Polyester- und Alkydharze fallen, sind z.B. in Wagner, Sarx/Lackkunstharze (München, 1971), Seiten 86 bis 123 und 229 bis 238, oder in Ullmann/Encyclopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Band 15 (1978), Seiten 613 bis 628, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff., beschrieben. Bevorzugt enthält der Lack ein Aminoharz. Beispiele hierfür sind veretherte oder unveretherte Melamin-, Harnstoff-, Guanidin- oder Biuret-Harze. Von besonderer Bedeutung ist die saure Katalyse für 10 die Härtung von Lacken, die veretherte Aminoharze enthalten, wie z.B. methylierte oder butylierte Melaminharze (N-Methoxymethyl-, bzw. N-Butoxymethylmelamin) oder methylierte/butylierte Glycolurile.

15 Es können beispielsweise alle üblichen Epoxide verwendet werden, wie aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Epoxidharze. Es sind dies Verbindungen mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül. Beispiele hierfür sind die Glycidylether und β-Methylglycidylether aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole oder Polyole, z.B. solche des Ethylenglykols, Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diethylen- 20 glykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropans oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilins; die Glycidylether von Di- und Polyphenolen, beispielsweise von Resorcin, von 4,4'-Dihydroxyphenyl-2,2-propan, von Novolaken oder von 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan. Beispiele sind Phenylglycidylether, p-tert-Butylglycidylether, o-Icresylglycidylether, Polytetrahydrofuran-glycidylether, n-Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, C<sub>12/15</sub>-Alkylglycidylether, Cyclohexandimethanol-diglycidylether. Weitere Beispiele sind N-Glycidylverbindungen, z.B. die Glycidyl-verbindungen des Ethylenharnstoffs, 1,3-Propylenharnstoffs oder 5-Dimethylhydantoins oder des 4,4'-Methylen-5,5'-tetramethyldihydantoins, oder 25 solche wie Triglycidylisocyanurat.

30 35 Weitere Beispiele für Glycidyletherkomponenten (a), welche in den erfindungsgemässen Formulierungen zum Einsatz kommen sind beispielsweise Glycidylether von mehrwertigen Phenolen erhalten durch Reaktion von mehrwertigen Phenolen mit einem Überschuss an Chlorhydrin, wie beispielsweise Epichlorhydrin (z.B. Glycidylether von 2,2-Bis(2,3-epoxyprop-oxyphenol)-propan. Weitere Beispiele von Glycidyletherepoxiden, welche im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können sind z.B. in US 3018262 und im "Handbook of Epoxy Resins" von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967), beschrieben.

40 45 Es gibt auch eine Vielzahl von kommerziell erhältlichen als Komponente (a) geeigneten Glycidyletherepoxiden wie beispielsweise Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A, z.B. diejenigen erhältlich unter den Handelsbezeichnungen EPON 828, EPON 825, EPON 1004 und EPON 1010 der Firma Shell; DER-331, DER-332 und DER-334 der Firma Dow Chemical; 1,4-Butandiol-diglycidylether von Phenolformaldehyd-Novolak, z.B. DEN-431, DEN-438 der Firma Dow Chemical; und Resorcinol Diglycidylether; Alkylglycidylether, wie beispielsweise C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Glycidylether, z.B. HELOXY Modifier 7, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Glycidylether, z.B. HELOXY Modifier 8, Butylglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 61, Kresylglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 62, p-tert-Butylphenylglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 65, polyfunktionelle Glycidylether, wie beispielsweise Diglycidylether von 1,4-Butandiol, z.B. HELOXY Modifier 67, Diglycidylether von Neopentylglykol, z.B. HELOXY Modifier 68, Diglycidylether von Cyclohexandimethanol, z.B. 50 HELOXY Modifier 107, Trimethylolethan-triglycidylether, z.B. HELOXY Modifier 44, Trimethy- 55

1olpropan-triglycidylether, z.B. HELOXY Modifer 48, Polyglycidylether von aliphatischen Polyo-  
len, z.B. HELOXY Modifier 84 (alle HELOXY-Glycidylether sind von der Firma Shell erhältlich).

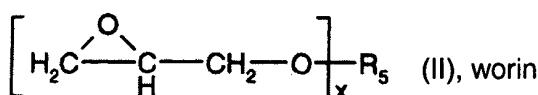
5 Geeignet sind auch Glycidylether, die Copolymeren von Acrylestern enthalten, wie z.B. Styrol-  
Glycidylmethacrylat oder Methylmethacrylat-Glycidylacrylat. Beispiele sind 1:1 Styrol/Glyci-  
dylmethacrylat, 1:1 Methylmethacrylate/Glycidylacrylat, 62.5:24:13.5 Methylmethacrylat/Eth-  
ylacrylate/Glycidylmethacrylat.

10 Die Polymere der Glycidyletherverbindungen können beispielsweise auch andere Funktionalitä-  
ten enthalten, sofern diese die kationische Härtung nicht beeinträchtigen.

15 Andere als Komponente (a) geeignete, bei der Firma Ciba Spezialitätenchemie kommerziell  
erhältliche, Glycidyletherverbindungen sind polyfunktionelle flüssige und feste Novolakglycidyl-  
etherharze, wie z.B. PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 und ECN 9699.

20 Selbstverständlich können als Komponente (a) auch Mischungen von verschiedenen Glycidyl-  
etherverbindungen verwendet werden.

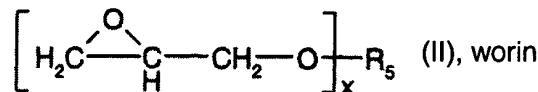
Die Glycidylether (a) sind beispielsweise Verbindungen der Formel II



25 x eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet; und

R<sub>5</sub> einen einwertigen bis sechswertigen Alkyl- oder Arylrest darstellt.

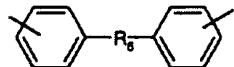
Bevorzugt sind z.B. Glycidyletherverbindungen der Formel II



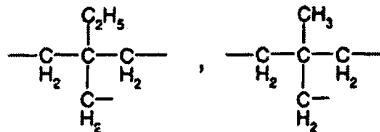
30 x eine Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet; und

35 R<sub>5</sub> wenn x = 1 ist, unsubstituiertes oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, Naphthyl,  
Anthracyl, Biphenylyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbro-  
chenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl darstellt, oder

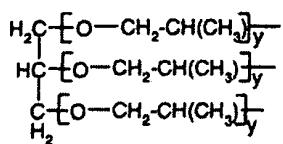
40 R<sub>5</sub> wenn x = 2 ist, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit  
Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes  
C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylen, oder eine Gruppe



45 R<sub>5</sub> wenn x = 3 ist, für einen Rest



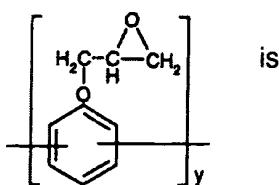
, oder



steht;

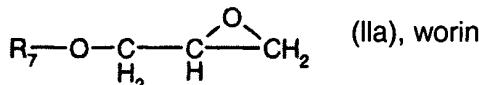
50 y eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet; und

R<sub>6</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, Sauerstoff oder



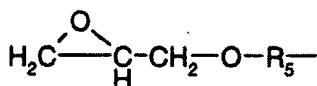
ist.

Die Glycidylether (a) sind z.B. Verbindungen der Formel IIa

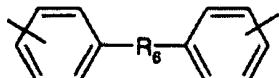


R<sub>7</sub> unsubstituiertes oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl; Naphthyl; Anthracyl; Biphenylyl; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; oder eine Gruppe der Formel

15 darstellt;



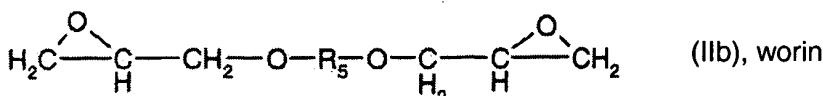
20 R<sub>5</sub> Phenylen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, oder eine Gruppe bedeutet; und



25

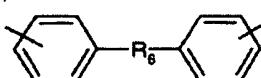
R<sub>6</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen oder Sauerstoff ist

Bevorzugt sind die Glycidylether Verbindungen der Formel IIb



35

R<sub>5</sub> Phenylen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, oder eine Gruppe bedeutet; und



40

R<sub>6</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen oder Sauerstoff ist.

Weitere Beispiele für die Komponente (a) sind Polyglycidylether und Poly-(β-methylglycidyl)-ether, die durch Umsetzung einer mindestens zwei freie alkoholische und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit dem entsprechenden Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder auch in Gegenwart eines sauren Katalysators mit nachfolgender Alkalibehandlung, erhältlich sind. Es können auch Mischungen von verschiedenen Polyolen dabei verwendet werden.

50 Diese Ether lassen sich mit Poly(epichlorhydrin) aus acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol und Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit, aus cycloaliphatischen Alkoholen, wie Resorcit, Chinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexen-3, und

55

aus Alkoholen mit aromatischen Kernen, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin und p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan, herstellen. Man kann sie ferner aus einkernigen Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon, sowie mehrkernigen Phenolen, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan herstellen.

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Polyglycidylethern und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)ethern sind die durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral und Furfural, und Phenolen, wie zum Beispiel Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 3,5-Dimethylphenol, 4-Chlorphenol und 4-tert.-Butylphenol, erhältlichen Novolake.

Poly-(N-glycidyl)-verbindungen können beispielsweise durch Dehydrochlorierung der Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit mindestens zwei Aminowasserstoffatome enthaltenden Aminen, wie Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-amjnophenyl)-methan, Bis(4-aminophenyl)-propan, Bis-(4-methylaminophenyl)-methan und Bis(4-aminophenyl)ether, -sulfon und -sulfoxid erhalten werden. Weitere geeignete Poly-(N-glycidyl)-verbindungen sind Triglycidylisocyanurat sowie N,N'-Diglycidyllderivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff, und Hydantoinen, wie zum Beispiel 5,5-Dimethylhydantoin.

Poly-(S-glycidyl)-verbindungen sind ebenfalls geeignet. Beispiele sind die Di-S-glycidyllderivate von Dithiolen, wie Ethan-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether.

In Betracht als Komponente (a) kommen auch Epoxidharze, in welchen die Glycidylgruppen bzw.  $\beta$ -Methylglycidylgruppen an Heteroatome verschiedener Art gebunden sind, z.B. das N,N,O-Triglycidyl derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether/Glycidylester der Salicylsäure oder p-Hydroxybenzoësäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin und 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoinyl-3)-propan.

Bevorzugt werden Diglycidylether von Bisphenolen. Beispiele dafür sind Bisphenol A-diglycidylether, wie z.B. ARALDIT GY 250 von Ciba Spezialitätenchemie, Bisphenol F-diglycidylether und Bisphenol S-diglycidylether. Besonders bevorzugt ist Bisphenol A-diglycidylether.

Weitere Glycidylverbindungen von technischer Bedeutung sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellithsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

Beispiele für Polyepoxide, die keine Glycidylverbindungen sind, sind die Epoxide des Vinylcyclohexans und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro-[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, (3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat), Butadiendiepoxid oder Isoprendiepoxid, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

Weitere geeignete Epoxidverbindungen sind z.B. Limonenmonoxid, epoxidiertes Sojabohnenöl, Bisphenol-A und Bisphenol-F Epoxidharze, wie z.B. Araldit® GY 250 (A), Araldit® GY 282 (F), Araldit® GY 285 (F) (der Firma Ciba Spezialitätenchemie), sowie photovernetzbare Siloxane, die Epoxidgruppen enthalten.

Weitere geeignete kationisch polymerisierbare oder vernetzbare Komponenten (a) sind z.B. auch den US Patenten 3117099, 4299938 und 4339567 zu entnehmen.

Aus der Gruppe der aliphatischen Epoxide eignen sich insbesondere die monofunktionellen

$\alpha$ -Olefinepoxide mit einer unverzweigten Kette bestehend aus 10, 12, 14 und 16 Kohlenstoffatomen.

- 5 Dadurch, dass heute eine grosse Anzahl von verschiedenen Epoxidverbindungen im Handel erhältlich ist, können die Eigenschaften des Bindemittels weitgehend variieren. Eine Variationsmöglichkeit, z.B. je nach vorgesehener Verwendung der Zusammensetzung, besteht in der Verwendung von Mischungen verschiedener Epoxidverbindungen sowie im Zusatz von Flexibilisatoren und Reaktivverdünern.
- 10 Die Epoxidharze können zur Erleichterung des Auftrages mit einem Lösungsmittel verdünnt werden, beispielsweise, wenn der Auftrag durch Spritzen geschieht. Vorzugsweise wird jedoch die Epoxidverbindung in lösungsmittelfreiem Zustand verwendet. Bei Raumtemperatur zähflüssige bis feste Harze können im heissen Zustand aufgetragen werden.
- 15 Weiterhin geeignet als Komponente (a) sind alle üblichen Vinylether, wie aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Vinylether sowie auch Silizium-haltige Vinylether. Es sind dies Verbindungen mit mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei Vinylethergruppen im Molekül. Beispiele für Vinylether, die sich für die Verwendung in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen, sind Triethylenglycoldivinylether, 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, der Propenylether von Propylenkarbonat, Dodecylvinylether, tert.-Butylvinylether, tert.-Amyl-vinylether, Cyclohexylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Ethylenglycolmonovinylether, Butandiolmonovinylether, Hexandiolmonovinylether, 1,4-Cyclohexandimethanolmonovinyl-ether, Diethylenglycolmonovinylether, Ethylenglycoldivinylether, Ethylenglycolbutylvinyl-ether, Butandiol-1,4-divinylether, Hexandioldivinylether, Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglycoldivinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Tetraethylenglykoldivinylether, Pluriol-E-200-divinylether, Polytetrahydrofurandivinyl-ether-290, Trimethylolpropantrinvinylether, Dipropylenglykoldivinyl-ether, Octadecylvinylether, (4-Cyclohexyl-methylenoxyethen)-glutarsäure-methylester und (4-Butyloxyethen)-isophthalsäureester.
- 20
- 25
- 30 Beispiele für hydroxylhaltige Verbindungen sind Polyesterpolyole, wie z.B. Polycaprolactone oder Polyesteradipatpolyole, Glykole und Polyetherpolyole, Castoröl, hydroxyfunktionelle Vinyl und Acrylharze, Celluloseester, wie z.B. Celluloseacetatbutyrat, und Phenoxyharze.
- Weitere kationisch härtbare Formulierungen sind z.B. der EP-A-119 425 zu entnehmen.
- 35 Bevorzugt werden als Komponente (a) cycloaliphatische Epoxide, oder Epoxide auf Basis von Bisphenol A verwendet.
- 40 Erfindungsgemäss ist daher auch eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, worin die Komponente (a) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der cycloaliphatischen Epoxyverbindungen, Glycidylether, Oxetanverbindungen, Vinylether, säurevernetzbaren Melaminharze, säurevernetzbaren Hydroxymethylenverbindungen und säurevernetzbaren Alkoxymethylenverbindungen ist.
- 45 Falls gewünscht, kann die erfindungsgemässen Zusammensetzung ebenfalls radikalisch polymerisierbare Komponenten enthalten, wie z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere, Oligomere oder Polymere. Geeignete Materialien enthalten mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und sind fähig eine Additionspolymerisation einzugehen.
- 50 Beispiele geeigneter Monomere, die eine ethylenische Doppelbindung enthalten sind Alkyl- und Hydroxyalkylacrylate und Methacrylate, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl- und 2-Hydroxyethyl- (Meth)Acrylat, Stearylacrylat, Isobornylacrylate. Weitere geeignete Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)Acrylamide, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und halogensubstituiertes Styrol, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid und Vinylidenchloride.
- 55

Beispiele geeigneter Monomere, die wenigstens zwei Doppelbindungen enthalten sind Glyceroldiacrylate, Glyceroltriacrylate, Ethylenglycoldiacrylate, Diethylenglycoldiacrylate, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylate, 1,3-Propanedioldiacrylat, 1,3-propanedioldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylate, Hexamethylenglycoldiacrylat, Bisphenol-A-diacrylate, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Pentaerythritoltriacrylat oder -tetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexanedioldiacrylat, Sorbitolhexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan und Trishydroxyethyl-isocyanurat-trimethacrylat; die Bis-acrylate und Bis-methacrylate von Poly(ethylenglycol) mit Molekulargewicht 200-500, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Triallylphosphat, Triallylisocyanurate und Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Poly-ester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polysterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 A1 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymeren aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Funktionalisierte Acrylate sind ebenfalls geeignet. Beispiele für geeignete Monomere welche üblicherweise verwendet werden, um das Basispolymer (the backbone) des funktionalisierten Acrylat- oder Methacrylatpolymers zu bilden, sind Acrylat, Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylate, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, usw.. Zusätzlich werden geeignete Anteile von funktionellen Monomeren während der Polymerisation copolymerisiert, um die funktionellen Polymere zu erhalten. Säurefunktionalisierte Acrylat- oder Methacrylatpolymere werden erhalten indem säurefunktionelle Monomere, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure verwendet werden. Hydroxyfunktionelle Acrylat- oder Methacrylatpolymere werden aus hydroxyfunktionellen Monomeren, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat und 3,4-Dihydroxybutylmethacrylat erhalten. Epoxyfunktionalisierte Acrylat- oder Methacrylatpolymere werden erhalten, indem epoxy-funktionelle Monomere, wie z.B. Glycidylmethacrylat, 2,3-Epoxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxybutylmethacrylate, 2,3-Epoxyhexylmethacrylat, 10,11-Epoxyundecylmethacrylat, usw. eingesetzt werden. Es ist auch möglich, isocyanatfunktionelle Polymere aus isocyanatefunctionalisierten Monomeren, wie z.B. meta-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanat zu erhalten.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymeren hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymeren.

Beispiele für geeignete mono- oder polyfunktionelle ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Mischungen von gesättigten Di- oder Polycarbonsäuren mit ungesättigten Carbonsäuren können jedoch ebenfalls verwendet werden. Beispiele für geeignete gesättigte Di- oder Polycar-

bonsäuren umfassen z.B. Tetrachlorophthalsäure, Tetrabromophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Heptandicarbonsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, usw..

- 5 Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in  
10 Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12  
15 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-( $\beta$ -hydroxy-ethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

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

25 Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythritriacylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythritriacylat, Dipentaerythrit-tetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritocta-acrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythritrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexitaconat, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldi-itaconat, Sorbit-triacrylat, Sorbit-tetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetra-methacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

40 Geeignete ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren und aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylenediamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylenediamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- $\beta$ -aminoethyl-ether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di( $\beta$ -aminoethoxy)- oder Di( $\beta$ -amino-propoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen.  
50 Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan,  $\beta$ -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[ $(\beta$ -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

55 Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein.

Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten 5 Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es

10 kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivate, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

15 Weiterhin können sowohl gleichermassen radikalisch wie auch kationisch vernetzbare Verbindungen verwendet werden. Solche enthalten beispielsweise sowohl eine Vinylgruppe, wie auch eine cycloaliphatische Epoxygruppe. Beispiele dafür sind JP-A-2-289611 und US Patent Nr. 6048953 beschrieben.

20 Auch Mischungen von zwei oder mehreren dieser radikalisch polymerisierbaren Materialien können verwendet werden.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen 25 um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

30 Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 2000-2000000, bevorzugt 5000-1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäure-alkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Phenolharze, Cellulosederivate, wie z.B. Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, Polyolefine, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat); und Polyamide.

45 Die nachstehend unter (C1) aufgeführten Harze können ebenfalls als radikalisch härtbare Komponente verwendet werden. Von besonderem Interesse sind z.B. ungesättigte Acrylate mit reaktiven funktionellen Gruppen. Die reaktive funktionelle Gruppe kann beispielsweise aus einer Hydroxyl-, Thiol-, Isocyanat-, Epoxy-, Anhydrid-, Carboxyl-, Amino- oder blockierten Aminogruppe, ausgewählt sein. Beispiele für ungesättigte Acrylate, welche OH-Gruppen enthalten, sind Hydroxyethyl- und Hydroxybutylacrylate und ebenso Glycidylacrylate.

50 Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyryat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Auch Trockenöle, wie z.B. Leinsamenöl, mit Leinsamenöl modifizierte Alkydharze, Holzöl und Sojaöl können enthalten sein. Die

Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

5 Demnach können die strahlenhärtbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ebenfalls enthalten:

(A1) Verbindungen mit einer oder mehreren freien radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, welche zusätzlich mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten, die in Additions- und/oder Kondensationsreaktionen reaktiv ist (Beispiele sind vorstehend angegeben);

(A2) Verbindungen mit einer oder mehreren freien radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, welche zusätzlich mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten, die in Additions- und/oder Kondensationsreaktionen reaktiv ist, wobei diese zusätzliche funktionelle Gruppe komplementär oder reaktiv zur zusätzlichen funktionellen Gruppe der Komponente (A1) ist;

(A3) mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die in Additions- und/oder Kondensationsreaktionen reaktiv im Hinblick auf die funktionellen Gruppen der Komponente (A1) oder (A2) ist, die zusätzlich zu den freien radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhanden sind.

Die Komponente (A2) trägt in jedem Fall die Gruppen, welche komplementär oder reaktiv im Hinblick auf die Komponente (A1) sind. In einer Komponente können ebenfalls verschiedene Typen von funktionellen Gruppen vorhanden sein.

25 Komponente (A3) stellt eine Komponente dar, die weitere funktionelle Gruppen enthält, die in Additions- und/oder Kondensationsreaktionen reaktiv sind, und die fähig sind mit den funktionellen Gruppen von (A1) oder (A2) zu reagieren, die zusätzlich zu den freien radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhanden sind. Die Komponenten (A3) enthält keine freien radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Beispiele für solche Kombinationen (A1), (A2), (A3) sind der WO 99755785 A1 zu entnehmen.

Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl, Isocyanat, Epoxy, Anhydrid, Carboxyl und blockierte Aminogruppen. Beispiele sind vorstehend beschrieben.

35 Bestandteile der thermisch härtbaren Komponente (C) sind beispielsweise thermisch härtbare Lack- oder Beschichtungssystem-Bestandteile wie sie in der Technik üblich sind. Die Komponente (C) kann daher aus einer Vielzahl von Bestandteilen bestehen.

40 Beispiele für die Komponente (C) sind Oligomere und/oder Polymere abgeleitet von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und Derivaten davon, z.B. Polyacrylate und Polymethacrylate, Polymethylmethacrylate schlagfest-modifiziert mit Butylacrylat, Polyacrylamide und Polyacrylonitrile. Weitere Beispiele der Komponente (C) sind Urethane, Polyurethane abgeleitet auf der einen Seite von Polyethern, Polyester und Polyacrylaten mit freien Hydroxylgruppen und auf der 45 anderen Seite von aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten, und Edukten davon. Die Komponente (C) umfasst daher z.B. auch vernetzbare Acrylharze abgeleitet von substituierten Acrylisäureestern, z.B. Epoxyacrylate, Urethanacrylate und Polyesteracrylate. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze und Modifizierungen davon, welche mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten, Polyisocyanuraten und Epoxyharzen 50 vernetzt sind, können ebenfalls Bestandteil der Komponente (C) sein.

Die Komponente (C) ist beispielsweise generell ein filmbildendes Bindemittel, basierend auf einem thermoplastischen oder thermohärtbaren Harz, vor allem auf einem thermohärtbaren Harz. Beispiele dafür sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxy- und Polyurethanharze und Mischungen davon. Beispiele dafür sind etwa in Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry, 5. Ed., Bd. A18, S. 368-426, VCH, Weinheim 1991 zu finden.

Die Komponente (C) kann außerdem ein kalt-härtbares oder heiss-härtbares Bindemittel sein, wobei gegebenenfalls der Zusatz eines Härtungskatalysators von Vorteil ist. Geeignete Katalysatoren, die die Durchhärtung des Bindemittels beschleunigen sind beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A18, S. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 zu entnehmen.

Spezifische Beispiele für als Komponente (C) geeignete Bindemittel sind:

1. Oberflächenbeschichtungen basierend auf kalt- oder heiss-vernetzbaren Alkyd-, Acrylat-, Polyester-, Epoxy- oder Melaminharzen oder Mischungen solcher Harze, gegebenenfalls mit Zugabe eines Härtungskatalysators;

2. zwei-Komponenten Polyurethan Oberflächenbeschichtungen basierend auf hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;

3. ein-Komponenten Polyurethan-Oberflächenbeschichtungen basierend auf blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten, die während des Erwärmens deblockiert werden; es ist auch möglich gegebenenfalls Melaminharze zuzugeben;

4. ein-Komponenten Polyurethan-Oberflächenbeschichtungen basierend auf aliphatischen oder aromatischen Urethane oder Polyurethanen und hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen;

5. ein-Komponenten Polyurethan-Oberflächenbeschichtungen basierend auf aliphatischen oder aromatischen Urethanacrylaten oder Polyurethanacrylaten mit freien Amingruppen in der Urethanstruktur und Melaminharzen oder Polyetherharzen, gegebenenfalls unter Zugabe eines Härtungskatalysators;

6. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;

7. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf (Poly)ketiminen und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyacetoacetatharz oder einem Methacrylamidoglycolatmethylester;

8. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf carboxyl- oder aminogruppenhaltigen Polyacrylaten und Polyepoxiden;

9. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen und einer Polyhydroxy- oder Polyaminokomponente;

10. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf acrylathaltigen Anhydriden und Polyepoxiden;

11. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf (Poly)oxazolinen und anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen oder ungesättigten Acrylatharzen oder aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;

12. zwei-Komponenten Oberflächenbeschichtungen basierend auf ungesättigten Polyacrylaten und Polymalonaten;

13. Thermoplastische Polyacrylat-Oberflächenbeschichtungen basierend auf thermoplastischen

Acrylatharzen oder extrinsisch vernetzenden Acrylatharzen in Kombination mit veretherten Melaminharzen;

14. Oberflächenbeschichtungs-Systeme basierend auf Urethan(meth)acrylat mit (Meth)acryloylgruppen und freien Isocyanatgruppen und auf ein oder mehreren Verbindungen, die mit Isocyanaten reagieren, z.B. freie oder veresterte Polyole. Solche Systeme sind z.B. in EP 928800 A1 publiziert.

Blockierte Isocyanate, die ebenfalls als Komponente (C) eingesetzt werden können, sind z.B. in Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen, Seiten 159-160, Vincentz Verlag, Hanover (1993) beschrieben. Es handelt sich um Verbindungen, in denen die hochreaktive NCO-Gruppe durch Reaktion mit spezifischen Resten, z.B. primärem Alkohol, Phenol, Essigsäureethylesterr,  $\epsilon$ -Caprolactam, Phthalimid, Imidazol, Oxim oder Amin, "blockiert" ist. Das blockierte Isocyanat ist stabil in flüssigen Systemen und ebenso in der Gegenwart von Hydroxygruppen. Beim Erwärmen wird die blockierende Gruppe (Schutzgruppe) wieder entfernt und die NCO-Gruppe wird frei.

1-Komponenten (1K) und 2-Komponenten (2K) Systeme können als Komponente (C) verwendet werden. Beispiele für solche Systeme sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A18, Paints and Coatings, Seiten 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991) beschrieben.

Es ist möglich, die Zusammensetzung durch spezifische Anpassung zu optimieren, z.B. durch Variation des Bindemittel/Vernetzer Verhältnisse. Solche Massnahmen sind dem Fachmann bekannt und in der Beschichtungstechnologie üblich.

Im erfindungsgemässen Härtungsverfahren, ist die Komponente (C) vorzugsweise eine Mischung basierend auf Acrylat/Melamin (und Melaminderivaten), 2-Komponenten Polyurethan, 1-Komponenten Polyurethan, 2-Komponenten Epoxy/Carboxy oder 1-Komponenten Epoxy/Carboxy. Mischungen solcher Systeme sind auch möglich, beispielsweise der Zusatz von Melamin (oder Derivativen davon) zu 1-Komponenten Polyurethanen.

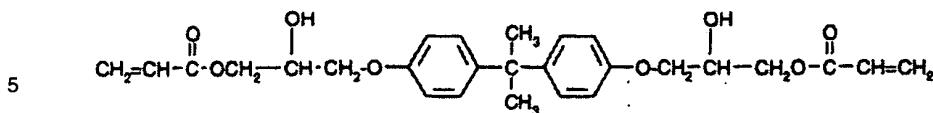
Komponente (C) ist bevorzugt ein Bindemittel basierend auf einem Polyacrylat mit Melamin oder auf einem Melaminderivat oder ein System basierend auf einem Polyacrylat und/oder Polyesterpolyol mit einem unblockierten Polyisocyanat oder Polyisocyanurat.

Komponente (C) kann ausserdem monomere und/oder oligomere Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Bindungen (Präpolymere), die zusätzlich mindestens eine oder mehrere OH, NH<sub>2</sub>, COOH, Epoxy oder NCO Gruppen enthalten (= C1), welche zur Reaktion mit dem Bindemittel- und/oder dem Vernetzer-Bestandteil der Komponente (C) fähig sind, enthalten. Nach dem Aufbringen und thermischen Härten, werden die ethylenisch ungesättigten Bindungen durch Bestrahlung mit UV-Licht in eine vernetzte, hochmolekulare Form überführt. Beispiele für solche Komponenten (C) sind z.B. in der oben erwähnten Publikation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Bd. A18, Seiten 451-453, oder von S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva und R. Mizuguchi in Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486, oder von H. Terashima und O. Isozaki in JOCCA 1992 (6), 222, beschrieben.

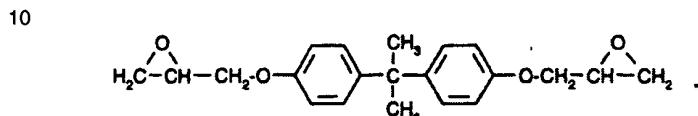
(C1) kann beispielsweise auch ein OH-gruppenhaltiges ungesättigtes Acrylat sein, z.B. Hydroxyethyl- oder Hydroxybutylacrylat oder ein Glycidylacrylat. Komponente (C1) kann jede beliebige Struktur haben (z.B. kann sie Polyester-, Polyacrylat-, Polyether-Einheiten, usw. enthalten), vorausgesetzt, dass sie eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und zusätzlich freie OH, COOH, NH<sub>2</sub>, epoxy oder NCO Gruppen enthält.

(C1) kann beispielsweise auch erhalten werden durch Umsetzung eines epoxy-funktionellen Oligomers mit Acrylsäure oder Methacrylsäure. Ein typisches Beispiel eines OH-funktionellen

Oligomers mit vinylichen Doppelbindungen ist



erhalten durch Reaktion von  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  mit



- 15 Eine weitere Möglichkeit, Komponente (C1) zu erhalten ist beispielsweise die Reaktion eines Oligomers, das nur eine Epoxygruppe enthält und das eine frei OH-Gruppe an einer anderen Position des Moleküls hat.

20 Das Mengenverhältnis der radikalisch-strahlenhärtbaren-polymerisierbaren Komponenten zu der thermisch-polymerisierbaren Komponente (C) in den UV- und thermisch-vernetzbaren Formulierungen ist nicht kritisch. "Dual-cure"-Systeme sind dem Fachmann bekannt, welcher deshalb mit den optimalen Mischungsverhältnissen der radikalisch- und thermisch-vernetzbaren Komponente - je nach Verwendungszweck- vertraut ist. Zum Beispiel kann das Verhältnis im Bereich von 5:95 bis 95:5, von 20:80 bis 80:20 oder von 30:70 bis 70:30, z.B. von 40:60 bis 25 60:40, liegen.

30 Beispiele für "Dual-cure"-Systeme, d.h. Systeme, die sowohl strahlungshärtbare als auch thermisch härtbare Komponenten, enthalten, können u.a. US 5922473, Spalten 6 bis 10 entnommen werden.

35 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können weiterhin als Komponente (a) nicht-wässrige Beschichtungszusammensetzungen basierend auf einem oxidativ trocknenden Alkydharz, das mit mindestens einer, vorzugsweise zwei oder mehr, funktionellen Gruppe(n), die fähig ist (sind) Polymerisations- oder Polykondensationsreaktionen in Gegenwart einer Säure einzugehen, enthalten. Beispiele für solche Harze sind vinyletherfunktionalisierte Alkydharze, acetalfunktionalisierte Alkydharze, und/oder alkoxy silanfunktionalisierte Alkydharze, acetalfunktionalisierte Alkydharze, und/oder alkoxy silanfunktionalisierte Alkydharze, wie z.B. in WO 99/47617 A1 vorgeschlagen. Diese modifizierten Alkydharze können alleine oder in Kombination mit anderen Alkydharzen eingesetzt werden. Wenigstens ein Teil der Alkydharz-Zusammensetzung in der nicht-wässrigen Beschichtung ist oxidativ trockend durch das Einfügen einer grossen Anzahl von ungesättigten, aliphatischen Verbindungen, worin zumindest ein Teil mehrfach ungesättigt ist.

45 Formulierungen, welche als Komponente (a) diese modifizierten Alkydharze enthalten, können gegebenenfalls zusätzlich zum Photoinitiator (b) einen oxidativen Trockner enthalten. Geeignete oxidative Trockner sind z.B. Metall-Sikkative. Als geeignete Sikkative können beispielsweise die Metallsalze von (cyclo)aliphatischen Säuren, wie etwa Octansäure und Naphtensäure aufgeführt werden, die zu verwendenden Metalle sind beispielsweise Kobalt, Mangan, Blei, Zirkonium, Kalzium, Zink und Seltene Erde Metalle. Mischungen von Sikkativen können verwendet werden. Bevorzugt sind Metallsalze von Kobalt, Zirkonium und Kalzium, oder Mischungen davon. Die Sikkative (berechnet als Metall) werden üblicherweise in einer Menge von 0.001 bis 50 3 Gew.-% eingesetzt.

55 Ausserdem kann es unter bestimmten Bedingungen von Vorteil sein zusätzlich zum Diaryliodoniumsalz der Formel (I) einen oder mehrere Mono- oder Bisacylacylphosphinoxidphotoinitiatato-

- ren zu verwenden, wenn als Komponente (a) die modifizierten Alkydharze eingesetzt werden. Geeignete Monoacyl- oder Bisacylphosphinoxidphotoinitiatoren umfassen beispielsweise Monoacylphosphinoxide wie (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenyl-phosphinoxid (Lucirin® TPO) oder (2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenyl-ethoxy-phosphinoxid oder Bisacylphosphinoxidphotoinitiatoren wie Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphinoxid, Bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,2,4-trimethylpentyl-phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxypyphenyl)phosphinoxid und Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid. Diese Monoacyl- oder Bisacylphosphinoxide werden zweckmässig in einer Menge von 0.5 - 5 % verwendet.
- 10 Wenn Komponente (a) modifizierte Alkydharze enthält, so ist es möglich, zusätzlich zum Photoinitiator (b), einen oxidativen Trockner und geeignete Monoacyl- oder Bisacylphosphinoxidphotoinitiatoren zu verwenden.

Die als Komponente (a) verwendeten Alkydharze enthalten eine grosse Anzahl an ungesättigten aliphatischen Verbindungen, wovon zumindest ein Teil mehrfach ungesättigt ist. Die ungesättigten aliphatischen Verbindungen, welche bevorzugt für die Herstellung dieser Alkydharze verwendet werden, sind ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren, insbesondere mehrfach ungesättigte aliphatische Monocarbonsäuren. Beispiele für mono-ungesättigte Fettsäuren sind Myristoleinsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure, Gadoleinsäure, Erukasäure, und Ricinolsäure. Bevorzugt werden Fettsäuren enthaltend konjugierte Doppelbindungen, wie dehydrierte Rizinusöl-Fettsäure und/oder Holzöl-Fettsäure, verwendet. Andere geeignete Monocarbosäuren umfassen Tetrahydrobenzoësäure und hydrogenierte oder nicht-hydrogenierte Abietinsäure oder deren Isomere. Falls gewünscht, kann die jeweilige Monocarbonsäure ganz oder teilweise als Triglycerid, z.B. als pflanzliches Öl, bei der Herstellung des Alkydharzes verwendet werden. Falls gewünscht, können Mischungen von zwei oder mehr solcher Monocarbonsäuren oder Triglyceriden eingesetzt werden, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren gesättigten (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Monocarbosäure, z.B., Pivalinsäure, 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, 4-tert.Butyl-benzoësäure, Cyclopentancarbonsäure, Naphthensäure, Cyclohexancarbonsäure, 2,4-Dimethylbenzoësäure, 2-Methylbenzoësäure, und Benzoësäure.

Falls gewünscht können auch Polycarbonsäuren in das Alkydharz integriert werden, wie etwa Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 5-tert-Butylisophthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Succinsäure, Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, dimerisierte Fettsäuren, Cyclopantan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Endoisopropyliden-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,2,4,5-tetracarbonsäure und Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure. Falls gewünscht, kann die jeweilige Carbonsäure als Anhydrid oder in dert Form eines Esters, z.B., eines Esters von einem Alkohol mit 1-4 Kohlenstoffatomen, verwendet werden.

Zusätzlich kann das Alkydharz aus di- oder polyvalenten Hydroxylverbindungen zusammengesetzt sein. Beispiel geeigneter divalerter Hydroxylverbindungen sind Ethylenlykol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, und 2-Methyl-2-cyclohexyl-1,3-propandiol. Beispiele geeigneter Triole sind Glycerol, Trimethylethan und Trimethylolpropan. Geeignete Polyole mit mehr als 3 Hydroxylgruppen sind Pentaerythritol, Sorbitol und veretherte Produkte von den jeweiligen Verbindungen, wie etwa Ditrimethylolpropan und Di-, Tri- und Tetrapentaerythritol. Bevorzugt werden Verbindungen mit 3-12 Kohlenstoffatomen, z.B., Glycerol, Pentaerythritol und/oder Dipentaerythritol verwendet.

Die Alkydharze können durch direkte Veresterung der Bestandteile erhalten werden, mit der Option, dass einige dieser Komponenten bereits in Esterdiole oder Polyesterdiole überführt worden sind. Ausserdem können die ungesättigten Fettsäuren in der Form eines trocknenden Öles, wie etwa Leinsamenöl, Thunfischöl, dehydriertes Rizinusöl, Kokusnussöl und dehydratier-

tes Kokusnussöl, eingesetzt werden. Durch Umesterung mit den anderen zugegebenen Säuren und Diolen wird dann das fertige Alkydharz erhalten. Diese Umesterung wird zweckmäßig bei einer Temperatur im Bereich von 115 bis 250°C durchgeführt, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Toluol und/oder Xylool. Die Reaktion wird zweckmäßig in der Gegenwart

5 eines katalytischen Anteils eines Umesterungskatalysators ausgeführt. Beispiele für solche geeigneten Umesterungskatalysatoren umfassen Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure, basische Verbindungen, wie ein Amin oder Verbindungen wie Kalziumoxid, Zinkoxid, Tetraisopropylorthotitanat, Dibutylzinnoxid, und Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid.

- 10 Die Vinylether-, Acetal- und/oder Alkoxy silan-Verbindungen, die als Teil der Komponente (a) verwendet werden, enthalten bevorzugt mindesten zwei Vinylether-, Acetal- und/oder Alkoxy silangruppen und haben ein Molekulargewicht von 150 oder mehr. Diese Vinylether-, Acetal- und/oder Alkoxy silanverbindungen können z.B. erhalten werden durch Reaktion von kommerziell erhältlichen Vinylether-, Acetal- und/oder Alkoxy silanverbindungen enthaltend eine Vinylether-, Acetal- und/oder Alkoxy silangruppe und zusätzlich höchstens eine funktionelle Amino-, Epoxy-, Thiol-, Isocyanat-, Acryl-, Hydrid- oder Hydroxylgruppe, mit einer Verbindungen mit mindestens zwei Gruppen, die fähig sind mit einer Amino-, Epoxy-, Thiol-, Isocyanat-, Acryl-, Hydrid- oder Hydroxylgruppe zu reagieren. Als Beispiele können Verbindungen mit mindestens 20 zwei Epoxy-, Isocyanat-, Hydroxyl- und/oder Estergruppen oder Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch oder ethynlenisch ungesättigten Gruppen aufgeführt werden.

Bevorzugt als Komponente (a) ist eine Zusammensetzung in welcher die Vinylether-, Acetal- und/oder Alkoxy silanverbindungen kovalent an das Alkydharz gebunden werden durch Zusatz über eine reaktive Gruppe wie eine Amino-, Hydroxyl-, Thiol-, Hydrid-, Epoxy- und/oder Isocyanatgruppe. Dazu müssen diese Verbindungen mindestens eine zur Bildung eines Adduktes mit den im Alkydharz vorhandenen reaktiven Gruppen fähige Gruppe enthalten.

Um Vinylethergruppen in das Alkydharz einzuführen, wird eine Vinyloxyalkylverbindung, deren Alkylgruppe mit einer reaktiven Gruppe, wie etwa einer Hydroxyl-, Amino-, Epoxy- oder Isocyanatgruppe, die fähig ist ein Addukt mit einer oder mehreren der im Alkydharz vorhandenen reaktiven Gruppen zu bilden, substituiert ist, verwendet.

Bevorzugt als Komponente (a) sind Zusammensetzungen in denen das Verhältnis der Anzahl von oxidativ trocknenden Gruppen, die im Alkydharz vorhanden sind, zur Anzahl der in der Gegenwart einer Säure reaktiven Gruppen im Bereich von 1/10 bis 15/1, insbesondere von 1/3 bis 5/1, beträgt. Anstelle eines einzelnen modifizierten Alkydharzes können verschiedene Alkydharze eingesetzt werden, wobei ein Alkydharz hochmodifiziert und die anderen weniger oder überhaupt nicht modifiziert sind.

40 Beispiele für Vinyletherverbindungen, die fähig sind, kovalent an das Alkydharz gebunden zu werden, sind Ethylenglykolmonovinylether, Butandiolmonovinylether, Hexandiolmonovinylether, Triethylenglykolmonovinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether, 2-Ethylhexan-diolmonovinylether, Polytetrahydrofuranmonovinylether, Tetraethylenglykolmonovinylether, Trimethylolpropandivinylether und Aminopropylvinylether.

45 Addukte können z.B. gebildet werden durch Reaktion der Vinyletherverbindungen enthaltend eine Hydroxyl- oder Aminogruppe mit einem Überschuss eines Diisocyanates, gefolgt von einer Reaktion dieses freien Isocyanatgruppen enthaltenden Adduks mit den freien Hydroxylgruppen des Alkydharzes. Bevorzugt wird ein Verfahren verwendet, worin zunächst die freien Hydroxylgruppen des Alkydharzes mit einem Überschuss eines Polyisocyanats reagieren, und dann die freien Isocyanatgruppen mit einer aminogruppen- oder hydroxylgruppenhaltigen Vinyletherverbindung reagieren. Anstelle eines Diisocyanats, kann auch ein Diester verwendet werden. Umesterung der im Alkydharz vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuss des Diesters, gefolgt von einer Umesterung oder Uramidierung der verbleibenden Estergruppen 55 mit hydroxyfunktionellen Vinyletherverbindungen bzw. amino-funktionellen Vinyletherverbindun-

gen, ergibt vinyletherfunktionelle Alkydharze. Ausserdem ist es möglich, während der Herstellung des Alkydharzes (Meth)acrylatgruppen in das Alkydharz einzuführen, durch Durchführung der Herstellung in der Gegenwart eines hydroxy-funktionellen (Meth)acrylatesters, wie etwa Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), und anschliessender Reaktion des so funktionalisierten Alkydharzes mittels einer Michael Reaktion mit einer vinylethergruppenhaltigen und einer primären-aminogruppenhaltigen Verbindung sowie anschliessender Reaktion mit z.B. einer Isocyanatverbindung, um ein nicht-basisches Stickstoffatom zu erhalten.

Ein Beispiel für eine solche Umsetzung ist zB. beschrieben in WO 99/47617A1. Veresterung von Rizininfettsäure mit Dipentaerythritol, gefolgt von einer Umesterung von freien Hydroxylgruppen mit Diethylmalonat und 4-Hydroxybutylvinylether in einem geeigneten Verhältnis, führt zu einem vinyletherfunktionellen Alkydharz, das sich zur Verwendung als Komponente (a) eignet.

Zur Herstellung von acetalfunktionellen Alkydharzen wird normalerweise von Dialkylacetal, funktionalisiert mit einer Aminogruppe, Gebrauch gemacht. Beispiele geeigneter Acetalverbindungen sind 4-Aminobutyraldehyddimethylacetal und 4-Aminobutyraldehyddiethylacetal. Das Alkydharz wird modifiziert durch Zugabe des Aminoacetalmonomers zu einem Alkydharz das mit Isocyanatgruppen, Estergruppen eines niedrigsiedenden Alkohols oder (Meth)acrylatgruppen funktionalisiert ist. Das so erhaltene dialkylacetal-modifizierte Alkydharz kann in die Beschichtungszusammensetzung mit einem hohen Feststoffgehalt und einer niedrigen Viskosität eingebbracht werden. Ausserdem kann die Herstellung von acetalfunktionellen Alkydharzen durch Reaktion von Hydroxyacetal mit den Carboxylgruppen des Alkydharzes durchgeführt werden, oder durch Reaktion einer Diisocyanat- oder Diesterverbindung mit den Hydroxylgruppen des Alkydharzes.

Ein Beispiel für diese Herstellungsmethode ist in WO 99/47617 A1 beschrieben, z.B die Verste-  
30 rung eines hydroxyl-funktionellen Alkydharzes mit Diethylmalonat, gefolgt von einer Umamidie-  
rung der freien Estergruppe mit 4-Aminobutyraldehyddimethylacetal in einem geeigneten Ver-  
hältnis. Das so erhaltene acetal-modifizierte Alkydharz ist als Komponente (a) geeignet.

Um Alkoxy silangruppen in das Alkydharz einzuführen, wird gebrauch gemacht von einer Siloxanverbindung mit einer oder mehreren reaktiven Gruppe(n), welche anschliessend mit einem oder mehreren Bestandteilen, die das Alkydharz bilden, reagiert werden. TDAS sind z.B. Alkoxy silane der Formel:

$X_a\text{-Si}(R_1)_b(R_2)_c$ , worin

$R_1$  Alkoxy oder Oxyalkylenalkoxy darstellt, oder, falls X für Wasserstoff steht, Halogen bedeutet;  $R_2$  ist eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe, und X bedeutet Wasserstoff oder eine Alkylgruppe substituiert mit einer Amino-, Isocyanat-, Mercapto- oder Epoxygruppe;  $a = 1$  bis  $3$ ;  $b = 1$  bis  $3$ ;  $c = 0$  bis  $2$ , und  $a + b + c = 4$ .

$R_1$  ist bevorzugt eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe und  $R_2$  ist bevorzugt eine Gruppe mit nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen.

Beispiele geeigneter Siloxanverbindungen sind 3-Aminopropyl-triethoxysilan, Polyglykolether-modifiziertes Aminosilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyltris-methoxy-ethoxyethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxy-silan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyldimethoxy-silan, N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Ureidopropyl-triethoxysilan, 3,4,5-Dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan und 3-Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan, Triethoxysilan, Diethoxymethylsilan, Dimethoxymethylsilan, Trimethoxysilan, Trichlorosilan, Triiodosilan, Tribromosilan, Dichloromethylsilan und Dibromomethylsilan.

Das Alkydharz kann z.B. modifiziert werden durch Einfügen eines aminogruppenmodifizierten Alkoxy silans zu einem Alkydharz, das mit einem Polyisocyanat oder einem Polyester eines niedrigsiedenden Alkohols modifiziert ist. Hydrid-funktionelle Alkoxy silane können direkt an das Alkyd gebunden sein, d.h., ohne Modifikation mit einem Verbindungsmolekül wie etwa einem Diisocyanat oder Diester, durch Zufügen einer Verbindung enthaltend eine Silylhydridgruppe zu einer ethylenisch ungesättigten Gruppe im Alkydharz. Diese Zugabe wird durch ein Übergangsmetall katalysiert. In diesem Verfahren wird bevorzugt Gebrauch gemacht von einem halogenierten Silylhydrid und, zur Beendigung der Additionsreaktion, Überführung in eine Alkoxy silanverbindung mit einem niedrigsiedenden Alkohol. Die Additionsreaktion verläuft vorteilhaft 10 in der Abwesenheit von sterisch hindernden Gruppen und verläuft optimal, wenn die ethylenisch ungesättigten Gruppen Endgruppen sind, wie z.B. bei Estern der 10-Uncdecencarbonsäure.

Beispiele für die Herstellung von alkoxy siloxanmodifizierten Alkydharzen sind beschrieben in WO 99/47617. Veresterung eines hydroxyl-funktionellen Alkydharzes mit Diethylmalonat, gefolgt von einer Ummidierung der freien Estergruppe mit 3-Aminopropyltriethoxysilan in einem geeigneten Verhältnis führt zu einem alkoxy silan-modifizierten Alkydharz. Außerdem kann hydroxyl-modifiziertes Alkydharz mit einem Überschuss Isophorondiisocyanat, gefolgt von der Reaktion der freien Isocyanatgruppen mit 3-Aminopropyltriethoxysilan, umgesetzt werden. Beide nach diesen beschriebenen Verfahren erhaltenen alkoxy siloxan-modifizierten Alkydharze 20 sind geeignet zur Verwendung in Komponente (a).

Falls der erfindungsgemäßen Formulierung radikalisch polymerisierbare Komponenten zugegeben werden, ist es ggf. von Vorteil, ebenfalls einen oder ein Gemisch von entsprechenden radikalischen Photoinitiator(en) zuzugeben. Z.B. Benzophenon und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. α-Hydroxycyclohexylphenylketon oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, 2-Hydroxy-1-[3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on, α-Hydroxy- oder α-Aminoacetophenon, wie z.B. (4-Methyl-thiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketal, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalat und -derivate, Mono- oder Bisacylphosphinoxid, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)-phosphinoxid.

Andere zusätzliche Komponenten können beispielsweise hydroxy-funktionelle Komponenten wie z.B. Alkohole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, hydroxylgruppenhaltige Polyurethane, Rhizinusöl usw. sein. Beispiele sind aliphatische und cycloaliphatische Polyole wie Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β-hydroxy-ethyl)amin, Trimethylethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit. Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können. Beispiele für Ester sind: Trimethylolpropenatriacrylat, Trimethylethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimeth-acrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythritriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythritriacrylat, Dipentaerythrit-tetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritocta-acrylat, Penta-erythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaery-thrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaery-thritrisitaconat, Dipentaerythritpentitaconat, Dipentaerythrithexitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butan-diolditaconat, Sorbitriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesterac-

rylate und -methacrylate, Glycerindi- und -tri-acrylat, 1,4-Cyclohexadiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

- 5 Weiterhin können die Iodoniumsalzverbindungen der Formel I z.B. auch als durch Licht aktivierbare Härter für siloxangruppenhaltige Harze dienen. Diese Harze können z.B. entweder über eine säurekatalysierte Hydrolyse eine Selbstkondensation eingehen oder mit einer zweiten Harzkomponente, wie z.B. einem polyfunktionellen Alkohol, einem hydroxylgruppenenthaltenden Acryl- oder Polyesterharz, einem partiell verseiften Polyvinylacetat oder einem Polyvinylalkohol, vernetzt werden. Diese Art der Polykondensation von Polysiloxanen ist beispielsweise beschrieben in J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science Band 5, Seite 593, Pergamon Press, Oxford, 1989.

15 In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen wird der Photoinitiator (b) zweckmässig in einer Menge von 0.05% bis 15%, z.B. 0.5% bis 10%, vorzugsweise 0.1% bis 5%, bezogen auf die Zusammensetzung, verwendet.

20 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können in zahlreichen Anwendungen, z.B. in kationisch strahlenhärtbaren Druckfarben, in ggf. pigmentierten, kationisch strahlenhärtenden Überzugsmassen, in kationisch strahlenhärtbaren Klebstoffen, Beschichtungen und Formteilen, einschliesslich Glasfaser- und Carbonfaserverstärkte Verbundwerkstoffe und Innenlagen und Aussenlagen von Leiterplatten, eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen umfassen auch Klebstoffe, wie sie zum Beispiel zum Verkleben (DVD-Bonding) bei der Herstellung von Digital Versatile Disks (DVD) eingesetzt werden und beispielsweise beschrieben sind in: WO 99/66506, WO 99/63017, JP 11241055 A2 Heisei, JP 11181391 A2 Heisei, WO 98/31765, wie auch als strahlenhärtbare Laminating Adhesives für flexible Verpackungen (s. z.B. US-Patent 5328940), Optische Klebstoffe (z.B. German Patent Application DD 225985) und Pressure Sensitive Adhesives (z.B. US-Patent 4988741 und Europäisches Patent EP 115870).

30 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden vorteilhaft dort eingesetzt, wo harte, auf Papier, Glas, Metall, Silizium, Polycarbonat, Acrylatpolymeren und anderen Polymersubstraten gut haftende, nur wenig während der Härtung schrumpfende Beschichtungen, Verklebungen oder photopolymerisierte formstabile dreidimensionale Formteile (z.B. für Rapid Prototyping) benötigt werden.

35 Bevorzugt ist auch eine wie vorstehend beschriebene Zusammensetzung enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) zusätzliche Additive (c) und/oder Sensibilisatorverbindungen (d) und ggf. weitere Photoinitiatoren (e).

40 Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator verschiedene Additive (c) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, sowohl weisse als auch bunte Pigmente, Farbstoffe, Antistatika, Adhäsionsverbesserer, Netzmittel, Verlaufshilfsmittel, Gleitmittel, Wachse, Antihärtmittel, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer, sowie andere z.B. in der Lack- und Beschichtungstechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten.

45 Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente als zusätzliche Additive (c) enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt, einige Beispiele sind Titandioxid-Pigmente, z.B. vom Rutil- oder Anatas-Typ, Russ, Zinkoxid, Zinkweiss, Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickelti-

tangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Wismutvanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylmethanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazo-Ion- und Chinophthalonpigmente.

Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden. Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in der Technik üblichen Mengen beigefügt, beispielsweise in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, oder 10 bis 10 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Formulierungen können beispielsweise auch organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen enthalten. Beispiele sind Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Übliche Konzentrationen sind beispielsweise 0.1 bis 20 %, insbesondere 1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Masse.

Gegebenenfalls können die zugesetzten Pigmente, latenten Pigmente oder Farbstoffe bzw. zugesetzte andersfarbige Vorstufen solcher Pigmente und Farbstoffe, so ausgewählt werden, dass sie in Gegenwart der durch Bestrahlung aus dem Iodoniumsalz gebildeten Säure einen 20 Farbumschlag erleiden. Solche Zusammensetzungen zeigen dann durch Faränderung an, dass sie bestrahlt wurden und können z.B. als auch als Dosis-Indikatoren bei Bestrahlungen, z.B. für UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, Röntgenstrahlung, usw. eingesetzt werden.

Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses 25 Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (c) sind in der Technik üblich und werden demnach in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren als weitere Additive (d) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben 30 bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Phenothiazinderivate, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe, sowie Anthracenderivate, wie z.B. 9-Methylanthracen, 9,10-Dimethylanthracen, 9-Methoxyanthracen, 35 9,10-Diethoxyanthracen, 9-Anthracenmethanol, insbesondere 9,10-Dimethoxy-2-ethyl-anthracen und 9,10-Diethoxyanthracen. Weitere geeignete Photosensibilisatoren sind z.B. in WO 9847046 A1 genannt.

Erfindungsgemäß sind daher auch strahlungsempfindliche Zusammensetzungen wie oben 40 beschrieben enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a1) oder (a2) und (b) mindestens eine Sensibilisatorverbindung (d); insbesondere Benzophenon, Thioxanthon, Anthracen oder Derivate davon.

Es können auch Elektronendonorverbindungen, wie z.B. Alkyl- und Aryl- Amindonor Verbindungen in der Zusammensetzung verwendet werden. Solche Verbindungen sind z.B. 4-Dimethylaminobenzoësäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoësäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril und 1,2,4-Tri-methoxybenzol. Solche Donorverbindungen werden bevorzugt in einer Konzentration von 0.01-5%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0.05-0.50 %, bezogen auf die Formulierung eingesetzt.

Weitere Beispiele für geeignete Photosensibilisatoren (d) sind

#### 1. Thioxanthone

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Chloro-4-propoxythioxanthon, 1-Cyano-3-chlorothioxanthon,

5 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)-thioxanthon,

10 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthone-

15 3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetra-methylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, 1,3-Dimethyl-2-hydroxy-9H-thioxanthen-9-on-2-ethylhexyl-

ether, Thioxanthon-2-polyethyleneglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

15

## 2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon,

20 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methyl-

thiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid Monohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-

25 N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolmethanaminiumchlorid;

## 3. 3-Acylkumarine

3-Benzoylkumarin, 3-Benzoyl-7-methoxykumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorokumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-kumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-kumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxykumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylamino-kumarin), 3-Iso-

30 butyroylkumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di-(allyloxy)-kumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminokumarin, 3-Iso-

35 butyroyl-7-dimethylaminokumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 3-Benzoylbenzo[f]kumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylkumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxykumarin;

## 4. 3-(Aroylmethylen)-thiazoline

40

3-Methyl-2-benzoylmethylene-β-naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylene-benzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen-β-naphthothiazolin;

## 5. Andere Carbonylverbindungen

45

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetyl naphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberon, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanon, α-(Para-dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-on oder 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon,

50 2-Benzoyl-3-(4-dimethylaminophenyl)-2-propene-nitril, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid.

Die vorstehend beschriebenen Sensibilisatoren (d) sind in der Technik üblich und werden demnach in in der Technik üblichen Mengen, bevorzugt in einer Konzentration von 0.05-5%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0.1-2%, bezogen auf die Zusammensetzung einge-

55

setzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich auch weitere Photoinitiatoren (e) enthalten, wie z.B. kationische Photoinitiatoren, Photo-Säurebildner und radikalische Photoinitiatoren als Co-Initiatoren in Mengen von 0.01 bis 15%, vorzugsweise von 0.1 bis 5%.

Beispiele für kationische Photoinitiatoren und Säurebildner sind Phosphoniumsalze, Diazoniumsalze, Pyridiniumsalze, Sulfoniumsalze, Ferroceniumsalze, wie z.B. ( $\eta^6$ -Isopropylbenzol)( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-eisen-II-hexafluorophosphat <sup>RTM</sup>Irgacure 261, Nitrobenzylsulfonate, Alkyl- und Aryl- N-Sulfonyloxyimide sowie weitere bekannte Alkylsulfonsäureester, Haloalkylsulfonsäureester, 1,2-Disulfone, Oximsulfonate, Benzointosylat, Tolylsulfonyloxy-2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon sowie weitere bekannte beta-Ketosulfone, beta-Sulfonylsulfone, Bis(alkylsulfonyl)diazomethan, Bis(4-tert-butyl-phenylsulfonyl)diazomethan, Benzoyl-tosyl-diazomethan, Iminosulfonate und Imidosulfonate und Trichloromethyl-s-triazine sowie andere halogenalkylgruppenhaltige Verbindungen und weitere Verbindungen, die unten unter (b1) genannt sind.

Beispiele für radikalische Photoinitiatoren als Co-Initiatoren sind Carbonylverbindungen, wie in US-Patent 4560709 beschrieben, 1-Benzoylcyclohexanol, 2-Benzoyl-2-propanol, oligo[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]propanon] und 2-Hydroxy-1-(3-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)phenyl]-1,1,3-trimethyl-indan-5-yl]-2-methyl-propan-1-on.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, wie Siebdruckfarbe, Flexodruckfarbe oder Offsetdruckfarbe, als Klarlack, als Buntlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Pulverlacke, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Strassenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnpüllmassen, als strahlungshärtbare Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Antihaltbeschichtungen, als Laminierharze, als Photorests, z.B. Galvanoresists, Aetz- oder Permanentresists, sowohl flüssig als auch Trockenfilme, als photostrukturierbare Dielektrika, und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern (Color Filter) für jeden Bildschirmtyp oder zum Erzeugen von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz Anzeigen, für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgittern), zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen, z.B. als Elektroisoliermassen oder als Überzüge für optische Fasern, für Drahtlacke (coil coating), als IndikatorSysteme für UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Elektronenstrahlung und zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten, z.B. für die Stereolithographie sowie für Verbundwerkstoffe (Composites), z.B. Für Glas- oder Carbon-, bzw. Graphitfaser-verstärkte Verbundwerkstoffe. Die Zusammensetzungen eignen sich weiterhin zur Herstellung von optischen Linsen, z.B. Kontaktlinsen oder Fresnel Linsen, sowie zur Herstellung von medizinischen Geräten, Hilfsmitteln oder Implantaten.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Marmor, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO<sub>2</sub>, auf denen eine Beschichtung oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung oder eine strukturierte Resistenschicht aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten

keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, Methylamylketon, N-Methylpyrrolidon, gamma-Butyrolacton, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxy-  
5 ethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Milchsäureethylester, Propylene-carbonat und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen  
10 entfernt.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung,  
15 sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 0,1 µm bis mehr als 100 µm, bevorzugt 0,5 Mikrometer bis 50 Mikrometer. Bei der Herstellung von dreidimensionalen Objekten, z.B. mit der Stereolithographie, sind die realisierbaren Abmessungen der Objekte nur durch die Große des Belichtungsgeräts begrenzt.  
20

25 Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden z.B. Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und quellungsfrei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik, wie Galvanoresist, Aetzresist, sowohl in flüssigen als auch Trockenfilmen, Lötstopresist, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern ("Color filters") für jeden beliebigen Typ von Bildschirm, oder zur Bildung von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz-Anzeigen, für die Herstellung von Druckplatten, wie z.B. Offsetdruckplatten, für die Herstellung von Druckformen für den Hochdruck, den Flachdruck, den Tiefdruck, Flexodruck oder Siebdruckformen, die Herstellung von Reliefkopien, z.B. zur Herstellung von Texten in Blindenschrift, für die Herstellung von Stempeln, für den Einsatz beim Formteilätzen oder 30 den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Die Zusammensetzungen können auch als photostrukturierbare Dielektrika, zur Verkapselung von Materialien oder als Isolatorbeschichtung für die Herstellung von Computer Chips, gedruckten Schaltungen und anderen elektrischen oder elektronischen Teilen. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.  
35

40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildvervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Darin eingeslossen sind Materialien zur holografischen Informationsspeicherung, z.B. für holografische Abbildungen oder 3-dimensionale holografische Datenspeicherung. Weiterhin sind diese Materialien auch in Farbprüfsystemen einsetzbar. Bei dieser Technologie können auch Formulierungen angewendet werden, die Mikrokapseln enthalten, und zur Bilderzeugung kann dem Belichtungsschritt ein thermischer Schritt nachgeschaltet sein. Derartige Systeme und Technologien und ihre Anwendung sind z.B. im Patent US 5376459 beschrieben.  
45

50 Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z.B. Folien aus Polyester, Cellulose-acetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Laminate und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte  
55

Schaltungen 1,0 µm bis ca. 100 µm.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I, als strahlungsempfindlicher Säurespender bei der Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten,

5 Dentalmassen, Stereolithographie-Harzen, Klebstoffen, Antihafbeschichtungen, Farbfiltern, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer erfindungsgemässen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren

10 zur Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine erfindungsgemäss Zusammensetzung auf ein Substrat aufgebracht wird und anschliessend bildmässig belichtet wird.

Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Bestrahlung durch eine Maske, die  
15 ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, eine Metallmaske, eine Chrommaske auf einem transparenten Träger, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. Bilder können auch durch Interferenz zweier Strahlen oder Bilder erzeugt  
20 werden, beispielsweise für holographische Anwendungen. Es ist auch möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu benutzen, welche Pixel um Pixel angesteuert werden können um digitale Bilder zu erzeugen, wie z.B. von A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre im Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 und von K.-P. Nicolay in Offset  
25 Printing 1997, 6, p. 34-37, beschrieben.

Die Verbindungen der Formel I können, wie bereits erwähnt, insbesondere auch als Säurespender in Photoresists eingesetzt werden. Resistsysteme können durch bildmässige Belichtung von Formulierungen enthaltend Verbindungen der Formel I und anschliessendem Entwicklungsschritt erhalten werden. Die Bezeichnung "Photoresists" ist dabei nicht auf die unten näher  
30 beschriebenen chemisch verstärkten Resists beschränkt, sondern umfasst alle Resistmaterialien, in denen durch strahlenchemische Erzeugung von Säure Reaktionen ausgelöst werden, die in einem Entwicklungsschritt zu einer Löslichkeitsdifferenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen führen. Beispielsweise sind auch wässrig prozessierbare Resists umfasst, wie sie z.B. in US Patent 5998092 und in SPIE, Vol. 3999, S. 569-578 (2000) beschrieben  
35 sind sowie Resists basierend auf der Pinacol-Umlagerung, wie z.B. in SPIE, Vol. 3999, S. 62-73 (2000).

Erfindungsgemäss ist daher auch ein Photoresist, enthaltend als strahlungsempfindlichen Säurespender eine Verbindung der Formel I.

Unter einem chemisch verstärkten Photoresist ist eine Resistformulierung zu verstehen, worin  
40 die strahlungsempfindliche Komponente eine katalytische Menge Säure bereitstellt, die wiederum eine chemische Reaktion von mindestens einer säureempfindlichen Komponente des Resists katalysiert. Daraus ergibt sich ein Unterschied in der Löslichkeit der bestrahlten und unbestrahlten Teile des Resists. Wegen der katalytischen Natur dieses Prozesses kann ein Säuremolekül Reaktionen an vielen Stellen auslösen, weil es durch die reaktive Polymermatrix diffundiert, von einer Reaktionsstelle zur nächsten, so lange es nicht gefangen oder durch Sekundärreaktionen zerstört wird. Daher ist eine niedrige Säurekonzentration bereits ausreichend um grosse Löslichkeitsunterschiede zwischen bestrahlten und nichtbestrahlten Teilen des Resists  
45 zu erreichen. Deshalb genügt üblicherweise bereits der Zusatz einer nur geringen Menge an latenter Säureverbindung. Es ist jedoch notwendig, dass die latenten Säurespender, solange sie nicht bestrahlt werden, chemisch und thermisch stabil sind. Außerdem ist es erforderlich,  
50 dass die latenten Katalysatoren in der flüssigen Resistformulierung sowie dem festen Resistfilm gut löslich sind, um die Bildung von Teilchen zu vermeiden, die die Verwendung der Resists in mikroelektronischen Verarbeitungsprozessen negativ beeinflussen würden.

Aus den vorstehenden Erläuterungen wird klar, dass chemische und thermische Stabilität des latenten Säurespenders unerlässlich für die Verwendung desselben in chemisch verstärkten Photoresists ist.

- 5 Der Löslichkeitsunterschied im Resist zwischen belichteten und unbelichteten Flächen, welcher aufgrund der Einwirkung der säurekatalysierten Reaktion entsteht, hängt von den weiteren Komponenten im Resist ab. Falls die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponenten enthalten, die die Löslichkeit der Zusammensetzung im Entwickler nach der Bestrahlung u. ggf. thermischen Nachbehandlung erhöhen, handelt es sich um einen positivarbeitenden Photoresist.

10 Falls jedoch die Komponenten der Zusammensetzung die Löslichkeit im Entwickler nach der Bestrahlung und ggf. thermischen Nachbehandlung erniedrigen, handelt es sich um einen negativ-arbeitenden Photoresist.

- 15 Die Erfindung betrifft daher auch einen negativ arbeitenden Photoresist.

Eine Übersicht über chemisch verstärkte Photoresists, ist beispielsweise zu finden in:  
H. Ito, IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. ½, page 69 (1997); H. Ito, SPIE  
20 Vol. 3678, page 2 (1999); für negativ-arbeitende Resist: J.M. Shaw et al. IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. ½, page 81 (1997).

Säureempfindliche Komponenten, die negative Resist bilden, sind in der Regel Verbindungen, die in der Lage sind eine Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder einer oder mehreren weiteren Komponenten in der Zusammensetzung einzugehen, wenn sie durch Säure katalysiert werden (z.B. die Säure, die durch Belichtung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I gebildet wird). Verbindungen dieser Art sind beispielsweise die bekannten säurehärtbaren Harze wie z.B. Acrylat, Polyester, Alkyd, Melamin, Harnstoff, Epoxy und Phenol Harze oder Mischungen davon. Amino Harze, Phenol Harze und Epoxy Harze sind insbesondere geeignet.  
25 Säurehärtbare Harze dieser Art sind allgemein bekannt und beispielsweise in "Ullmann's Encyclopaedie der technischen Chemie", Edition 4, Band 15 (1978), S. 613 - 628, beschrieben. Die Vernetzer Komponenten sollten zweckmäßig in einer Konzentration von etwa 2 bis 40, bevorzugt von 5 bis 30 Gewichts-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Negativ-Resist-Formulierung, enthalten sein.

30 35 Die Erfindung schliesst daher auch einen chemisch verstärkten negativen alkalisch entwickelbaren Photoresist enthaltend  
(a6) eine alkalilösliches Harz als Vernetzerkomponente  
(a7) eine Komponente, die unter der Einwirkung von Säure eine Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder der Vernetzerkomponente eingehen, und  
40 (b) als photoempfindlichen Säurespender eine Verbindung der Formel I, ein.

45 Die Zusammensetzung kann zusätzlich zur Komponente (b) weitere photoempfindliche Säurespender und/oder weitere Additive (c), sowie Photosensibilisatoren (d) enthalten. Geeignete Komponenten (c) und (d) sind vorstehend beschrieben.

Als Komponente (a7) kommen die vorstehend bei der Beschreibung der Komponente (a) angegebenen Verbindungen in Betracht.

50 55 Besonders bevorzugte säurehärtbare Harze (a7) Aminoharze, wie nicht-veretherte oder veretherte Melamin, Harnstoff, Guanidin, oder Biuret Harze, insbesondere methylierte Melamin Harze oder butylierte Melamine Harze, entsprechende Glycolurile (Tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5-(1H,3H)-dione) und Urone. Mit "Harz" sind in diesem Zusammenhang sowohl übliche technische Mischungen, die in der Regel auch Oligomere enthalten, als auch reine und hochreine Verbindungen gemeint. N-Hexa(methoxymethyl)melamin und Tetramethoxy-

methylglucoril, sowie N,N'-Dimethoxymethyluron sind die bevorzugten säurehärtbaren Harze.

Die Konzentration der Verbindung der Formel I im Negativresist beträgt zweckmässig von etwa 0.1 bis 30, insbesondere bis zu 20, bevorzugt von 1 bis 15 Gewichts-%, bezogen auf den Gesamtstoffgehalt der Zusammensetzungen.

Die Negativresist-Zusammensetzungen können gegebenenfalls einen filmbildenden polymere Vernetzer (Binder) (a6) enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um ein alkalilösliches Phenolharz. Zu diesem Zweck gut geeignet sind beispielsweise auch, von einem Aldehyd abgeleitete Novolake, z.B. Acetaldehyd oder Furfuraldehyd, insbesondere von Formaldehyd, und einem Phenol, z.B. unsubstituiertem Phenol, mono- oder di-chlorosubstituiertem Phenol, wie p-Chlorophenol, mit C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl mono- oder di-substituiertem Phenol, wie o-, m- oder p-Kresol, die verschiedenen Xylenole, p-tert-Butylphenol, p-Nonylphenol, p-Phenylphenol, Resorcinol, Bis(4-hydroxyphenyl)methan oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan. Auch geeignet sind Homopolymeren und Co-polymeren basierend auf ethylenisch ungesättigten Phenolen, z.B. Homopolymeren von Vinyl- und 1-Propenyl-substituierten Phenolen, wie p-Vinylphenol oder p-(1-Propenyl)phenol oder Copolymeren dieser Phenole mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Verbindungen, z.B. Styrolen. Der Anteil an Vernetzer bewegt sich allgemein im Bereich von etwa 30 bis 95, insbesondere von 40 bis 80 Gewichts-%.

Eine besonders bevorzugte Negativresistformulierung enthält von 0.5 bis 15 Gewichts-% einer Verbindung der Formel I (Komponente (b)), von 40 bis 99 Gewichts-% eines Phenolharzes als Vernetzer (Komponente (a6)), und von 0.5 bis 30 Gewichts-% eines Melaminharzes (Komponente (a7)), wobei die Prozentangaben sich auf den Gesamtstoffgehalt der Formulierung beziehen.

Verbindungen der Formel I können auch als Säurespender, die photochemisch aktiviert werden können für die Vernetzung von z.B. Poly(glycidyl)methacrylaten in Negativresistsystemen verwendet werden. Solche Vernetzungsreaktionen sind beispielsweise von Chae *et al.* in Polymo 1993, 17(3), 292 offenbart.

Die Negativ-Photoresistformulierungen können zusätzlich zur Komponente (b) weitere photoempfindliche Säurespender (b1), weitere Additive (c), Sensibilisatoren (d) und/oder andere Photoinitiatoren (e) enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch chemisch verstärkte Resistzusammensetzungen wie oben beschrieben, die zusätzlich zu den Komponenten (a6), (a7) und (b), weitere Additive (c), weitere photoempfindliche Säurespender (b1), andere Photoinitiatoren (e), und/oder Sensibilisatoren (d), enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in Kombination mit weiteren bekannten photolatenten Säurespendern (b1), wie z.B. weiteren Oniumsalzen, 6-Nitrobenzylsulfonaten, Bis-sulfonyldiazomethan Verbindungen, Oximsulfonaten, usw. eingesetzt werden Beispiele für bekannte photolatente Säuren für chemisch verstärkte Photoresists sind z.B. US 5731364, US 5800964, EP 704762A1, US 5468589, US 5558971, US 5558976 und insbesondere EP794457A2 u. EP 795786A2 zu entnehmen. Wenn Mischungen von Verbindungen der Formel I (b) mit anderen photolatenten Säuren (b1) verwendet werden, beträgt das Verhältnis von (b) zu (b1) z.B. von 1:99 bis 99:1.

Beispiele geeigneter photolatenter Säuren (b1) sind

(1) Oniumsalzverbindungen, z.B.

weitere Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Phosphoniumsalze, Diazoniumsalze, Pyridiniumsalze. Bevorzugt sind Diphenyliodoniumtriflat, Diphenyliodoniumpyrenesulfonat, Diphenyliodoniumdecylphenylsulfonat, Triphenylsulfoniumtriflat, Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat, Dipheny-

Iodoniumhexafluoroantimonat, Triphenylsulfoniumnaphthalensulfonat, (Hydroxyphenyl)benzyl-methylsulfoniumtoluylsulfonat usw.

(2) halogenhaltige Verbindungen

halogenalkylgruppenhaltige heterozyklische Verbindungen, halogenalkylgruppenhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen usw. Bevorzugt sind (Trichloromethyl)-s-triazin Derivative wie Phenyl-bis(trichloromethyl)-s-triazin, Methoxyphenyl-bis(trichloromethyl)-s-triazin, Naphthyl-bis(trichloromethyl)-s-triazin usw.; 1,1-Bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethan usw.;

(3) Sulfonverbindungen, z.B.

$\beta$ -Ketosulfone,  $\beta$ -Sulfonylsulfone und deren  $\alpha$ -Diazoderivative usw. Bevorzugt sind Phenacylphenylsulfon, Mesitylphenacylsulfon, Bis(phenylsulfonyl)methan, Bis(phenylsulfonyl)diazomethan.

(4) Sulfonatverbindungen, z.B.

Alkylsulfonsäureester, Haloalkylsulfonsäureester, Arylsulfonsäureester, Iminosulfonate, Imidosulfonate usw.. Bevorzugt sind Imidosulfonate, z.B. N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)succinimid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)phthalimid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)naphthylimid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)diphenylmaleimid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,-1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylulfonyloxy)succinimid, N-(Camphanylulfonyloxy)phthalimid, N-(Camphanylulfonyloxy)naphthylimid, N-(Camphanylulfonyloxy)diphenylmaleimid, N-(Camphanylulfonyloxy)bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)succinimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)phthalimid, N-(4-Methyl-phenylsulfonyloxy)naphthylimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)naphthylimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)diphenylmaleimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)succinimid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)naphthylimid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)diphenylmaleimid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid usw..

Weitere geeignete Sulfonatverbindungen sind z.B., Benzointosylat, Pyrogalloltristriflat, Pyrogallolmethansulfonsäuretriester, Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracyl-2-sulfonat,  $\alpha$ -(4-Toluol-sulfonyloxyimino)-benzylcyanid,  $\alpha$ -(4-Toluene-sulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid,  $\alpha$ -(4-Toluene-sulfonyloxyimino)-2-thienylmethylcyanid,  $\alpha$ -(Methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo-hexenyl-acetonitril,  $\alpha$ -(Butylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitril, (4-Methylsulfonyloxyimino-cyclohexa-2,5-dienyliden)-phenyl-acetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yilden)-phenyl-acetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yilden)-(2-methylphenyl)-acetonitril, (5-methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yilden)-(2-chlorophenyl)-acetonitril usw.. In den erfundungsgemässen Zusammensetzungen sind Sulfonatverbindungen wie Pyrogallolmethansulfonsäuretriester, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylulfonyloxy)naphthylimid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(Trifluoromethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylulfonyloxy)naphthylimid, N-(2-Trifluoromethylphenylsulfonyloxy)phthalimid usw. insbesondere bevorzugt.

(5) Chinondiazidverbindungen, z.B.

1,2-Chinondiazidsulfonsäureesterverbindungen von Polyhydroxyverbindungen. Bevorzugt sind Verbindungen mit einer 1,2-Chinondiazidsulfonylgruppe, z.B. einer 1,2-Benzochinondiazid-4-sulfonylgruppe, einer 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonylgruppe, einer 1,2-Naphthochinon-

diazid-5-sulfonylgruppe, einer 1,2-naphthochinondiazid-6-sulfonylgruppe usw.. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit einer 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonylgruppe oder einer 1,2-Naphthochinondiazid-5-sulfonylgruppe. Besonder geeignet sind 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von (Poly)hydroxyphenylarylketonen wie 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2,4,6-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2',3,4-Tetrahydroxybenzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2',3,4,4'-Penta-hydroxybenzophenon, 2,2',3,2,6'-Pentahydroxybenzophenon, 2,3,3',4,4',5'-Hexahydroxybenzophenon, 2,3',4,4',5',6-Hexahydroxybenzophenon usw.; 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von Bis-[(poly)hydroxyphenyl]alkanen wie Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, Bis-(2,4-dihydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(2,3,4-trihydroxyphenyl)propan usw.; 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von (Poly)hydroxyphenylalkanen wie 4,4'-Dihydroxytriphenylmethan, 4,4'4"-Trihydroxytriphenylmethan, 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2',2"-trihydroxytriphenylmethan, 2,2,5,5'-Tetramethyl-4,4',4"-trihydroxytriphenylmethan, 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-(4-[1-(hydroxyphenyl)-1-methylethyl]phenyl)ethan usw.; 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von (Poly)hydroxyphenylflavanen wie 2,4,4-Trimethyl-2',4',7-trihydroxy-2-phenylflavan, 2,4,4-Trimethyl-2',4',5',6,7-pentahydroxy-2-phenylflavan usw..

Geeignete weitere Additive (c) sind wie oben beschrieben.

Weitere Beispiele für basische organische Verbindungen, die in den Resistzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können sind Verbindungen, welche stärkere Basen als Phenol sind, insbesondere, stickstoffhaltige Basen. Diese Verbindungen können ionisch, wie etwa, Tetraalkylammoniumsalze oder nichtionisch sein. Bevorzugt sind stickstoffhaltige Basen, die pro Molekül zwei oder mehr Stickstoffatome in unterschiedlicher chemischer Umgebung haben. Besonders bevorzugt sind Verbindungen enthaltend sowohl mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Aminogruppe und mindestens eine stickstoffhaltige Ringstruktur, als auch Verbindungen mit mindesten einer Alkylaminogruppe. Beispiele sind Guanidin, Aminopyridin, Aminoalkypyridine, Aminopyrrolidin, Indazol, Imidazol, Pyrazol, Pyrazin, Pyrimidin, Purin, Imidazolin, Pyrazolin, Piperazin, Aminomorpholin und Aminoalkylmorpholine. Geeignet sind sowohl die unsubstituierten als auch die substituierten Derivate davon. Bevorzugte Substituenten sind Aminogruppen, Aminoalkylgruppen, Alkylaminogruppen, Aminoarylgruppen, Arylaminogruppen, Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Acylgruppen, Acyloxygruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen, Nitro, Hydroxy und Cyano.

Spezifische Beispiele für besonders bevorzugte basische Verbindungen sind Guanidin, 1,1-Dimethylguanidin, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Dimethylaminopyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Diethylaminopyridin, 2-(Aminomet-hyl)pyridin, 2-Amino-3-methylpyridin, 2-Amino-4-methylpyridin, 2-Amino-5-methylpyridin, 2-Amino-6-methylpyridin, 3-Aminoehetylpyridin, 4-Aminoethylpyridin, 3-Aminopyrrolidin, Piperazin, N-(2-Aminoethyl)piperazin, N-(2-Aminoethyl)piperidin, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Piperidinopiperidin, 2-Imidopiperidin, 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidin, Pyrazol, 3-Amino-5-methylpyrazol, 5-Amino-3-methyl-1-p-tolylpyrazol, Pyrazin, 2-(Aminomethyl)-5-methylpyrazin, Pyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,6-Dihydroxypyrimidin, 2-Pyrazolin, 3-Pyrazolin, N-Amino-morpholin und N-(2-Aminoethyl)morpholin.

Andere Beispiele sind DE-OS-4408318, US 5609989, US 5556734, EP762207A2, DE-OS-4306069, EP 611998 A2, EP 813113 A1, EP 611998 A2 und US 5498506 zu entnehmen. Die für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten basischen Verbindungen sind jedoch nicht auf die vorstehend beschriebenen beschränkt.

Die stickstoffhaltigen basischen Verbindungen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Der Anteil dieser Verbindungen beträgt in der Regel etwa von 0.001 bis 10, insbesondere von 0.01 bis 5 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtteile der erfindungsgemäßen photoempfindlichen Zusammensetzung (ohne das Lösungsmittel).

Die Zusammensetzung kann auch eine organische basische Verbindung enthalten, die sich unter Einwirkung von aktinischer Strahlung zersetzt ("suicide base") wie beispielsweise in EP 710885 A1, US 5663035, US 5595855, US 5525453, und EP 611998 A2 beschrieben.

- 5 Geeignete Beispiele für Farbstoffe (c) sind die vorstehend angegebenen sowie öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe, z.B. Oil Yellow #101, Oil Yellow #103, Oil Pink #312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue #603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (alle von Orient Chemical Industries Ltd., Japan), Kristallviolett (CI42555), Methylviolett (CI 42535), Rhodamine B (CI 45170B), Malachite Grün (CI 42000) und Methylenblau (CI52015).
- 10 Beispiele für Sensibilisatoren (d) sind wie vorstehend beschrieben und z.B. p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon, p,p'-Tetraethylaminobenzophenon, Anthron, Pyren, Perylen, Phenothiazin, Benzil, Acridinorange, Benzoflavin, Cetoflavin T, 9,10-Diphenylanthrazen, 9-Fluoren, Phenanthren, Acetophenon, 2-Nitrofluoren, 5-Nitroacenaphthen, Benzoquinon, 2-Chloro-4-nitroanilin, N-Acetyl-p-nitroanilin, p-Nitroanilin, N-Acetyl-4-nitro-1-naphthylamin, Picramid, Anthrachinone, 2-Ethylantraquinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, 3-Methyl-1,3-diaza-1,9-benzanthron, Dibenzalaceton, 1,2-Naphthochinon, 3-Acylcoumarin Derivate, 3,3'-Carbonyl-bis(5,7-dimethoxycarbonylcoumarin), 3-(Aroylmethylen)thiazoline, Eosin, Rhodamin, Erythrosin und Coronen. Geeignete Sensibilisatoren  
15 sind jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.
- 20

Diese Sensibilisatoren können auch als Lichtabsorber zur Absorption von bestimmten von Lichtquellen emittierten UV-Strahlen verwendet werden. In diesem Fall reduziert der Lichtabsorber die Lichtreflexion vom Substrat und erniedrigt den Einfluss von mehrfacher Reflexion innerhalb des Resistfilms. Dadurch wird der Effekt der stehenden Wellen erniedrigt.

Weitere geeignete Additive (c) sind Säureverstärker ("acid-amplifiers"), Verbindungen, welche die Säurebildung beschleunigen oder die Säurekonzentration erhöhen. Diese Verbindungen können sowohl in den erfindungsgemäßen Resistzusammensetzungen eingesetzt werden, 30 aber auch in anderen Anwendungen für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wie etwa in Beschichtungen von Vorteil sein. Beispiele für solche Verbindungen sind von Arimitsu, K. et al. in J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, S. 43ff.; von Kudo, K. et al. in J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, S. 45ff.; von W. Huang et al. in SPIE Vol. 3999, S. 591-597 (2000) und von Ichimura, K. et al. in Chem: Letters 1995, S. 551ff, beschrieben.

35 Normalerweise werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor dem Aufbringen auf das Substrat in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Beispiele für solche Lösemittel sind Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Cyclopantan, 2-Heptanon, γ-Butyrolacton, Methylethylketon, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, 2-Ethoxyethylacetat, 2-Ethoxyethanol, Diethylglycoldimethylether, Ethylenglycolmonoethyletheracetat, Propylenglycolmonomethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Toluol, Ethylacetat, Methylacetat, Ethyllactat, Methylmethoxypropionat, Ethylethoxypropionat, Methylpyruvat, Ethylpyruvat, Propylpyruvat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und Tetrahydrofuran. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden.  
40  
45 Bevorzugte Beispiele sind Ester wie 2-Methoxyethylacetat, Ethylenglycolmonoethyletheracetat, Propylenglycolmonomethyl etheracetat, Methylmethoxypropionat, Ethylethoxypropionat und Ethyllactat.

50 Ein oberflächenaktives Mittel ("surfactant") kann dem Lösungsmittel zugegeben werden. Beispiele für geeignete Mittel sind nicht-ionische Surfactants wie Polyoxyethylenalkylether, z.B. Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenstearylather, Polyoxyethylenacetylather und Polyoxyethylenoleylether; Polyoxyethylenalkylarylether, z.B. Polyoxyethylenoctylphenolether und Polyoxyethylennonylphenolether; Polyoxyethylen/Polyoxypropyle Blockcopolymer, Sorbitol/Fettsäureester, z.B. Sorbitolmonolaurat, Sorbitolmonopalmitat, Sorbitolmonostearat, Sorbitolmonooleat, Sorbitoltrioleat; Fluorochemische oberflächenaktive Mittel wie F-top EF301, EF303, und  
55

- EF352 (von New Akita Chemical Company, Japan). Megafac F171 und F17.3 (von Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan), Fluorad FC 430 und FC431 (von Sumitomo #M Ltd., Japan), Asahi Guard AG710 und Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, und SC106 (von Asahi Glass Col, Ltd., Japan); Organosiloxanpolymer KP341 (von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan); und Acryl oder Methacryl(co)polymere Poly-flow Now.75 und NO.95 (von Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japan). In der Regel beträgt der Anteil an oberflächenaktivem Mittel in der Zusammensetzung etwa 2 Gewichtsteile oder weniger, z.B. 0.1 Gewichtsteile oder weniger, pro 100 Gewichtsteilen Feststoffanteil der Zusammensetzung. Die oberflächenaktiven Mittel können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden.
- Die Lösung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird mittels allgemein bekannter vorstehend bereits beschriebenen Methoden einheitlich auf ein Substrat aufgebracht. Auch geeignete Schichtdicken sind vorstehend bereits angegeben.
- Nach dem Beschichten wird üblicherweise das Lösungsmittel durch Erwärmen entfernt und es bleibt eine Schicht des Photoresist auf dem Substrat übrig. Die Trocknungstemperaturen müssen selbstverständlich niedriger sein als die Temperaturen bei welchen Bestandteile der Resistformulierung sich zersetzen können oder reagieren können. Normalerweise bewegen sich die Trocknungstemperaturen in einem Bereich von etwa 60 bis 160°C.
- Die Belichtung der beschichteten Substrate ist bereits vorstehend beschrieben. Nach der Belichtung und, falls nötig nach der thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen der Zusammensetzung (im Fall des Negativresists) auf eine dem Fachmann allgemein bekannte Art und Weise unter Verwendung eines Entwicklers entfernt.
- Um die katalytische Reaktion zu beschleunigen und damit die Ausbildung eines ausreichenden Löslichkeitsunterschieds zwischen belichteten und unbelichteten Gebieten der Resistbeschichtung zu gewährleisten, wird die Beschichtung bevorzugt vor dem Entwickeln erwärmt.
- Es kann auch während dem Belichten erwärmt werden. In der Regel werden Temperaturen zwischen 60 und 160°C benutzt. Die optimale Erwärmungsdauer hängt von der verwendeten Erwärmungsmethode ab und kann durch einfache Experimente vom Fachmann ermittelt werden. Sie bewegt sich normalerweise zwischen wenigen Sekunden bis zu mehreren Minuten, z.B. von 10 bis 300 Sekunden, wenn eine Heizplatte eingesetzt wird, und z.B. von 1 bis 30 Minuten, wenn ein Umluftofen eingesetzt wird.
- Danach erfolgt die Entwicklung, wobei die Teile der Beschichtung, die im Entwickler löslich sind, entfernt werden. Falls nötig, kann durch leichtes Bewegen der Probe, vorsichtiges Bürsten der Beschichtung im Entwicklerbad oder durch Entwickeln in einer Sprühentwicklervorrichtung der Entwicklungsschritt beschleunigt werden. In der Technik übliche wässrig-alkalische Entwicklerflüssigkeiten können dafür benutzt werden. Beispiele sind Natrium- oder Kaliumhydroxid, die entsprechenden Carbonate, Hydrogencarbonate, Silicate oder Metasilicate, metallfreie Basen, wie Ammoniumverbindungen oder Amine wie Ethylamin, n-Propylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin, Alkanolamine, z.B. Dimethylethanolamin, Triethanolamin, quaternäre Ammoniumhydroxide, z.B. Tetramethylammoniumhydroxid oder Tetraethylammoniumhydroxid. Die Entwicklerlösungen sind normalerweise bis zu 0.5 N, werden aber in der Regel vor dem Gebrauch in geeigneter Art und Weise verdünnt. Z.B. sind Lösungen mit einer Normalität von ca. 0.1 - 0.3 gut geeignet. Die Wahl des Entwicklers hängt von der Natur der photohärtbaren Beschichtung ab, besonders von der Natur des Vernetzers oder der entstehenden Photolyseprodukte. Die wässrigen Entwicklerlösungen können, falls nötig, gegebenenfalls auch kleine Mengen von Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln enthalten. Beispiele für typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerlösungen zugesetzt werden können sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton, Isopropanol und Mischungen von zwei oder mehr solcher Lösungsmittel. Ein typisches wässrig/organisches Entwicklersystem ist eines basierend auf Butylcellosolve<sup>RTM</sup>/Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Photoresists durch

- (1) Aufbringen einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung auf ein Substrat;
- (2) Erwärmen der Zusammensetzung auf eine Temperatur zwischen 60°C und 160°C;
- (3) bildmässige Belichtung mit Licht der Wellenlängen zwischen 150 nm und 1500 nm;
- 5 (4) gegebenenfalls Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 60°C und 160°C; und
- (5) anschliessender Entwicklung mit einem Lösungsmittel oder einem wässrig alkaischen Entwickler.

10 Die Photoresistzusammensetzungen können auf allen Arten von Substraten verwendet werden und mit allen Bestrahlungstechniken, die dem Fachmann bekannt sind. Zum Beispiel können Halbleitersubstrate verwendet werden, wie z.B. Silizium, Galliumarsenid, Germanium, Indiumantimonid; ausserdem Substrate, die durch Oxid oder Nitridschichten bedeckt sind, wie etwa Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Titaniumnitrid, Ssiloxanen, sowie Metallsubstrate und 15 metallbeschichtete Substrate, mit Metallen wie z.B. Aluminium, Kupfer, Wolfram, usw.. Das Substrat kann auch mit polymeren Materialien beschichtet sein, z.B. mit organischen antireflektierenden Beschichtungen, Isolationsschichten und dielektrischen Beschichtungen von polymeren Materialien.

20 Die Photoresistschicht kann mit allen üblichen Techniken bestrahlt werden, wie etwa direkte Beschriftung, d.h. mit einem Laserstrahl oder Projektionslithographie im "step- and repeat mode" oder "scanning mode", oder durch Kontaktdruck durch eine Maske.

25 Im Fall der Projektionslithographie kann eine Vielzahl optischer Bedingungen gewählt werden, wie etwa kohärente, teilweise kohärente oder incohärente Strahlung. Dies umfasst auch nicht-axiale Bestrahlungstechniken, z.B. annulare Beleuchtung und quadrupolare Bestrahlung wobei die Strahlung nur bestimmte Regionen der Linse passieren darf, unter Ausschluss des Linsenzentrums.

30 Die Maske, die verwendet wird, um das Muster abzubilden kann eine harte oder flexible Maske sein. Die Maske kann transparente, semitransparente und opake Muster umfassen. Die Mustergrösse kann auch Muster umfassen, welche auf oder unter dem Auflösungslimit der Projektionsoptik liegen, und auf der Maske in bestimmter Art und Weise angebracht sein, um die atmosphärische Abbildung, Intensität und Phasenmodulation der Strahlung nach Passieren der 35 Maske zu modifizieren. Das umfasst auch phasenverschiebende Masken und halb-Ton phasenverschiebende Masken.

Der Abbildungsprozess der Photoresistzusammensetzung kann verwendet werden, um Muster jeglicher gewünschter Geometrie und Form herzustellen, z.B. dichte und isolierte Linien, Kontaktlöcher, Gräben, Einschnitte, Punkte, usw..

40 Bevorzugt ist ein Verfahren, worin die bildmässige Belichtung mit monochromatischer oder polychromatischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 190 bis 450 nm, insbesondere von 190 bis 260 nm durchgeführt wird.

45 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I wie oben beschrieben als photolatente Säurespender zur Polymerisation oder Vernetzung von kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindungen, sowie ein Verfahren zur Photopolymerisation oder zur Vernetzung unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung von kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindungen, 50 dadurch gekennzeichnet, dass als photolatenter Säurespender eine Verbindung der Formel I eingesetzt wird.

55 Die UV-Bestrahlung zur Freisetzung der Säure erfolgt in der Regel mit Licht der Wellenlängen 157-600 nm. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquel-

len. Als Lichtquellen kommen eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogen-lampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metalldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Geeignet sind auch Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn in den Beispielen Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

#### Beispiel 1: Herstellung von (4-Isobutylphenyl)-p-tolyl-iodonium-hexafluorophosphat

In einem 750 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffzuleitung, werden 45.22 g (0.21 mol) 4-Iodtoluol in 326 g 75% Schwefelsäure vorgelegt. Dann werden 29.2 g (0.22 mol) Isobutylbenzol zugegeben, und das heterogene Gemisch wird auf 10°C gekühlt. 94.7 g (0.41 mol) Ammoniumperoxodisulfat werden in Portionen zugegeben, damit die Temperatur 15°C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung über 40 min bei 5-10°C zu einer gut gerührten Suspension von 38.18 g (0.21 mol) Kaliumhexafluorophosphat in 600 ml Wasser und 500 ml Essigsäureethylester zugegeben. Das Gemisch wird während 1.5 h bei Raumtemperatur gehalten, und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser und 5% Natriumhydrogencarbonat gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es werden 89 g (0.18 mol; 86%) p-Isobutylphenyl-p-tolyl-iodonium-hexafluorophosphat als bräunliches Harz erhalten. Das Produkt wird weiter durch Chromatographie (Dichlormethan : Ethanol 95:5 auf SiO<sub>2</sub>) oder Umkristallisieren aus Chloroform / Hexan gereinigt.

Ein analytisch reines Muster hat die folgenden physikalischen Eigenschaften: weisses Pulver, Schmelzpunkt (Smp.) 90-92°C. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt Verschiebungssignale bei folgenden Werten [ppm]: 7.9 (4H, m, ArH), 7.23 (4H, m, ArH), 2.45 (2H, d, J=6.2Hz, CH<sub>2</sub>), 1.81 (1H, m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.85 (6H, d, J=6.2Hz, 2 CH<sub>3</sub>).

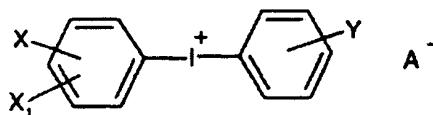
Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub> I P (496.21)

|       | C [%] | H [%] | F [%] | P [%] |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| ber.: | 41.15 | 4.06  | 22.97 | 6.24  |
| gef.: | 41.15 | 4.19  | 22.82 | 5.95  |

#### Beispiele 2-13:

Die Verbindungen der Beispiele 2-13 werden auf analoge Weise wie in Beispiel 1 beschrieben aus den entsprechenden substituierten Aromaten hergestellt. Die Strukturen, sowie die physikalischen Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen

Tabelle 1



|    | Bsp. | X / X <sub>1</sub>                                                        | Y                                    | A                                     | Physikalische Eigenschaften      | Elementaranalyse |              |                |
|----|------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|--------------|----------------|
|    |      |                                                                           |                                      |                                       |                                  | Ber. [%]         | Gef. [%]     | C              |
|    |      |                                                                           |                                      |                                       |                                  |                  |              | H F            |
| 5  | 2    | 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / H                                    | 4-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | weisses Pulver, Smp. 105-108°C   | 41.15<br>41.27   | 4.06<br>4.23 | 22.97<br>22.81 |
| 10 | 3    | 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> / H      | 4-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | weissliches Pulver, Smp. 94-98°C | 42.37<br>42.73   | 4.35<br>4.59 | 22.34<br>20.44 |
| 15 | 4    | 4-Cyclohexyl / H                                                          | 4-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | glasartiges, braunes Harz        | 43.70<br>46.41   | 4.25<br>4.66 | 21.83<br>19.84 |
| 20 | 5    | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 2-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | weissliches Pulver, Smp. 120°C   | 41.15<br>40.99   | 4.06<br>4.00 | 22.97<br>22.80 |
| 25 | 6    | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 3-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | glasartiges, braunes Harz        | 41.15<br>41.66   | 4.06<br>3.87 | 22.97<br>22.64 |
| 30 | 7    | 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / H                                    | 3-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | gelbe Kristalle Smp. 104-106°C   | 41.15<br>41.53   | 4.06<br>4.27 | 22.97<br>22.07 |
| 35 | 8    | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | PF <sub>6</sub>                       | glasartiges, braunes Harz        | 42.37<br>43.02   | 4.35<br>4.32 | 22.34<br>21.70 |
|    | 9    | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 4-CH <sub>3</sub>                    | SbF <sub>6</sub>                      | viskoses Oel                     | 34.79<br>34.75   | 3.43<br>3.47 | 19.42<br>19.29 |
|    | 10   | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 4-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | PF <sub>6</sub>                       | gelbes Harz                      | 43.53<br>43.55   | 4.61<br>4.77 | 21.74<br>20.63 |
|    | 11   | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 4-CH <sub>3</sub>                    | 4-CH <sub>3</sub> -Ph-SO <sub>3</sub> | glasartiges, braunes Harz        | 55.18<br>54.75   | 5.21<br>5.43 | -<br>-         |
|    | 12   | 4-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / H                  | 4-CH <sub>3</sub>                    | (±) Kampher-sulfonat                  | glasartiges, braunes Harz        | 55.67<br>55.71   | 6.06<br>6.21 | -<br>-         |
|    | 13   | 4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 4-CH <sub>3</sub>                    | PF <sub>6</sub>                       | beiges Pulver, Smp. 137-141°C    | 43.53<br>43.68   | 4.61<br>4.71 | 21.74<br>21.24 |

40 Beispiel 14 (4-Methylphenyl)(4'-isobutylphenyl)iodonium-nonaflat

4.5 g Kaliumnonaflat werden in 15 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 4.93 g rohes, d.h. ungereinigtes (4-Methylphenyl)(4'-isobutylphenyl)iodonium-hydrogensulfat, gelöst in 10 ml Methanol, gegeben. Die Mischung wird während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 15 ml Methylenechlorid werden zu der Mischung gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie auf Silicagel mit Methylenchlorid und Ethanol (95:5) als Laufmittel gereinigt, woraus 2.46 g (3.8 mmol; 34%) (4-Methylphenyl)(4'-isobutylphenyl)iodoniumnonaflat als braunes Harz resultieren. Die Struktur wird durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 0.88 (d, 6H), 1.84 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.50 (d, 2H), 7.21-7.26 (m, 4H), 7.84 (d, 4H).

Elementaranalyse: berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>F<sub>9</sub>SI

|       | C [%] | H [%] | F [%] |
|-------|-------|-------|-------|
| ber.: | 38.78 | 3.10  | 26.29 |
| gef.: | 38.80 | 3.09  | 26.17 |

5 Beispiel 15 Photohärtung einer weisspigmentierten Epoxydharz-Zusammensetzung

Es wird eine photohärtbare Formulierung durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt

- 10 36.0 Teile Bisphenol-A-Epoxydharz (™Araldit GY 250, von Vantico),  
 14.4 Teile Trimethylolpropantriglycidylether (™Grinolit V51-31, von Emschemie),  
 9.6 Teile C<sub>12/14</sub>-Alkylglycidylether (™Grinolit Epoxid 8, von Emschemie), und  
 40.0 Teile Rutil-Titandioxid (™R-TC2, von Tioxide),

- 15 Die Formulierung wird auf 50°C erwärmt und in Gegenwart von Glaperlen als Hilfsmittel während 20 Minuten durch Rühren gleichmässig vermischt. Es werden 1.5% der Verbindung des Beispiels 1, sowie 0.5% eines Gemische von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon (™Quantacure ITX) zugegeben und durch Rühren in der Formulierung gelöst. Die Formulierung wird in einer Schichtdicke von 12 Mikrometern auf ein gebürstetes Aluminiumblech aufgetragen und in einer Belichtungsanlage der Fa. Fördertechnik mit einer Fusion M-Lampe (120 W/cm) bestrahlt. Dabzu wird die Probe auf einem Förderband, das mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min bewegt wird, unter der Lampe hindurch geführt. Es wird eine vollständig gehärtete, klebfreie Oberfläche erhalten. Der Glanz der Oberfläche wird bei einem Einfallswinkel von 60° gemessen und beträgt 97.

25 Beispiel 16

- 30 Es wird analog wie in Beispiel 15 verfahren, jedoch wird anstelle der Verbindung aus Beispiel 1 die Verbindung aus Beispiel 7 eingesetzt. Es wird eine vollständig gehärtete, klebfreie Oberfläche erhalten. Der Glanz der Oberfläche wird bei einem Einfallswinkel von 60° gemessen und beträgt 96.

Beispiel 17 Bestimmung der Photovernetzungsreaktivität in einer kationisch härbaren Epoxy-Zusammensetzung

- 35 Es wird eine Zusammensetzung hergestellt durch Lösen von  
 30.0 Teilen Epoxyresolnovolak (™Araldit ECN 9699, Vantico),  
 10.0 Teilen 3,4-Epoxcyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat (™Araldit CY 179, Vantico)  
 40 in 60 Teilen Propylen glycolmethyletheracetat (PGMEA).

- Zu dieser Lösung werden jeweils 1.6 Teile eines Iodoniumsalzes und 0.4 Teile eines Gemisches aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon (™Quantacure ITX) zugegeben und durch Rühren in der Formulierung gelöst.

- 45 Diese Zusammensetzung wird auf ein 0.5 mm starkes, anodisch oxidiertes Aluminiumblech mit 500 Umdrehungen pro Minute während 30 Sekunden mit einem Convac Spincoater aufgeschleudert und anschliessend bei 110°C auf einer Heizplatte während 60 Sekunden zu einem festen, 5 Mikrometer dicken Film getrocknet. Danach wird der Film auf dem Aluminiumsubstrat 50 in einem Süss Kontaktbelichter MJB 55 mit einem Quecksilberhochdruckstrahler durch eine 15-stufige Quarz-Graustufen-Transmissionsmaske ("Photoresist Multi Density Step Tablet") im Kontaktverfahren während 100 Sekunden belichtet, anschliessend auf einer Heizplatte während 120 Sekunden auf 140°C erwärmt und nachfolgend während 30 Sekunden in Propylen glycolmethyletheracetat (PGMEA) entwickelt, dann während 10 Sekunden mit 2-Propanol gespült und 55 schliesslich mit Druckluft trockengeblasen. Es wird dann der niedrigste Transmissionswert

bestimmt, bei dem der Film unter dem entsprechenden Transmissionsfeld der Maske noch nicht weggelöst ist. Dieser Wert kennzeichnet die Vernetzungsreaktivität und damit die Lichtempfindlichkeit des eingesetzten Photoinitiators bei gleichbleibender übriger Zusammensetzung und unter gleichen Prozessbedingungen. Da die Belichtungsenergie sich nach folgender Formel berechnet

$$\text{Belichtungsenergie} = \text{Transmission} \times \text{Belichtungszeit} \times \text{Strahlungsintensität}$$

$[mJ/cm^2]$                              $[s]$                              $[mW/cm^2]$

- ist bei gleicher Belichtungszeit und gleichbleibender Strahlungsintensität die zur Durchvernetzung minimal erforderliche Belichtungsdosis (Lichtempfindlichkeit) direkt proportional zum minimalen Transmissionswert, bei dem der Film noch ausreichend vernetzt ist, um im Entwickler nicht abgelöst zu werden. Die Strahlungsintensität beträgt bei allen Versuchen konstant 7.1 mW/cm<sup>2</sup>, bestimmt mit einer OAI 400 Sonde und einem OAI Powermeter.
- Da sich die Belichtung im verwendeten Süss Kontaktbelichter dadurch auszeichnet, dass während der Bestrahlung praktisch keine Wärme auf das Substrat einwirkt, kann die thermische Aktivierung der Epoxid-Vernetzung durch die photochemisch erzeugten Kationen von der Belichtung getrennt, sehr reproduzierbar in einem nachgeschalteten Heizschritt auf einer temperaturgeregelten Heizplatte erfolgen. Bei gleicher Ausheiztemperatur- und Zeit sind also Unterschiede in der gemessenen Transmissionsstufe, bei der der Film bei der Entwicklung noch nicht vom Substrat abgelöst wird, direkt auf unterschiedliche Lichtempfindlichkeit bzw. Photoreaktivitäten der verwendeten Iodoniumsalze, bzw. der Sensibilisatoren, zurückzuführen.
- Der Transmissionswert kann also unmittelbar als relatives Mass der erforderlichen Belichtungsenergie verwendet werden. Ein kleiner Wert entspricht einer hohen Photoreaktivität (hohe Lichtempfindlichkeit) und ein grosser Wert einer geringen Photoreaktivität (geringe Lichtempfindlichkeit) des eingesetzten Photoinitiators (Iodoniumsalz) oder Sensibilisatorsystems.
- Die so bestimmten, zur Vernetzung minimal erforderlichen Transmissionswerte für Beispiele der erfindungsgemässen Iodoniumsalze in der Tabelle 2 und für Vergleichsbeispiele in der Tabelle 2a in der Spalte Beispiel 17 gezeigt.

#### Beispiel 18 Bestimmung der Photovernetsreaktivität in einer säurekatalytisch härtbaren Melaminharz-Phenolharz Zusammensetzung

Es wird eine Zusammensetzung erstellt durch Lösen von

18.0 Teilen Poly(4-hydroxystyrol) (VP 8000, Nisso)

8.3 Teilen Hexamethoxymethylmelamin Harz (Cymel 301, Dyno Cyanamid)

1.2 Teilen eines erfindungsgemässen Iodoniumsalz Photoinitiators und

0.3 Teilen eines Gemisches aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon (Quantacure ITX)

in 72.2 Teilen Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA) und analog zu Beispiel 17 appliziert.

- Die Schichtdicke beträgt mit dieser Zusammensetzung nach dem Spincoating und Trocknen der Schicht 5 Mikrometer. Vor der Entwicklung erfolgt ein Post-Exposure Bake bei 140°C auf der Heizplatte für die Dauer von 120 Sekunden. Die Schicht wird während 60 Sekunden in wässriger 2.38% Tetramethylammoniumhydroxidlösung entwickelt, während 10 Sekunden in Wasser gespült und mit Druckluft trockenblasen. Die Ermittlung der für die Vernetzung minimalen erforderlichen Transmissionswerte erfolgt, wie im Beispiel 17 beschrieben. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 für die erfindungsgemässen Verbindungen und in Tabelle 2a für Vergleichsbeispiele jeweils in der Spalte Beispiel 18 aufgeführt.

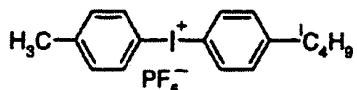
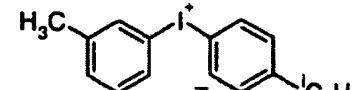
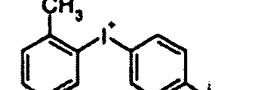
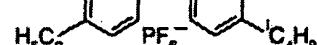
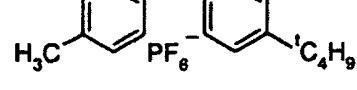
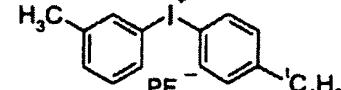
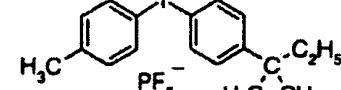
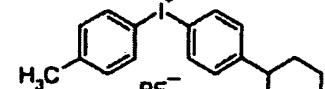
Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen vereinen hohe Lichtempfindlichkeit (geringe minimale Transmissionswerte) für effektive Durchvernetzung, sowohl in der Epoxyhärtung als

auch in der säurekatalytischen Melaminharzhärtung und erzeugen kein gesundheitsschädliches Benzol bei der Belichtung.

Tabelle 2

5

Es wurden jeweils 4% des erfindungsgemäßen Photoinitiators und 1 % <sup>RTM</sup>Quantacure ITX eingesetzt

|    | Photoinitiator aus Beispiel                                                           | minimale relative Belichtungsdosis [% Transmission] |             |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|
|    |                                                                                       | Beispiel 17                                         | Beispiel 18 |
| 15 | 1    | 12                                                  | 10          |
| 20 | 6    | 14                                                  | 5           |
| 25 | 5   | 12                                                  | 5           |
| 30 | 8  | 22                                                  | 5           |
| 35 | 2  | 14                                                  | 20          |
| 40 | 7  | 12                                                  | 5           |
| 45 | 3  | 20                                                  | 5           |
| 50 | 4  | 22                                                  | 14          |

55

|    | Photoinitiator aus Beispiel | minimale relative Belichtungsdosis [% Transmission] |             |
|----|-----------------------------|-----------------------------------------------------|-------------|
|    |                             | Beispiel 17                                         | Beispiel 18 |
| 10 |                             | 25                                                  | 14          |

Tabelle 2a - Vergleichsbeispiele mit nicht erfindungsgemässen Iodoniumsalzen

15 Es wurden jeweils 4% des Iodonium-Photoinitiators und 1% Quantacure ITX eingesetzt

| Vergleichsverbindung | Formel | minimale relative Belichtungsdosis [% Transmission] |             |
|----------------------|--------|-----------------------------------------------------|-------------|
|                      |        | Beispiel 17                                         | Beispiel 18 |
| A                    |        | 40                                                  | 40          |
| B                    |        | 25                                                  | 40          |
| C                    |        | 30                                                  | 50          |

## 35 Beispiel 19

Gemäss Beispiel 17 wird eine Formulierung mit (4-Isobutylphenyl)-p-tolyl-iodonium-hexafluoroantimonat aus Beispiel 9 anstelle des Iodoniumsalzes aus Beispiel 1 hergestellt. Applikation und Bewertung erfolgen wie in Beispiel 17 beschrieben. Die für die Vernetzung erforderliche minimale Transmission beträgt nur 1 %.

## Beispiel 20

45 Gemäss Beispiel 17 wird eine Formulierung mit dem Iodoniumsalz aus Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Sensibilisatormischung aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon (™Quantacure ITX) insgesamt durch die gleiche Menge (1 Teil) 1-Chloro-4-propoxythioxanthen-9-on (™Quantacure CPTX) ersetzt wird. Applikation und Bewertung erfolgen wie in Beispiel 17 beschrieben. Die für die Vernetzung erforderliche gemessene minimale Transmission beträgt 12 %.

## Beispiel 21

55 Gemäss Beispiel 17 wird eine Formulierung mit dem Iodoniumsalz aus Beispiel 1 hergestellt, wobei die Sensibilisatormischung aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon

(<sup>RTM</sup>Quantacure ITX) insgesamt durch die gleiche Menge (1 Teil) 3,3'-Carbonylbis-(7-dimethylaminocoumarin) ersetzt wird. Applikation und Bewertung erfolgen wie in Beispiel 17 beschrieben. Die für die Vernetzung erforderliche gemessene minimale Transmission ist 10%.

5 Beispiel 22

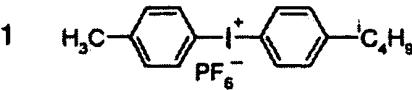
Gemäss Beispiel 17 wird eine Formulierung mit dem Iodoniumsalz aus Beispiel 1 hergestellt, wobei die Sensibilisatormischung aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon (<sup>RTM</sup>Quantacure ITX) insgesamt durch die gleiche Menge (1 Teil) 9,10-Dimethoxy-2-ethylanthracen (Aldrich) ersetzt wird. Applikation und Bewertung erfolgen wie in Beispiel 17 beschrieben. Die für die Vernetzung erforderliche gemessene Transmission beträgt 5 %.

Beispiel 23 Kationischer Klarlack basierend auf einem epoxidierten Sojaöl

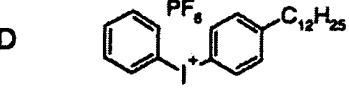
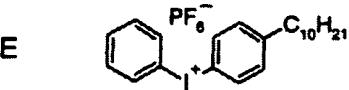
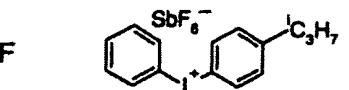
15 Zu 100 Teilen epoxidiertem Sojaöl (Edenol D 81, Cognis) werden jeweils 2% Iodoniumsalz-photoinitiator zugegeben.

20 Die Mischungen werden mit einer 100 µm Rakel auf weisse melaminbeschichtete Spanplatten aufgetragen und unter 2 x 120 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 X 5 m/min bestrahlt. Die verwendeten Initiatoren und die Härtungsergebnisse sind den folgenden Tabellen 3 (erfindungsgemässer Initiator) und 3a (nicht erfindungsgemäss Iodoniumsalze) zu entnehmen.

Tabelle 3

|    | Photoinitiator aus Beispiel                                                           | Beobachtungen nach der Bestrahlung |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 30 | 1  | gut gehärteter Film                |

35 Tabelle 3a - Vergleichsbeispiele mit nicht erfindungsgemässen Iodoniumsalzen

|    | Photoinitiator                                                                        | Beobachtungen nach der Bestrahlung |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 40 | D  | keine Härtung                      |
| 45 | E  | keine Härtung                      |
| 50 | F  | keine Härtung                      |

**Beispiel 24**

Es wird eine blaue Flexodruckfarben-Formulierung hergestellt durch inniges Verreiben von:

73.2 Teilen <sup>RTM</sup>Cyacure UVR-6105 (3,4-Epoxy cyclohexylmethyl Carboxylat, Union Carbide)

5 10.5 Teilen <sup>RTM</sup>Cyacure UVR-6000 (3-Ethyl-3-hydroxymethyl-oxetan, Union Carbide)

5.3 Teilen <sup>RTM</sup>TONE 0301 ( $\epsilon$ -Caprolacton-Triol, Union Carbide)

0.5 Teilen <sup>RTM</sup>BYK 307 (Polyether-modifiziertes Dimethyl-polysiloxan Copolymer, Byk)

10.5 Teilen <sup>RTM</sup>Irgalit Blue GLO (Cu-Phthalocyanin, Ciba Specialty Chemicals)

sowie zusätzlich 6% (4-Isobutylphenyl)-*p*-tolyl-iodonium-hexafluorophosphat (Verbindung aus

10 Beispiel 1) und 0.5% eines Gemisches von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon (<sup>RTM</sup>Quantacure ITX).

Die kationische Druckfarbe wird mit einem K-bar coater in einer Schichtdicke von 4 Mikrometern auf Aluminiumfolie aufgetragen und in einem IST-Belichtungsgerät, ausgerüstet mit einer

15 120 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe, gehärtet. Anschliessend wird das bedruckte Substrat 5 Minuten im Ofen auf 100°C erwärmt und danach die Wischfestigkeit der Oberfläche und Widerstandsfähigkeit der gehärteten Druckfarbenschicht durch die Zahl der Doppelreibe-Versuche mit Methylmethyleketon (MEK)-getränktem Zellstoff bestimmt, bei denen die Druckfarbe noch nicht abgetragen wird.

20 Im vorliegenden Fall ist die Druckfarbe bei der Härtungsgeschwindigkeit von 100 m/min wischfest und widersteht 12 Doppelreibever suchen mit MEK.

**Beispiel 25**

25 Analog zu Beispiel 24 wird eine Flexodruckfarbe hergestellt und geprüft, jedoch wird der Photoinitiator aus Beispiel 1 durch (4-Isobutylphenyl)-*p*-ethylphenyl-iodonium hexafluorophosphat (Verbindung aus Beispiel 8) ersetzt.

30 Die Druckfarbe ist bei einer Härtungsgeschwindigkeit von 20 m/min wischfest und widersteht >50 MEK Doppelreibever suchen.

**Beispiel 26**

35 Analog zu Beispiel 24 wird eine Flexodruckfarbe hergestellt und geprüft, jedoch wird der Photoinitiator aus Beispiel 1 durch 4-*tert*-Butylphenyl-*p*-tolyl-iodoniumhexafluorophosphat (Verbindung aus Beispiel 2) ersetzt.

40 Die Druckfarbe ist bei einer Härtungsgeschwindigkeit von 70 m/min wischfest und widersteht 43 MEK Doppelreibever suchen.

**Beispiel 27**

45 Analog zu Beispiel 24 wird eine Flexodruckfarbe hergestellt und geprüft, jedoch wird der Photoinitiator aus Beispiel 1 durch 4-[2-(2-methyl)-butyl]-*p*-tolyl-iodonium-hexafluorophosphat (Verbindung aus Beispiel 3) ersetzt.

50 Die Druckfarbe ist bei einer Härtungsgeschwindigkeit von 20 m/min wischfest und widersteht 48 MEK Doppelreibever suchen.

**Vergleich mit Verbindung B**

Analog zu Beispiel 24 wird eine Flexodruckfarbe hergestellt und geprüft, jedoch wird der erfindungsgemäss Photoinitiator aus Beispiel 1 durch Di-(4-*tert*-butylphenyl)-iodonium hexafluorophosphat (B) ersetzt.

Die Druckfarbe ist selbst bei einer verringerten Härtungsgeschwindigkeit von 5 m/min noch nicht wischfest und widersteht keinem MEK Doppelreibever such.

#### Vergleich mit Verbindung C

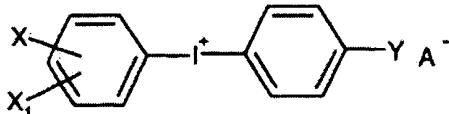
- 5 Analog zu Beispiel 24 wird eine Flexodruckfarbe hergestellt und geprüft, jedoch wird der erfundungsgemäße Photoinitiator aus Beispiel 1 durch Di-(4-Isobutylphenyl)-iodonium-hexafluorophosphat (C) ersetzt.
- 10 Die Druckfarbe ist bei einer Härtungsgeschwindigkeit von 20 m/min wischfest und widersteht lediglich 9 MEK Doppelreibever such.

#### Vergleich mit Verbindung E

- 15 Analog zu Beispiel 24 wird eine Flexodruckfarbe hergestellt und geprüft, jedoch wird der erfundungsgemäße Photoinitiator aus Beispiel 1 durch n-Decylphenyl-phenyl iodonium hexafluorophosphat (E) ersetzt.
- 20 Die Druckfarbe ist erst bei einer Härtungsgeschwindigkeit von 30 m/min wischfest und widersteht 2 MEK Doppelreibever suchen.

### Patentansprüche:

- 25 1. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, enthaltend  
 (a) eine kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbare oder vernetzbare Verbindung; und  
 (b) mindestens ein Diaryliodoniumsalz der Formel I



- 35 (I), worin  
 $X$  für verzweigtes  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_5$ -Alkyl oder für Cyclohexyl steht;  
 $X_1$  Wasserstoff oder verzweigtes  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_4$ -Alkyl darstellt;  
 mit der Massgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome in  $X$  und  $X_1$  mindestens 4 beträgt;
- 40  $Y$  lineares  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ -Alkyl oder verzweigtes  $\text{C}_3$ -Alkyl ist;  
 $A^-$  ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe  $(\text{BF}_4)^-$ ,  $(\text{SbF}_6)^-$ ,  $(\text{PF}_6)^-$ ,  $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5))_4^-$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Alkylsulfonat,  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{20}$ -Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ -Arylsulfonat, Camphersulfonat,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Perfluoroalkylsulfonylmethid,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Perfluoroalkylsulfonylimid, und, mit Halogen,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkoxy oder  $\text{COOR}_1$  substituiertes  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ -Arylsulfonat, darstellt; und
- 45  $R_1$   $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl; oder ein- oder mehrmals mit  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet;  
 mit der Massgabe, dass die beiden Phenylringe am Iodatom nicht gleich substituiert sind.

- 50 2. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I  $A^-$  ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe  $(\text{PF}_6)^-$ ,  $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5))_4^-$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkylsulfonat,  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{12}$ -Haloalkylsulfonat, unsubstituiertes Phenylsulfonat, Camphersulfonat,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Perfluoroalkylsulfonylmethid,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$ -Perfluoroalkylsulfonylimid, und, mit Halogen,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkoxy oder  $\text{COOR}_1$  substituiertes Phenylsulfonat, darstellt.
- 55

3. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I
- X für verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder für Cyclohexyl steht;
- X<sub>1</sub>, Wasserstoff oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;
- Y lineares C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder verzweigtes C<sub>3</sub>-Alkyl ist;
- A<sup>-</sup> ein nichtnukleophiles Anion, ausgewählt aus der Gruppe, (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, Kamphersulfonat, und, mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenylsulfonat, darstellt.
4. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (a) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der cycloaliphatischen Epoxyverbindungen, Glycidylether, Oxetanverbindungen, Vinylether, säurevernetzbaren Melaminharze, säurevernetzbaren Hydroxymethylenverbindungen und säurevernetzbaren Alkoxy-methylenverbindungen ist.
5. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) mindestens eine Sensibilisatorverbindung (d), insbesondere Benzophenon, Thioxanthon, Anthracen oder Derivate davon.
6. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als photolatente Säurespender zur Polymerisation oder Vernetzung von kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindungen.
7. Verfahren zur Photopolymerisation oder zur Vernetzung von kationisch oder säurekatalytisch polymerisierbaren oder vernetzbaren Verbindungen unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung oder Elektronenstrahlung, *dadurch gekennzeichnet*, dass als photolatenter Säurespender eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 eingesetzt wird.
8. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 beschichtet ist.
9. Verfahren zur Herstellung von Reliefabbildungen, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 auf ein Substrat aufgebracht wird und anschliessend bildmässig belichtet wird.
10. Photoresist enthaltend als strahlungsempfindlichen Säurespender eine Verbindung der Formel I.
11. Photoresist nach Anspruch 10, wobei der Photoresist ein negativ arbeitender Resist ist.
12. Photoresist nach Anspruch 10, wobei der Photoresist ein chemisch verstärkter Resist ist.
13. Verwendung von Verbindungen der Formel I, als strahlungsempfindlicher Säurespender bei der Herstellung von Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Stereolithographie-Harzen, Klebstoffen, Antihaftbeschichtungen, Farbfiltern, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien.
14. Verfahren nach Anspruch 7 zur Herstellung von Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Stereolithographie-Harzen, Klebstoffen, Antihaftbeschichtungen, Farbfiltern, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien.
15. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1.

## Keine Zeichnung