



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 035 T2** 2006.08.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 499 645 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 035.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/04035**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 727 317.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/091287**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.04.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.11.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.01.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/50** (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

7172002

26.04.2002

CH

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

WOLF, Jean-Pierre, CH-4464 Maisprach, CH; HÜSLER, Rinaldo, CH-4055 Basel, CH; PETER, Wolfgang, 79395 Neuenburg am Rhein, DE; SOMMERLADE, H., Reinhard, 79395 Neuenburg am Rhein, DE; BOULMAA Z, Souâd, CH-4127 Birsfelden, CH

(54) Bezeichnung: **EINBAUFÄHIGER PHOTOINITIATOR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

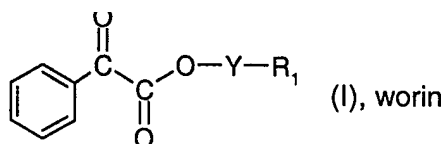
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Photoinitiatoren vom Phenylglyoxylsäuretyp, die durch ihre besondere Substitution zum Einbau in die zu polymerisierende Formulierung befähigt sind.

[0002] Phenylglyoxylsäurederivate sind als Photoinitiatoren bekannt und beispielsweise beschrieben in US 4038164, US 4475999 und US 4024297. Verbindungen mit zwei Phenylglyoxylsäureesterfunktionen in einem Molekül sind beispielsweise aus US 6048660 und WO 00/56822 bekannt. In US 3930868, US 4308394 und US 4279718 werden mit Acrylatgruppen versehene Phenylglyoxylsäurederivate offenbart.

[0003] In der Technik besteht ein Bedarf an wenig flüchtigen reaktiven Photoinitiatoren, die neben vorzüglichen Initiatoreigenschaften und guter Dunkellagerstabilität der damit versetzten Formulierungen eine breite Einsatzfähigkeit auch in komplex zusammengesetzten Formulierungen, wie z.B. Mischungen aus thermisch und photochemisch härtbaren Komponenten, besitzen und sich selbst, bzw. ihre Photolyseprodukte migrationsfest in solche Formulierungen einbinden lassen. Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Phenylglyoxylsäureester sich als wenig flüchtige Photoinitiatoren besonders eignen. Es handelt sich dabei um Verbindungen die während der Polymerisationsreaktion fest in der Beschichtung eingebunden werden, wobei eine Migration des Initiators unterbunden ist. Gegenstand der Erfindung sind daher einbaubare Photoiniatorverbindungen der Formel I



Y C₃-C₁₂-Alkylen, Butenylen, Butinylen, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- oder -NR₂- unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet oder Y Phenylen, Cyclohexylen,



darstellt;

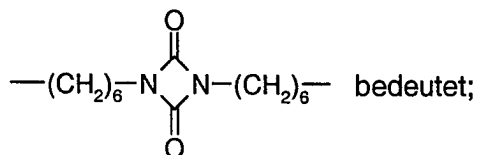
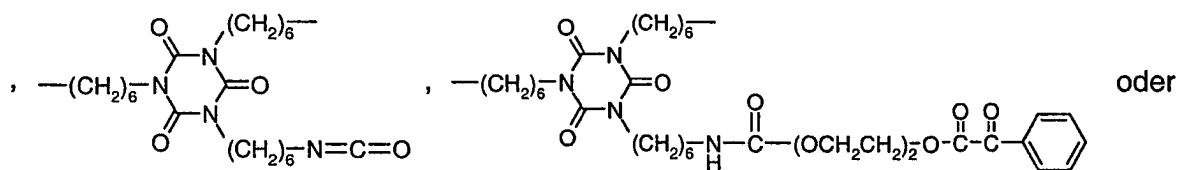
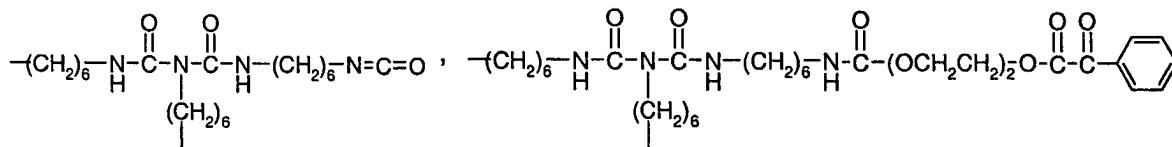
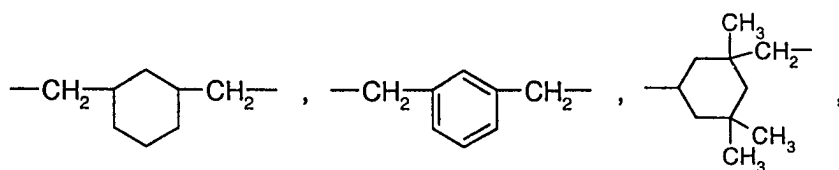
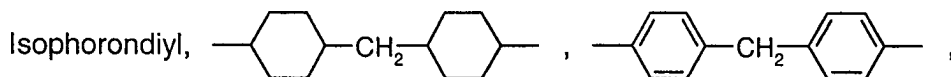
R₁ eine reaktive Gruppe ausgewählt aus OH, SN, NR₃R₄, -(CO)-OH, -(CO)-NH₂, SO₃H, -C(R₅)=CR₆R₇, Oxiranyl -O-(CO)-NH-R₈-NCO, oder -O-(CO)-R₉-(CO)-X darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₄-C₄-Alkyl, oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl bedeutet;

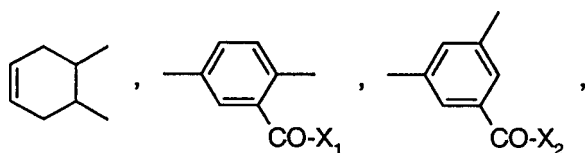
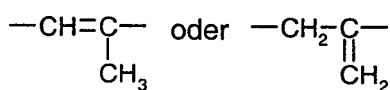
R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl sind;

R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten;

R₈ lineares oder verzweigtes C₄-C₁₂-Alkylen, Phenylen, Methyl-phenylen, Cyclohexandiyl,



R₉ lineares oder verzweigtes C₁-C₁₆-Alkyl, -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Norbornen-5,6-diyl,



darstellt; und

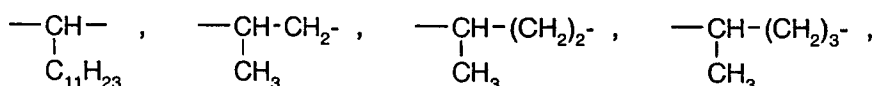
X, X₁ und X₂ unabhängig voneinander OH, Cl, OCH₃ oder OC₂H₅ bedeuten.

[0004] Die Verbindungen der Formel I sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als Rest R₁ eine reaktive Gruppe enthalten. Unter reaktiver Gruppe sind in diesem Zusammenhang Reste zu verstehen, die mit der zu polymerisierenden Formulierung reagieren können und so in dieser verankert werden. Dadurch wird die Migration des Photoinitiators reduziert.

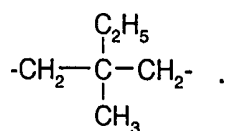
[0005] C₁-C₄-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

[0006] C₂-C₄-Hydroxyalkyl steht für mit einer oder mehreren OH-Gruppen substituiertes C₂-C₄-Alkyl, wobei Alkyl wie vorstehend definiert ist mit der entsprechenden Anzahl der C-Atome. Beispiele sind Hydroxyethyl, Dihydroxypropyl, Hydroxypropyl, Dihydroxyethyl, insbesondere Hydroxyethyl.

[0007] C₃-C₁₂-Alkyl ist lineares oder verzweigtes Alkyl wie z.B. Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl,

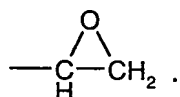


-C(CH₃)₂-CH₂- oder

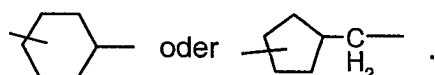


[0008] Durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- oder -NR₂- unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_y-, mit y = 2–9, -(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂CH₂-(NR₂)-CH₂CH₂-.

Oxiranyl ist

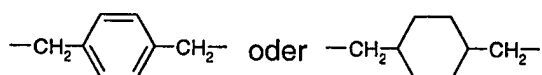


C₆-Cycloalkylen ist



[0009] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin

Y -CH₂-CH(CH₃)-, n-Propylen, -CH₂C(CH₃)₂CH₂-, Hexylen, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -(CH₂CH₂-O)₂CH₂CH₂-,



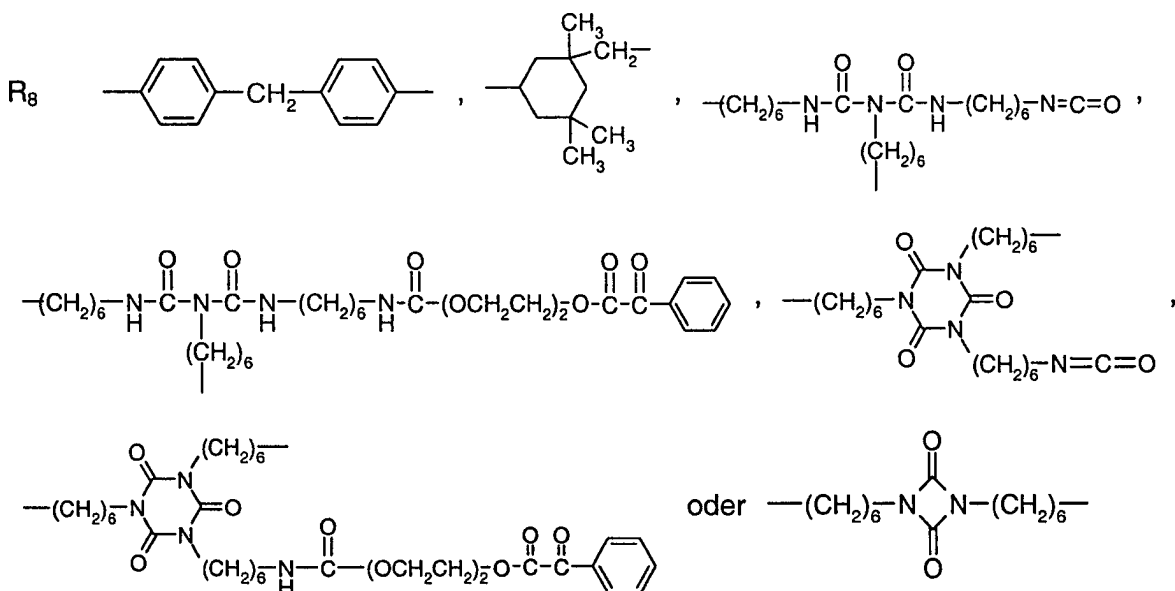
ist.

[0010] Besonders interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ für OH steht. Insbesondere interessant ist eine Verbindung worin R₁ für OH steht und worin Y -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- ist.

[0011] Interessant sind vor allem auch einbaubare Photoinitiatoren der Formel I, worin

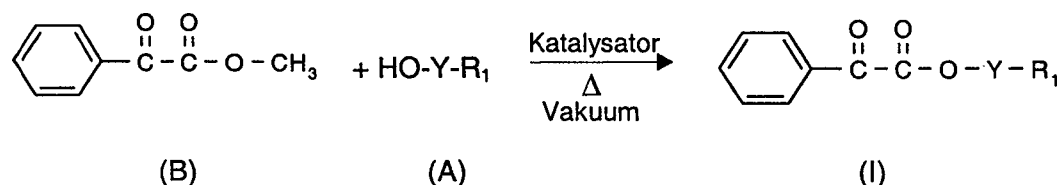
Y durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet;

R₁ eine reaktive Gruppe ausgewählt aus OH, Oxiranyl oder -O-(CO)-NH-R₈-NCO darstellt; und



bedeutet.

I. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I lassen sich z.B. herstellen durch Umsetzung von Diolen (dadurch werden Verbindungen der Formel I, worin R₁ = OH ist erhalten) oder funktionalisierten Alkoholen HO-Y-R₁ (A) mit Phenylglyoxylsäuremonoestern (B), wie beispielsweise dem entsprechenden Methyl ester, in Gegenwart eines Katalysators:



R₁ hat die oben angegebene Bedeutung.

[0012] Als Katalysator können z.B. die dem Fachmann geläufigen Katalysatoren für Umesterungsreaktionen, wie z.B. Dibutylzinnoxid oder p-Toluolsulfonsäure, dienen. Gewisse Katalysatoren sind zwar geeignet die Reaktion durchzuführen, bewirken jedoch Verfärbungen der Produkte oder sind toxisch, oder lassen sich schlecht aus dem Reaktionsgemisch entfernen.

[0013] Geeignete Katalysatoren sind Natriumacetat, Kaliumacetat, Magnesiumacetat, Bariumacetat, Zinkacetat, Cadmiumacetat, Kupfer-(II)-acetat, Cobalt-(II)-acetat, Aluminiumacetat, Calciumoxid, Lithiummethylat, Natriummethylat, Titanetetraisopropylat, Aluminiumtrüisopropylat; Lithium-tert.-butylat, 4-(Dimethylamino)pyridin und Dibutylzinndiacetat (= Fascat 4200) [die katalytische Wirkung der angeführten Acetate ist unabhängig vom Kristallwassergehalt].

[0014] Geeignet sind beispielsweise insbesondere verschiedene Lithiumsalze, z.B. Lithiumisopropylat, Lithiumacetat, Lithiumcarbonat. Bevorzugt sind Lithiumacetat und Calciumoxid. Besonders geeignet als Katalysator, insbesondere bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R₁ = OH ist, ist Lithiumacetat.

[0015] Die Katalysatormenge ist beispielsweise 0.1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Glyoxylesterkomponente (B), wobei jedoch auch höhere Einsatzmengen möglich sind, ohne den Reaktionsverlauf negativ zu beeinflussen. Bevorzugt werden 4 Mol-% des Katalysators eingesetzt.

[0016] Zweckmässig wird ein Überschuss des Alkohols (A) zugegeben und während der Reaktion das entstehende Methanol durch Anlegen eines reduzierten Vakuums (ca. 5–300 Torr) abdestilliert. Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder im Vakuum erfolgen, wobei jeweils der entstehende Alkohol abdestilliert wird. Geeignete Drücke sind 0.001 mbar bis 1000 mbar, bevorzugt 5 bis 10 mbar.

[0017] Die Einsatzmenge an Diethylenglykol kann beispielsweise 1 Äquivalent bis 100 Äquivalente, bezogen auf Phenylglyoxysäuremethylester (1 Äquivalent), betragen, bevorzugt werden 10 Äquivalente verwendet.

[0018] Die Reaktionstemperatur für die Umsetzung kann von 20°C bis 180°C betragen. Bevorzugt wird die Umsetzung bei 40 bis 120°C durchgeführt, besonders bevorzugt führt man die Reaktion bei 50 bis 60°C durch.

[0019] Als Glyoxylsäurekomponente (B) können beispielsweise alle niederen Ester verwendet werden (Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butylester, usw.).

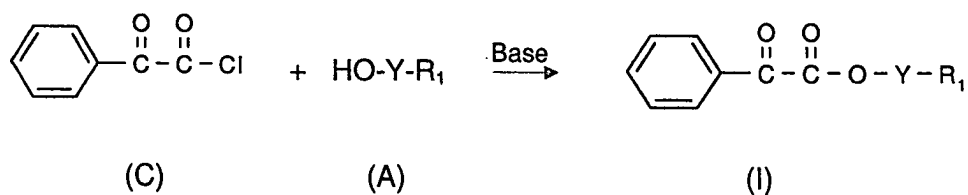
[0020] Die Reaktionszeit beträgt in der Regel von 2 bis 80 Stunden, bevorzugt 10–20 Stunden.

[0021] Als Lösungsmittel können für die Umesterungsreaktion z.B. aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Cumol, o-, m-, p-Xylol oder deren Isomerengemische, aber auch Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Butylmethylether, tert.-Butylmethylether, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran usw., aber auch Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt über 70°C eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Reaktion ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt.

[0022] Die Aufarbeitung erfolgt beispielsweise durch Waschen des Reaktionsgemisches mit Wasser (Entfernung des Katalysators und von unreaktiertem Diethylenglykol), die Trocknung erfolgt z.B. durch Zugabe eines mit Wasser ein Azeotrop bildendes Lösungsmittels, (z.B. Toluol) und azeotrope Destillation. In der Reaktion auftretende Anteile gebildeten Diethylenglykol-Diesters werden durch Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel aus der Reihe Benzol, Toluol, Cumol, o-, m-, p-Xylol oder deren Isomerengemische, und/oder Diethylether, Diisopropylether, Butylmethylether, tert.-Butylmethylether, 1,4-Dioxan usw. entfernt.

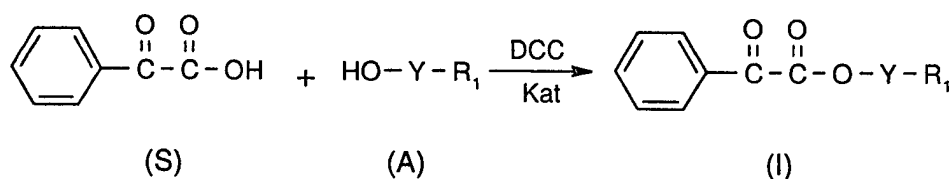
[0023] Weiterhin kann die Aufarbeitung auch z.B. durch Säulenchromatographie (Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte) erfolgen. Bevorzugtes Laufmittelgemisch für die Elution ist Essigsäureethylester/Hexan bzw. andere Kohlenwasserstoffe (Heptane, Petrolether etc.); Das Verhältnis Essigeste zu Kohlenwasserstoff kann 90:10 bis 30:70, bevorzugt 50:50 betragen.

II. Eine weitere Möglichkeit, die erfindungsgemässen Verbindungen zu erhalten, besteht in der basen-katalysierten Reaktion von Phenylglyoxylsäurehalogeniden (C), vorzugsweise den -chloriden, mit einem Alkohol (A):

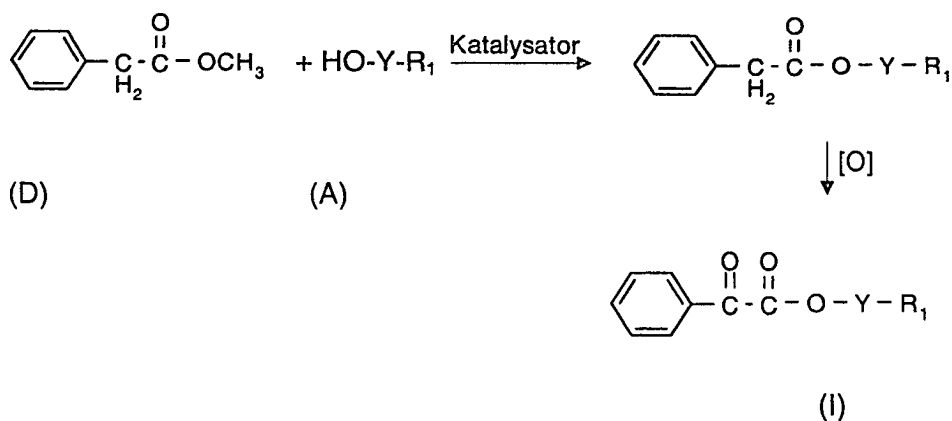


Die für solche Reaktionen zu verwendenden Basen sind dem Fachmann geläufig. Es werden keine wässrigen Basen eingesetzt. Beispiele für geeignete Basen sind z.B. Carbonate, tert-Amin-Basen, wie z.B. Triethylamin, oder Pyridin.

IIb. Eine weitere Möglichkeit, die erfindungsgemässen Verbindungen zu erhalten, besteht in der katalysierten Reaktion von Phenylglyoxylsäure (S) mit einem Alkohol (A) und einem Zusatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC):



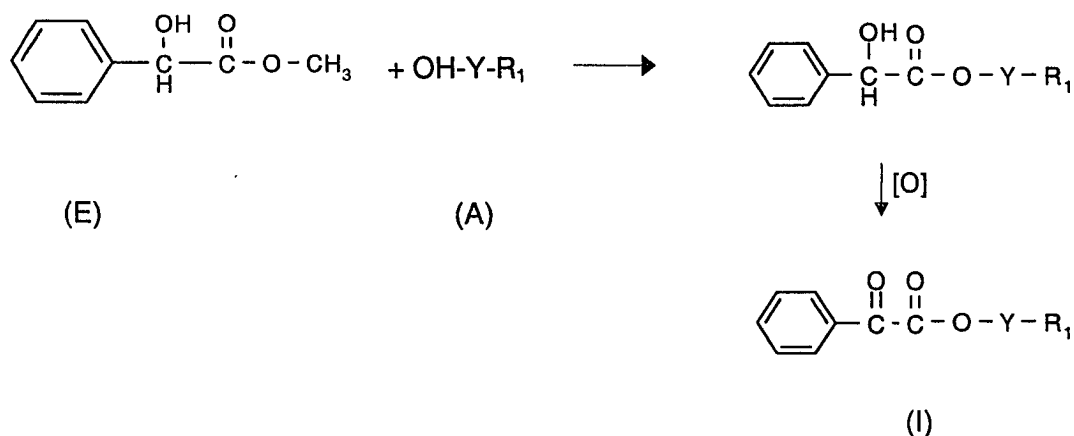
III. Ausserdem können die erfindungsgemässen Verbindungen beispielsweise durch Umsetzung von Alkoholen (A) mit entsprechenden Phenylessigsäureestern (D) in Gegenwart eines Katalysators und anschliessender Oxidation erhalten werden:



Als Katalysatoren können beispielsweise die unter I. beschriebenen eingesetzt werden.

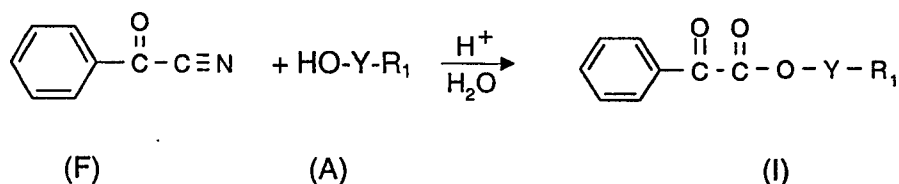
Der Oxidationsschritt kann z.B. erfolgen wie im J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1993), 323 oder in Synthesis (1994), 915 beschrieben.

IV. Als weitere Herstellungsmethode der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I kommt beispielsweise die Umsetzung von entsprechenden hydroxy-substituierten Phenylessigsäureestern (E) mit Alkoholen (A) und anschliessende Oxidation in Frage:

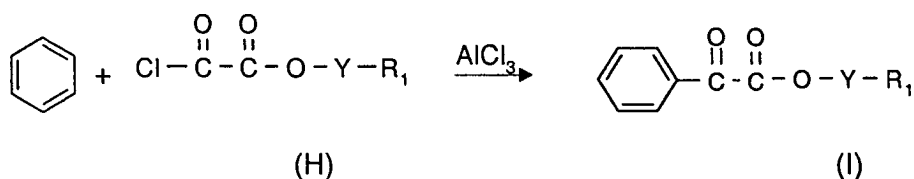


Die Oxidation kann beispielsweise nach der in J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1994), 1807 beschriebenen Methode durchgeführt werden.

V. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit für die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I besteht in der säurekatalysierten Reaktion von Phenylcarbonsäurecyaniden (F) mit Alkoholen (A):



VI. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können z. B. auch durch Friedel-Crafts-Umsetzung von Phenyl mit dimeren Oxocarbonsäurechloriden (H) in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden:



Als Katalysatoren können die dem Fachmann geläufigen üblichen Katalysatoren für Friedel-Crafts-Reaktionen verwendet werden, z.B. Zinnchlorid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Titanchlorid oder Saure Erden.

[0024] In der Regel lassen sich die Reaktionen I, IIb, III und IV ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchführen, indem eine der Reaktionskomponenten, welche flüssig ist, z.B. der Alkohol, als Lösungsmittel dient. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionen in einem inerten Lösungsmittel durchzuführen. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Alkane und Alkangemische, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol. Der Siedepunkt dieser Lösungsmittel sollte allerdings zweckmässig über demjenigen des sich während der Reaktion bildenden Alkohols liegen.

[0025] Die anderen oben aufgeführten restlichen Synthesen werden zweckmässig in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt. Geeignet sind z.B. die oben angegebenen.

[0026] Bei den Reaktionen I, III und IV ist es zweckmässig, dafür zu sorgen, dass der sich während der Reaktion bildende Alkohol aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies geschieht beispielsweise durch Destillation und, wie unter I. beschrieben, gegebenenfalls Anlegen eines Vakuums.

[0027] Die Reaktionen werden, je nach verwendeten Lösungsmitteln und Edukten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die für die entsprechenden Reaktionen erforderlichen Temperaturen und andere Reaktionsbedingungen sind allgemein bekannt und dem Fachmann geläufig.

[0028] Die Reaktionsprodukte können nach allgemein üblichen Methoden, wie z.B. durch Kristallisation, Destillation, Extraktion oder Chromatographie aufgetrennt und gereinigt werden.

[0029] Die Herstellung der für die Synthese der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I erforderlichen Edukte ist allgemein bekannt und dem Fachmann geläufig. Einige Derivate der Edukte (B), (C), (D) und (F) sind z.B. sogar im Handel erhältlich.

[0030] So werden z.B. die Phenylglyoxylsäureester (B) durch Friedel-Crafts Reaktion aus Phenyl und dem entsprechenden Oxocarbonsäuremethylesterchlorid, oder durch Veresterung von Phenylglyoxylsäurechloriden (C) mit Alkoholen erhalten.

[0031] Phenylglyoxylsäurechloride (C) lassen sich z. B. durch Chlorierung, z.B. mit SOCl_2 , der entsprechenden Säure gewinnen.

[0032] Phenylcarbonsäurecyanide (F) können beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Säurechloride mit CuCN erhalten werden.

[0033] Die Herstellung von Phenyllessigsäuremethylestern (D) ist z.B. durch säurekatalysierte Umsetzung

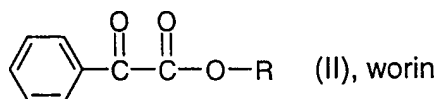
von Phenyl-CH₂-CN mit Methanol möglich. Diese Reaktion ist z.B. in Org. Syn. Coll. Vol. I, 270 beschrieben. Die entsprechenden Phenyl-CH₂-Cyanide können Beispielsweise aus den entsprechenden Chloriden mit NaCN gewonnen werden, wie es z.B. in Org. Syn. Coll. Vol. I, 107 und Org. Syn. Coll. Vol IV, 576 offenbart ist.

[0034] Die Synthese von Phenyllessigsäureethylestern (D) ist beispielsweise J.Chem. Soc. Chem. Comm (1969), 515 zu entnehmen, wobei das entsprechende Phenylbromid in Gegenwart von Li/Diethylether, CuBr mit N₂CH₂COOC₂H₅ reagiert wird. Eine andere Methode, die Umsetzung von Phenylbromiden mit Essigsäureethylester und NaH, ist z.B. in J. Am. Chem. Soc. (1959) 81 1627 beschrieben. Im J. Org. Chem. (1968) 33 1675 ist die Grignard-Reaktion von Phenylbromiden mit BrCH₂COOC₂H₅ zum Phenyllessigsäureethylester (D) dargestellt.

[0035] Die Herstellung der Alkohole (A) ist dem Fachmann geläufig und in der Literatur vielfältig beschrieben. Viele dieser Verbindungen sind kommerziell erhältlich.

[0036] Insbesondere interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ für Hydroxyl steht. Diese Verbindungen können auch als Edukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, welche in R₁ anderweitig funktionalisiert sind, verwendet werden.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zu Herstellung von Verbindungen der Formel I, wie vorstehend definiert, worin R₁ für OH steht, durch Umsetzung von Phenylglyoxylsäuremonoestern der Formel II



R für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht, mit Diolen der Formel III

HO-Y-OH

(III), worin

Y wie vorstehend definiert ist,

dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Lithiumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Magnesiumacetat, Bariumacetat, Zinkacetat, Cadmiumacetat, Kupfer-(II)-acetat, Cobalt-(II)-acetat, Aluminiumacetat, Calciumoxid, Lithiummethylat, Natriummethylat, Titanetraisopropylat, Aluminiumtrīsopropylat, Lithium-tert.-butylat, 4-(Dimethylamino) pyridin oder Dibutylzinndiacetat verwendet wird.

[0038] Weitere Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind vorstehend unter I. wiedergegeben. Interessant ist ein Verfahren, worin Lithiumacetat als Katalysator verwendet wird, sowie ein Verfahren, worin die Reaktion bei Temperaturen von 20°C bis 180°C durchgeführt wird. Bevorzugt beträgt die Katalysatormenge 0.1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Glyoxylesterkomponente der Formel (II).

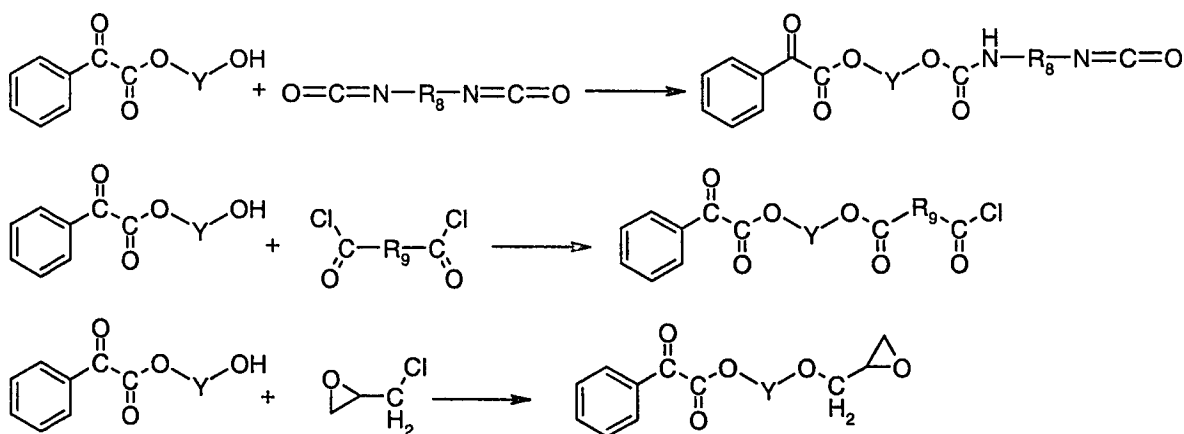
[0039] Die Verbindungen der Formel I, worin R₁ für OH steht, sind als solche einbaubare Photoinitiatoren, können jedoch auch zur Herstellung von anderen einbaubaren Photoinitiatoren verwendet werden.

[0040] Von Verbindungen der Formel I, worin R₁ für OH steht, (im Folgenden Verbindungen der Formel Ia genannt) abgeleitete einbaubare Photoinitiatoren gemäss der Erfindung sind etwa: Urethane aus Isocyanaten und Verbindungen der Formel Ia; Urethane aus Carbamoylchloriden und Verbindungen der Formel Ia; Thiourethane aus Thioisocyanaten und Verbindungen der Formel Ia; Säureester aus Säuren, Säurechloriden, Säureestern, Säureanhydriden oder Phthalsäureanhydriden und Verbindungen der Formel Ia; Carbonate aus Chlorsäureestern und Verbindungen der Formel Ia; Glycidylether und Glycerindiether aus Epichlorhydrin und Verbindungen der Formel Ia.

[0041] Mehrwertige Reaktionspartner von Verbindungen der Formel Ia geben bei Unterschuss von Verbindungen der Formel Ia Produkte, die ihrerseits noch freie unumgesetzte Funktionen haben, die einbaubar sind.

[0042] Insbesondere interessant ist dabei die Verwendung von C₆H₅-(CO)-(CO)-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH als Edukt zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, die in R₁ anders als mit OH funktionalisiert sind.

[0043] Beispiele für die Verwendung von Verbindungen der Formel Ia als Zwischenprodukt zur Herstellung von anderen einbaubaren Photoinitiatoren sind:



worin R_8 , R_9 und Y wie vorstehend definiert sind.

[0044] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I, worin R_1 für OH steht, als Edukt zur Herstellung von einbaubaren Photoinitiatoren, worin R_1 SH, NR_3R_4 , -(CO)-OH , -(CO)-NH_2 , SO_3H , $\text{-C(R}_5\text{)=CR}_6\text{R}_7$, Oxiranyl $\text{-O-(CO)-NH-R}_8\text{-NCO}$, oder $\text{-O-(CO)-R}_9\text{-(CO)-X}$ darstellt; und die Reste R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und X wie vorstehend definiert sind.

[0045] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von einbaubaren Photoinitiatoren der Formel I, worin eine Verbindung der Formel I, worin R_1 für OH steht mit einem Isocyanat, einem Carbamoylchlorid, einem Thioisocyanat, einem Säurechlorid, einem Säureester, einem Säureanhydrid, einem Chlormeisensäureester oder Epichlorhydrin umgesetzt wird.

[0046] Als geeignete Reaktionspartner zur Herstellung von einbaubaren Photoinitiatoren ausgehend von Verbindungen der Formel I, worin R_1 für OH steht, sind insbesondere auch Diisocyanate und Oligoisocyanate geeignet. Es handelt sich dabei beispielsweise um technische Gemische enthaltend Hexamethyldiisocyanat, 1,6-Diisocyanatohexan, Tolylen-2,4-diisocyanat, 4-Methyl-m-phenylendiisocyanat, 2,4-Diisocyanato-1-methyl-cyclohexan, 1,3-Bis-isocyanatomethyl-benzol, m-Xylylendiisocyanat, 1,3-Bis-isocyanatomethylcyclohexan, Isophoron-diisocyanat, 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,1,3-trimethylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexyl-isocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Oxybis(phenyl isocyanat), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenylmethan, Bis(4-Isocyanato-3-methyl-phenyl)methan, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion, 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret, N,N',2-Tris-(6-isocyanatohexyl)-imidodicarbonsäurediamid, 1,3-Bis(6-isocyanatohexyl)-[1,2]diazetidin-2,4-dion, 2,5-2,6-exo/endo-Bis-isocyanatomethylnorbornan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan.

[0047] Entsprechende Handelsprodukte werden von der Bayer AG unter dem Namen „Desmodur“ vertrieben.

[0048] Im Falle des Einsatzes von isocyanatmodifizierten Verbindungen der Formel I in photohärtbaren Zusammensetzungen wie sie weiter unten beschrieben werden, ist es beispielsweise von Vorteil, entsprechende Isocyanatharze auch als härtbare Komponente zu verwenden. Dadurch wird die Kompatibilität des Photoinitiators mit der zu härtenden Formulierung erhöht.

[0049] Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

[0050] Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven erfolgen.

[0051] Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

- mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
- als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I,

wobei die Zusammensetzung neben der Komponente (b) noch andere Photoinitiatoren (c) und/oder andere Additive (d) enthalten kann.

[0052] Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch mit Silizium oder Fluor-modifizierte Harze, z.B. Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halo-genstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

[0053] Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

[0054] Beispiele für höhenmolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3'000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyeter-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

[0055] Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

[0056] Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

[0057] Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

[0058] Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiale mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1'500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxy-ethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

[0059] Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teillestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

[0060] Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Di-

pentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiolldiacrylat, 1,3-Butandiolldimethacrylat, 1,4-Butandiolldiitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziert-triacyrat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -tri-acrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1'500, oder Gemische davon.

[0061] Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di-β-aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β-aminoethoxy)- oder Di(β-aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β-Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β-Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

[0062] Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von länger-kettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

[0063] Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

[0064] Geeignete Komponenten (a) sind auch Acrylate, die durch die Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen modifiziert wurden, wie z.B. in US 3844916, in EP 280222, in US 5482649 oder in US 5734002 beschrieben wird. Diese aminmodifizierten Acrylate werden auch als Aminoacrylate bezeichnet. Aminoacrylate sind z.B. unter der Bezeichnung ^{RTM}EBECRYL 80, ^{RTM}EBECRYL 81, ^{RTM}EBECRYL 83, ^{RTM}EBECRYL 7100 von UCB Chemicals, unter der Bezeichnung ^{RTM}Laromer PO 83F, ^{RTM}Laromer PO 84F, ^{RTM}Laromer PO 94F von BASF, unter der Bezeichnung ^{RTM}PHOTOMER 4775 F, ^{RTM}PHOTOMER 4967 F von Cognis oder unter der Bezeichnung ^{RTM}CN501, ^{RTM}CN503, ^{RTM}CN550 von Cray Valley erhältlich.

[0065] Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

[0066] Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5–95, vorzugsweise 10–90 und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

[0067] Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5'000–2'000'000, bevorzugt 10'000–1'000'000. Beispiele sind: homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, 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).

[0068] Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbil-

denden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. 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.

[0069] Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren sind auch geeignet als Initiatoren für die Härtung von oxidativ trocknenden Systemen, wie sie z.B. im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band III, 296–328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976) beschrieben sind.

[0070] Die erfindungsgemässen Verbindungen, z.B. Verbindungen der Formel I, worin R_1 für OH steht, eignen sich in besonderem Masse auch als Photoinitiatoren in Hybrid-Bindemittelsystemen. Derartige Systeme enthalten ganz allgemein zumindest einen thermisch und einen photochemisch aushärtenden Anteil. Der thermisch härtende Anteil ist normalerweise ein Zwei- oder Mehrkomponenten Reaktionsharz vorzugsweise vom Polyol/Polyisocyanat-Typ. Als photochemisch härtender Anteil kommen alle hierfür üblichen monomeren, oligomeren oder polymeren ungesättigten Verbindungen und deren Kombinationen in Frage, deren Polymerisation bzw. Vernetzung durch den Einfluß energiereicher Strahlung and mit Hilfe des Photoinitiators erfolgt. Diese Verbindungen sind vorstehend ausführlich beschrieben. Geeignete Beispiele sind auch die vorstehend beschriebenen Isocyanate der „Desmodur-Reihe“. Thermisch-photochemische Hybridsysteme lassen sich durch Mischen aller Komponenten erhalten, wobei zweckmäßigerweise die Isocyanatkomponente, wie für Polyurethan-bildende Reaktivharze üblich, erst kurz vor der Anwendung zugegeben wird, um eine vorzeitige Aushärtung des thermisch polymerisierenden Anteils zu vermeiden. Zur Aushärtung von mit derartigen Hybridsystemen hergestellten Beschichtungen werden diese zunächst in für strahlungshärtende Systeme üblicher Weise bestrahlt, wobei eine rasche Oberflächentrocknung und Anhärtung der Schicht erzielt wird. Der endgehärtete Zustand wird nach Ablauf der thermischen Reaktion, die auch durch Wärmezufuhr beschleunigt werden kann, erreicht. Es kann aber auch zuerst thermisch und dann mit UV gehärtet werden. Der Vorteil dieser Systeme gegenüber den langsam trocknenden Systemen auf rein thermischer Reaktivharzbasis ist die erhebliche Zeit- und Energieersparnis; die beschichteten Gegenstände sind sofort stapelbar oder schneller weiterverarbeitbar.

[0071] Der Vorteil der erfindungsgemässen Photoinitiatoren bei der Anwendung in Hybridbindemittelsystemen ist, dass, im Gegensatz zu konventionellen Photoinitiatoren, im endgültig ausgehärteten Polymermaterial praktisch keine Photoinitiatorreste oder Photolyseprodukte hiervon nachzuweisen sind. Dementsprechend zeigen die Polymerprodukte eine höhere Endhärte; initiatorbedingte negative Einflüsse wie etwa Geruch oder Vergilbung sind weit weniger zu verzeichnen. Bedingt durch die OH-Gruppe erfolgt ein kovalenter Einbau des erfindungsgemässen Photoinitiators in das Polymermaterial durch Reaktion mit äquivalenten Mengen der Isocyanatkomponente des thermisch härtenden Anteils im Hybridbindemittelsystem.

[0072] Gegenstand der Erfindung ist daher auch Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben, enthaltend neben der photochemisch härtenden Komponente und den Komponenten (b), sowie gegebenenfalls (c) und (d) auch eine thermisch härtbare Komponente.

[0073] Verbindungen der Formel I, worin R_1 für OH steht, lassen sich auch durch Veresterung mit Carbonsäuregruppen-haltigen Komponenten kovalent in sowohl rein strahlungshärtbaren als auch in hybriden Systemen fixieren. Beispiele für solche Komponenten sind etwa Terephthalsäure, Pyromellitsäure bzw. deren Anhydride sowie Oligomere oder Polymere, die sich von diesen Verbindungen ableiten und noch mindestens eine freie Carbonsäurefunktion aufweisen.

[0074] Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive (d) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphtthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-,

Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

[0075] Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl]-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butyl-amino]-6-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2,4-Bis[1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-6-chloro-s-triazin und N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin.
6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydro-

xy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Däsoodecylpentaerythrit-di-phosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphos-phocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

[0076] Beispiele für als Komponenten (d) geeignete UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind auch "Krypto-UVA" wie sie z.B. in der EP 180548 beschrieben sind. Weiterhin können latente UV-Absorber, wie z.B. von Hida et al in RadTech Asia 97, 1997, Seite 212 beschrieben, verwendet werden.

[0077] Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

[0078] Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können als weitere Additive (d) eine Vielzahl von Aminen zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen, z.B. vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-Dialkylaniline, wie sie in der EP 339841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

[0079] Es ist auch möglich, den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreaktionen zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

[0080] Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren als weitere Additive (d) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Arylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

[0081] Als Photosensibilisatoren können beispielsweise auch die oben angegebenen Amine betrachtet werden.

[0082] Weitere Beispiele für solche Photosensibilisatoren sind

1. Thioxanthone

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 3-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 1-Chloro-4-propoxythioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorothioxanthon, 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, 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-polyethyleneglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzohenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon, 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 3-Methyl-4'-phenylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 2,4,6-Trime-thyl-4'-phenyl-benzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzo-yl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propa-naminiumchlorid Monohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-di-methyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolmethanaminiumchlorid;

3. 3-Acylcumarine

3-Benzoylcumarin, 3-Benzoyl-7-methoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-cumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichloro-cumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-cumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-cumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-metho-xy-cumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylamino-cumarin), 3-Isobutyroylcumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-cu-marin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyetho-xy)-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)-cumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminocumarin, 3-Benzoyl-7-diethyla-minocumarin, 3-Isobutyroyl-7-dimethylaminocumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-cumarin, 5,7-dimetho-xy-3-(1-naphthoyl)-cumarin, 3-Benzoylbenzo[f]cumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylcumarin, 3-(4-Cyanobenzo-yl)-5,7-dimethoxycumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)-thiazolines

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

5. Andere Carbonylverbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenol, Dibenzosuberone, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopenta-non, α -(Para-dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-on oder 3-(4-Di-methylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid.

[0083] Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe als zusätzliches Additiv (d) einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvale-ronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245639 beschrieben.

[0084] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weitere Additive (d) auch einen photore-duzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnli-che Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445624 beschrieben.

[0085] Weitere übliche Zusätze (d) sind – je nach Verwendungszweck – optische Aufheller, Füllstoffe, Pig-mente, sowohl weisse als auch bunte Pigmente, Farbstoffe, Antistatika, Netzmittel oder Verlauffhilfsmittel.

[0086] Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US 5013768 beschrieben.

[0087] Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente 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, wie Zinkweiss, Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chrom-grün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Bismuivanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpig-mente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylme-thanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazon- und Chinophthalonpigmente.

[0088] Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden.

[0089] Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in in der Technik üblichen Mengen beigelegt, beispielsweise in einer Menge von 0.1 bis 60 Gew.-%, 0.1 bis 30 Gew.-% oder 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

[0090] 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.

[0091] Je nach verwendeter Formulierung können auch Verbindungen die Säuren neutralisieren, insbesondere Amine als Stabilisatoren eingesetzt werden. Geeignete Systeme sind beispielsweise in der JP-A 11-199610 beschrieben. Beispiele sind Pyridin und Derivate davon, N-Alkyl- oder N,N-Dialkylaniline, Pyrazin-Derivate, Pyrrol-Derivate usw..

[0092] Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (d) sind in der Technik üblich und werden demnach in in der Technik üblichen Mengen eingesetzt. Der Anteil an zusätzlichen Additiven in den erfindungsgemässen Formulierungen beträgt beispielsweise 0.01 bis 10 Gew.-%, etwa 0.05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 5 Gew.-%.

[0093] Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, welche als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte bzw. dispergierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung enthalten.

[0094] Strahlungshärtbare wässrige Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion mit Wasser als kontinuierliche Phase und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Das strahlungshärtbare Prepolymer bzw. Prepolymergemisch liegt in Wasser dispergiert in Konzentrationen von 20 bis 95 Gew.%, insbesondere von 30 bis 70 Gew.-% vor. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe für Wasser und Prepolymer bzw. Prepolymergemisch jeweils 100 Prozent. Hilfs- und Zusatzstoffe (z.B. Emulgatoren) kommen je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

[0095] Bei den strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen handelt es sich um bekannte Polymersysteme, die mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere enthalten, welche ein mittleres Molekulargewicht M_n (in g/mol) von mindestens 400, insbesondere von 500 bis 100'000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

[0096] Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in EP 12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden.

[0097] In Frage kommen ausserdem die in der EP 33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte mit einem mittleren Molekulargewicht M_n (in g/mol) von mindestens 600 handelt, die ebenfalls polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten.

[0098] Weitere geeignete wässrige Polymerdispersionen auf Basis von speziellen (Meth)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP 41125 beschrieben.

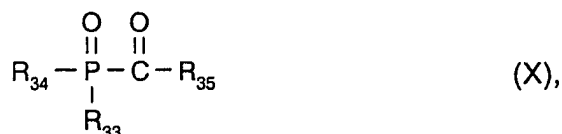
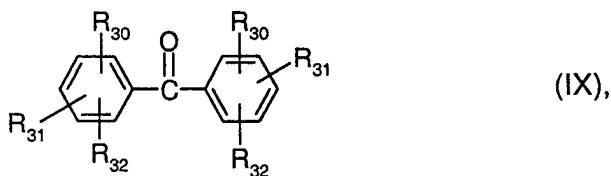
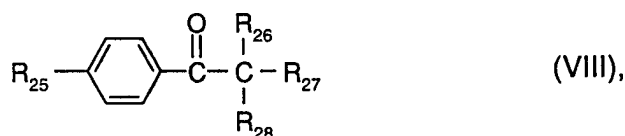
[0099] Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen auch die vorstehend beschriebenen zusätzlichen Additive (d) enthalten, also z.B. Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffen. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

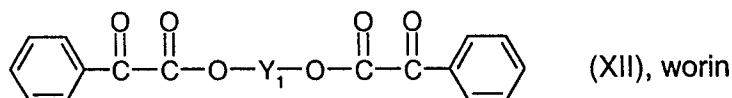
[0100] Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren der Formel I können auch als solche in wässrigen Lösungen dispergiert werden und in dieser dispergierten Form den zu härtenden Mischungen beigelegt werden. Mit geeigneten nicht-ionischen oder gegebenenfalls auch ionischen Emulgatoren versetzt, können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I durch Vermischen und z.B. Vermahlen in Wasser eingearbeitet werden. Es entstehen stabile Emulsionen, welche als solche als Photoinitiatoren, insbesondere für wie vorstehend beschriebene wässrige photohärtbare Mischungen, verwendet werden können.

[0101] In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemässen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Kampherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten, Acetophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, wie z.B. Benzildimethylketal, weiteren Phenylglyoxalaten und Derivaten davon, dimeren Phenylglyoxalaten, Perestern, z.B. Benzophenontetracarbonsäureperester wie etwa in EP 126541 beschrieben, Monoacylphosphinoxiden, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxiden, Halomethyltriazinen, z.B. 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, Hexaarylbisimidazol/Coinitiator Systeme, z.B. ortho-Chlorohexaphenyl-bisimidazol in Kombination mit 2-Mercaptobenzthiazol; Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrroto-phenyl)-titan; O-Acyloximesterverbindungen wie sie z.B. in GB 2339571 beschrieben sind. Als Coinitiatoren können weiterhin Boratverbindungen verwendet werden.

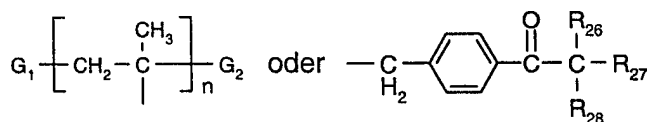
[0102] Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemässen Photoinitiatoren in Hybridsystemen, in diesem Zusammenhang sind damit Mischungen von radikalisch und kationisch härtenden Systemen gemeint, werden zusätzlich zu den erfindungsgemässen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z.B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17–25 beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z.B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze, z.B. (η^6 -Iso-propylbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat oder photolatente Säuren auf Oximbasis, wie beispielsweise in GB 2348644, US 4450598, US 4136055, WO 00/10972, WO 00/26219 beschrieben, verwendet.

[0103] Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren (c) Verbindungen der Formel VIII, IX, X, XI oder/und XII sind





R_{25} für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{29}$, Morpholino, SCH_3 , oder eine Gruppe



steht;

n einen Wert von 2 bis 10 hat;

G_1 und G_2 unabhängig voneinander Endgruppen der polymeren Einheit darstellen, insbesondere Wasserstoff oder CH_3 ;

R_{26} Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl darstellt;

R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Allyl, C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl, bedeuten, oder R_{27} und R_{28} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

m für eine Zahl von 1–20 steht;

wobei R_{26} , R_{27} und R_{28} nicht alle gleichzeitig C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl

R_{29} Wasserstoff,

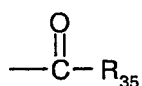


bedeutet;

R_{30} und R_{32} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten;

R_{31} Wasserstoff, Methyl, 2-Hydroxyethylthio oder Phenylthio bedeutet, wobei der Phenylring des Phenylthio-restes gegebenenfalls in der 4-, 2-, 2,4- oder 2,4,6-Stellung mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;

R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder/und C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiert sind, oder R_{33} einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt oder



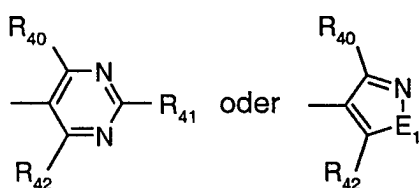
bedeuten;

R_{35} Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder/und C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sind, oder R_{35} einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt;

R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und

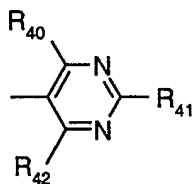
R_{38} und R_{39} unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer der beiden ortho-Positionen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluoratomen oder CF_3 substituiert ist und welches am aromatischen Ring als weitere Substituenten unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C_1 - C_{12} -Alkyl, $\text{Di}(C_1$ - C_{12} -Alkyl)aminomethyl, Morpholinomethyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Trimethylsilyl, Formyl, Methoxy oder Phenyl substituiertes Pyrrolinyl oder Polyoxaalkyl enthalten kann,

oder R_{38} und R_{39}



darstellen;

R_{40} , R_{41} , und R_{42} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenylthio oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei R_{40} und R_{42} nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind und im Rest



mindestens ein Rest R_{40} oder R_{42} C_1 - C_{12} -Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet;

E_1 O, S oder NR_{43} ist;

R_{43} C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl darstellt; und

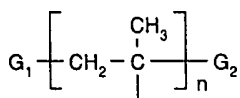
Y_1 C_3 - C_{12} -Alkylen, Butenylen, Butinylen, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- oder - NR_{44} - unterbrochenes C_4 - C_{12} -Alkylen bedeutet oder Y_1 Phenylen, Cyclohexylen,



darstellt; und

R_{44} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, oder C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet.

[0104] Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel VIII, IX, X, XI und XII R_{25} für Wasserstoff, $-OCH_2CH_2OR_{29}$, Morpholino, SCH_3 oder eine Gruppe

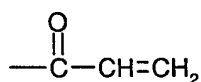


steht;

R_{26} Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy, Morpholino oder Dimethylamino darstellt;

R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkyl, Allyl, Phenyl, Benzyl oder C_1 - C_{16} -Alkoxy bedeuten, oder R_{27} und R_{28} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

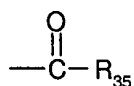
R_{29} Wasserstoff oder



bedeutet;

R_{30} , R_{31} und R_{32} Wasserstoff sind;

R_{33} C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes Phenyl oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder/und C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl ist; R_{34}



bedeutet; und

R_{35} Phenyl, welches mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl oder/und C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist darstellt.

[0105] Bevorzugte Verbindungen der Formeln VIII, IX, X, XI und XII sind α -Hydroxycyclohexyl-phenyl-keton oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Phenylglyoxylsäuremethylester, Phenyl-(CO)(CO)- $OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ -(CO)(CO)-Phenyl, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-Benzyl-1-dimethylamino-Propan, (3,4-Dimethoxy-benzoyl)-1-Benzyl-1-dimethylamino-Propan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-(4-methylbenzyl)-1-dimethylamino-Propan, Benzildimethylketal, (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-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphe-nyl)phosphinoxid und Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo)titan.

[0106] Bevorzugt sind weiterhin Zusammensetzungen, worin in der Formel VIII R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl bedeuten, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden und R_{26} für Hydroxy steht.

[0107] Der Anteil an Verbindungen der Formel I (= Photoinitiatorkomponente (b)) im Gemisch mit Verbindungen der Formeln VIII, IX, X, XI und/oder XII (= Photoinitiatorkomponente (c)) beträgt 5 bis 99%, z.B. 20–80%, bevorzugt 25 bis 75%.

[0108] Interessant sind vor allen Dingen Zusammensetzungen wie oben beschrieben, welche Photoinitiator-mischungen der Formeln I, VIII, IX, X, XI und/oder XII enthalten, und bei Raumtemperatur flüssig sind.

[0109] Die Herstellung der Verbindungen der Formeln VIII, IX, X, XI und XII ist dem Fachmann allgemein bekannt und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel VIII ist beispielsweise in der EP 161463 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel IX ist z.B. der EP 209831 zu entnehmen. Die Herstellung von Verbindungen der Formel X ist z. B. in der EP 7508, der EP 184095 und der GB 2259704 offenbart. Die Herstellung von Verbindungen der Formel XI ist z.B. in der EP 318894, der EP 318893 und der EP 565488 beschrieben. Die Herstellung von Verbindungen der Formel XII ist beispielsweise in US 6048660 beschrieben.

[0110] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator zweckmässig in einer Menge von 0.05 bis 20 Gew.-%, z.B. 0.05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Photoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden, also sowohl auf den Photoinitiator (b) als auch auf die Photoinitiatoren (b) + (c).

[0111] Die photopolymerisierbaren 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 tageslichthärthbarer Anstrich für Bauten- und Strassenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Photoresists, z.B. Galvanoresists, Aetz- oder Permanentresists, sowohl flüssig als auch Trockenfilme, als photostrukturierbare Dielektrika, und als Lötstoppsmasken 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 Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern. 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.

[0112] Weiterhin sind die Zusammensetzungen zur Herstellung von Gelen mit thermotropischen Eigenschaften geeignet. Solche Gele sind z.B. in DE 19700064 und EP 678534 beschrieben.

[0113] Ausserdem können die Zusammensetzungen in Trockenfilmfarben, wie sie z.B. in Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 oder Plastics World, Band 54, Nr. 7, Seite 48(5) beschrieben sind, verwendet werden.

[0114] Die erfindungsgemässen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsions-, Perl- oder Suspensionspolymerisationen oder als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, oder als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

[0115] In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernet-

zen, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

[0116] Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

[0117] Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z.B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z.B. Methacrylamidoglykolatmethylester) und einem erfindungsgemässen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem erfindungsgemässen Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z.B. in der DE 4228514 und der EP 636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten. So kann z.B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von etwa 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribo-statisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z.B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultravioletem und/oder sichtbarem Licht, z.B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, dass die Fliesszeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z.B. Holz oder Kunststoffe.

[0118] Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemässen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.-8. aufgeführt.

[0119] Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder z.B. durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

[0120] 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, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester.

[0121] Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell z.B. auch durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, 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.

[0122] Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Dem Fachmann sind die geeigneten Schichtdicken für die jeweiligen Anwendungsgebiete, z.B. im Photoresistbereich, Druckfarben- oder Anstrichstoffbereich, bekannt. Der Schichtdi-

ckenbereich umfasst im allgemeinen je nach Anwendungsgebiet Werte von ca 0,1 µm bis mehr als 10 mm.

[0123] Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden z.B. Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwellungsfrei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik, 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 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 verwendet werden. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

[0124] Die erfindungsgemässen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildvervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. 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 sowie deren Anwendung sind z.B. in US 5376459 beschrieben.

[0125] Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere, für Offsetdruckformen z.B. speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen z.B. kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen auf Siliziumwafer. Die üblichen Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 1,0 µm bis ca. 100 µm.

[0126] Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

[0127] Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. 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 Printing 1997, 6, p. 34–37, beschrieben.

[0128] Konjugierte Polymere, wie z.B. Polyaniline können durch Dotierung mit Protonen von einem halbleitenden Zustand in einen leitenden Zustand überführt werden. Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren können auch verwendet werden um polymerisierbare Zusammensetzungen, welche solche Polymere enthalten, bildmässig zu belichten, um leitende Strukturen (in den bestrahlten Zonen), die in isolierendem Material (nicht-belichtete Zonen) eingebettet sind, zu bilden. Solche Materialien können z.B. als Verdrahtungs- oder Verbindungsteile zur Herstellung von elektrischen oder elektronischen Teilen benutzt werden.

[0129] Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50–150°C, bevorzugt bei 80–130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

[0130] Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists, wie es z.B. in der DE 4013358 beschrieben wird, verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmässigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet. Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

[0131] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind – wie schon erwähnt – wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diesen Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

[0132] Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Sieb-, Flexo- und Offsetdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

[0133] Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Gemische – wie oben bereits erwähnt – auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z.B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschliessend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

[0134] Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis. Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

[0135] Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366–370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärtter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtungsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z.B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z.B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z.B. von P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Sportgeräte, Dachbeschichtungen, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z.B. Weltplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z.B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Giessharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z.B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Darüberhinaus können sie auch zur Auskleidung von Hohlräumen und Rohren eingesetzt werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z.B. vom Typ TL 40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständige Aushärtung.

[0136] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können weiterhin zur Herstellung von Glasfaserbeschichtungen (optical fiber coatings) verwendet werden.

[0137] Diese Fasern werden normalerweise sofort nach ihrer Herstellung mit Schutzüberzügen versehen. Die Glasfaser wird gezogen und dann werden eine oder mehrere Beschichtungen auf den Glasfaden aufgebracht. Im Allgemeinen werden eine, zwei oder drei Schichten aufgebracht, wobei die oberste Beschichtung (top coating) beispielsweise gefärbt ist ("ink layer oder ink coating"). Ausserdem werden in der Regel mehrere so be-

schichtete Fasern zu einem Bündel zusammengefasst und beschichtet, d.h. ein Glasfaserkabel wird gebildet. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung eignen sich in der Regel für alle der vorstehend beschriebenen Beschichtungen solcher Kabel, sie müssen gute Eigenschaften in Bezug auf die Nachgiebigkeit über einen weiten Temperaturbereich, die Zugfestigkeit, Belastbarkeit und Zähigkeit, sowie schnelle UV-Härtungseigenschaften aufweisen.

[0138] Jeder der Überzüge, der innere, erste Überzug „primary coating“ (in der Regel eine nachgiebige, weiche Beschichtung), der äussere erste oder zweite Überzug, „secondary coating“ (in der Regel eine festere Beschichtung als der innere Überzug), der dritte oder verkabelnde Überzug (cabling coat), können mindestens ein strahlungshärtbares Oligomer, mindestens ein strahlungshärtbares Monomer, mindestens einen Photoinitiator sowie Additive enthalten. In der Regel sind alle strahlungshärtbaren Oligomere geeignet. Bevorzugt sind Oligomere mit einem Molekulargewicht von mindestens 500, zum Beispiel 500–10'000, 700–10'000, 1'000–8'000 oder 1'000–7000, insbesondere Urethanoligomere, welche mindestens eine ungesättigte Gruppe enthalten. Vorzugsweise hat die strahlungshärtbare Oligomerkomponente zwei endständige funktionelle Gruppen. Der Überzug kann sowohl ein spezifisches Oligomer enthalten als auch Mischungen von verschiedenen Oligomeren. Die Herstellung geeigneter Oligomere ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in US 6136880 offenbart. Die Oligomere sind beispielsweise durch Reaktion eines oligomeren Diols, vorzugsweise eines Diols mit 2–10 Polyoxaalkylengruppen, mit einem Diisocyanat oder einem Polyisocyanat und einem hydroxy-funktionellen ethylenisch ungesättigten Monomer, z.B. Hydroxyalkyl(meth)acrylat. Spezifische Beispiele jeder dieser Komponenten, ebenso wie geeignete Mengenverhältnisse der Komponenten sind US 6136880 zu entnehmen.

[0139] Über die Zugabe des strahlungshärtbaren Monomers kann beispielsweise die Viskosität der Formulierungen kontrolliert werden. Daher wird in der Regel ein niedrig viskoses Monomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, welche zur strahlungshärtbaren Polymersation geeignet ist, eingesetzt. Die Menge wird beispielsweise so ausgewählt, dass ein Viskositätsbereich von 1'000 bis 10'000 mPas erreicht wird. D.h. normalerweise werden 10–90, oder 10–80 Gew.-% eingesetzt. Die funktionelle Gruppe des Monomer-Verdünners ist bevorzugt von der gleichen Art wie die der Oligomerkomponente, z.B. eine Acrylat- oder Vinyletherfunktion und eine höhere Alkyl- oder Polyethereinheit. Beispiele für Monomerverdünnern, die als Bestandteile von Zusammensetzungen zur Beschichtung von optischen Fasern (Glasfasern) geeignet sind, sind beispielsweise in US 6136880, Spalte 12, Zeile 11ff. publiziert.

[0140] Der erste Überzug "primary coating" enthält vorzugsweise Monomere mit einer Acrylat- oder Vinyletherfunktion und eine Polyethereinheit von z.B. 4 bis 20 C-Atomen. Spezifische Beispiele sind dem vorstehend angeführten US Patent zu entnehmen.

[0141] Die Zusammensetzung kann z.B. auch ein Poly(siloxan) wie in US 5595820 beschrieben, enthalten, um die Hafteigenschaften der Formulierung auf der Glasfaser zu verbessern.

[0142] Die Beschichtungszusammensetzungen enthalten in der Regel weitere Additive um die Verfärbung der Beschichtung, insbesondere während des Herstellungsprozesses zu verhindern und um die Stabilität des gehärteten Überzugs zu verbessern. Beispiele sind Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, UV Absorber, wie beispielsweise vorstehend beschrieben, insbesondere [®]IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, [®]TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (alle von Ciba Spezialitätenchemie), [®]ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80, [®]SUMISORB TM-061 (von Sumitomo Chemical Industries Co.), [®]SEESORB 102, 103, 501, 202, 712, 704 (von Sypro Chemical Co., Ltd.), [®]SANOL LS770 (von Sankyo Co. Ltd.). Insbesondere interessant sind Stabilisatorkombinationen von sterisch gehinderten Piperidin Derivativen (HALS) und sterisch gehinderten Phenolverbindungen, z.B. eine Kombination von IRGANOX 1035 und TINUVIN 292, beispielsweise im Verhältnis 1:1. Weitere Additive sind zum Beispiel Benetzungsmittel oder andere Additive, die die Rheologieigenschaften der Beschichtung beeinflussen. Auch Amine, z.B. Diethylamin, können zugegeben werden. Andere Beispiele für Additive, die in Zusammensetzungen für die Beschichtung von optischen Fasern verwendet werden können, sind Silan-Vernetzungsmittel, z.B. γ -Aminopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, SH6062, SH6030 (von Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.), KBE 903, KBE 603, KBE 403 (von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).

[0143] Um die Verfärbung der Beschichtungen zu verhindern, können den Zusammensetzungen beispielsweise auch Fluoreszent Additive oder optische Aufheller, wie z.B. [®]UVITEX OB, von Ciba Spezialitätenchemie zugegeben werden.

[0144] Zur Anwendung in Beschichtungen für optische Fasern können die erfindungsgemässen Photoinitia-

toren im Gemisch mit einem oder mehreren anderen Photoinitiatoren eingesetzt werden. Insbesondere mit Mono- oder Bisacylphosphinoxiden wie z.B. Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid ([®]IRGACU-RE 819), Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid; α -Hydroxyketone, wie z.B. 1-Hydroxycyclohexylphenylketon ([®]IRGACURE 184), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon ([®]DAROCUR 1173), 2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl-1-propanon ([®]IRGACURE 2959); α -Aminoketone, wie z.B. 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanon ([®]IRGACURE 907), 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)phenyl]-1-butanon ([®]IRGACURE 369), 2-(4-Methylbenzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)phenyl]-1-butanon, 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-1-butanon; Benzophenone, wie z.B. Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2-Methylbenzophenon, 2-Methoxycarbonylbenzophenon, 4,4'-Bis(chloromethyl)benzophenon, 4-Chlorobenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, Methyl 2-benzoylbenzoat, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, 4-(4-Methylphenylthio)benzophenon, 2,4,6-Trimethyl-4'-phenyl-benzophenon, 3-Methyl-4'-phenyl-benzophenon und auch Ketalverbindungen, z.B. 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-ethanon ([®]IRGACURE 651); monomere oder dimere Phenylglyoxylsäureester, wie z.B. Methylphenylglyoxylsäureester, 5,5'-Oxo-di(ethylenoxydicarbonylphenyl) oder 1,2-(Benzoylcarboxy)ethan. Insbesondere eignen sich Mischungen mit Mono- oder Bisacylphosphinoxiden und/oder α -Hydroxyketonen.

[0145] Es liegt auf der Hand, dass die Formulierungen zur Verbesserung der Eigenschaften der Photoinitiatoren gegebenenfalls auch Sensibilisatorverbindungen, z.B. Amine, enthalten können.

[0146] Die Beschichtungen werden in der Regel entweder „nass auf trocken“ (wet on dry) oder „nass auf nass“ (wet on wet) aufgetragen. Im ersten Fall wird nach dem Aufbringen der ersten Beschichtung (primary coat), vor dem Aufbringen der zweiten Schicht, ein Härtungsschritt durch Bestrahlung mit UV-Licht ausgeführt. Im zweiten Fall werden beide Beschichtungen aufgetragen und zusammen mittels Bestrahlung mit UV-Licht gehärtet.

[0147] In der Regel wird die Härtung mit UV-Licht in dieser Anwendung in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Normalerweise können alle Strahlungsquellen, welche üblicherweise in der Photohärtungstechnik eingesetzt werden, auch zur Härtung der Beschichtungen der optischen Fasern verwendet werden. Das sind beispielsweise Strahlungsquellen wie weiter unten beschrieben. In der Regel werden Quecksilber Mitteldrucklampen oder/und Fusion D Lampen verwendet. Auch Blitzlichtlampen sind geeignet. Es ist klar, dass das Emissionsspektrum der Lampen mit dem Absorptionsspektrum des verwendeten Photoinitiators, bzw. der eingesetzten Photoinitiatormischung abgestimmt sein muss. Die Zusammensetzungen zur Beschichtung der optischen Fasern können ebenfalls durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen, insbesondere mit niedrig Energie Elektronenstrahlen, wie beispielsweise in WO 98/41484 beschrieben, gehärtet werden.

[0148] Um die verschiedenen Fasern in einer Anordnung mehrerer Fasern unterscheiden zu können, können die Fasern beispielsweise mit einem dritten, farbigen Überzug ("ink coating") versehen werden. Die Zusammensetzungen, die für diese Beschichtungen verwendet werden, enthalten zusätzlich zu den polymerisierbaren Komponenten und dem Photoinitiator ein Pigment oder/und einen Farbstoff. Beispiele für in solchen Beschichtungen geeigneten Pigmenten sind anorganische Pigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Bariumsulfat, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat, Kohlenstoff, schwarzes Eisenoxid, schwarzes Kupferchromit, Eisenoxide, grüne Chromoxide, Eisen Blau, Chrom Grün, Violet (z.B. Mangan Violet, Kobaltphosphat, CoLiPO_4), Bleichromate, Bleimolybdate, Cadmiumtitanate und Perlglanz und metallische Pigmente, sowie organische Pigmente, wie z.B. Monoazopigmente, Diazopigmente, Diazo-Kondensations-Pigmente, Chinacridon-Pigmente, Dioxazin Violet, Küpenfarbstoffe, Perylen Pigmente, Thioindigo Pigmente, Phthalocyanin Pigmente und Tetrachloroisindolinone. Beispiele für geeignete Pigmente sind Kohlenstoff für schwarze Beschichtungen, Titandioxid für weisse Beschichtungen, Diarylid Gelb oder Pigmente basierend auf Diazoverbindungen für gelbe Beschichtungen, Phthalocyanin Blau und andere Phthalocyanine für blaue Beschichtungen, Anthrachinon Rot, Naphthol Rot, Pigmente basierend auf Monazoverbindungen, Chinacridon Pigmente, Anthrachinon und Perylene für rote Beschichtungen, Phthalocyanin Grün und Pigmente basierend auf Nitrosoverbindungen für grüne Beschichtungen, Pigmente basierend auf Monazo- und Diazo-Verbindungen, Chinacridon Pigmente, Anthrachinone und Perylene für orange Beschichtungen, und Chinacridon Violet, basische Farbstoffpigmente und Pigmente basierend auf Carbazoldioxazin für violette Beschichtungen. Dem Fachmann ist bekannt, gegebenenfalls weitere geeignete Pigmente und Farbstoffe zu formulieren und zu mischen um weitere gefärbte Beschichtungen zu erhalten, wie beispielsweise hellblau, braun, grau, pink usw.

[0149] Die durchschnittliche Partikelgrösse der Pigmente beträgt normalerweise ca. 1 μm oder weniger. Die Grösse von kommerziell erhältlichen Pigmenten kann, falls nötig, beispielsweise durch Mahlen erniedrigt wer-

den. Die Pigmente können den Formulierungen beispielsweise in Form einer Dispersion zugegeben werden um das Mischen mit den anderen Bestandteilen der Formulierung zu erleichtern. Die Pigmente werden beispielsweise in einer niedrigviskosen Flüssigkeit, z.B. einem Reaktivverdünner, gelöst.

[0150] Normalerweise werden bevorzugt organische Pigmente verwendet. Der Anteil der Pigmente in einer gefärbten Beschichtung beträgt beispielsweise 1–20, 1–15, bevorzugt 1–10 Gew.-%. Die gefärbte Beschichtung enthält in der Regel weiterhin ein Schmiermittel, um verbesserte Eigenschaften in Bezug auf das Ausbreiten der einzelnen beschichteten Faser von der Matrix verbessert. Beispiele für solche Schmiermittel sind Silikone, Fluorkohlenwasserstoff Öle oder Harze usw., insbesondere werden Silikonöle oder funktionalisierte Silikonverbindungen, z.B. Silikondiacrylat verwendet.

[0151] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Anmeldung sind weiterhin geeignet als Matrix Material für eine Anordnung von beschichteten optischen Fasern. Das heisst, verschiedene mit einem ersten, zweiten (und in manchen Fällen dritten, gegebenenfalls gefärbten) Überzug versehene Fasern, werden in einer Matrix zusammengebracht. Die Beschichtung für eine solche Anordnung verschiedener beschichteter optischer Fasern (assembly) enthält üblicherweise neben den bereits vorstehend beschriebenen Additiven ein Trennmittel um den Zugang zu den einzelnen individuellen Fasern beispielsweise während der Installation der Kabel zu gewährleisten. Beispiele für solche Trennmittel sind Teflon, Silikone, Silikonacrylate, Fluorkohlenwasserstoff Öle und Harze usw.. Diese Additive werden üblicherweise in Mengen von 0.5–20 Gew.-% eingesetzt. Beispiele für gefärbte Beschichtungen (ink coatings) und Matrix Materialien für beschichtete optische Fasern sind z.B. den US Patenten 6197422, 6130980 und der EP 614099 zu entnehmen.

[0152] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen und Verbindungen können auch zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Schaltern eingesetzt werden, wobei die Erzeugung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen ausgenutzt wird.

[0153] Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird – wie oben bereits beschrieben – die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoreists herstellen.

[0154] Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm bis ca. 600 nm (UV-Gebiet). Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metalldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser z.B. zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

[0155] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird. Erfindungsgemäss ist auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung durch Bestrahlung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung bzw. ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken,

Druckfarben, wie z.B. Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern ("Color filtern"), die Verwendung zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, für photographische Reproduktionen, sowie die Verwendung als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, für entfärbende Materialien, für entfärbende Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikroapseln.

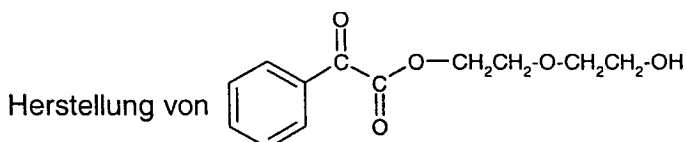
[0156] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Die bildmässige Belichtung kann durch eine Maske oder mittels eines Laserstrahls erfolgen. Insbesondere interessant ist dabei die Belichtung mittels eines Laserstrahls.

[0157] Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen nicht nur photoinitierende Wirkung auf, sondern sind aufgrund ihrer speziellen Substituenten befähigt, in die zu polymerisierenden Formulierungen eingebaut, bzw. darin verankert zu werden. D.h. sie können mit beliebigen Bestandteilen dieser Formulierungen reagieren, unabhängig davon, ob diese nun an der Photopolymerisationsreaktion teilnehmen oder nicht, und es wird somit eine feste Einbindung im resultierenden Polymerisierband erzielt.

[0158] Erfindungsgemässe Verbindungen der Formel I, worin R_1 OH bedeutet besitzen neben der vorstehend beschriebenen Eigenschaft noch eine weitere wichtige Eigenschaft als wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung von weiter funktionalisierten Verbindungen der Formel I.

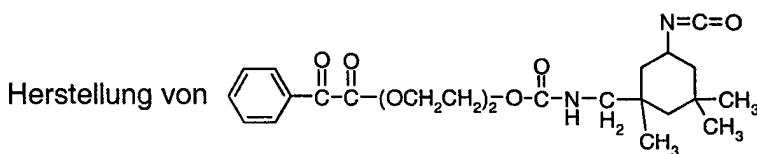
[0159] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozents beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

Beispiel 1:



[0160] In einem mit einer Destillationsvorrichtung versehenen 1.5 L Mehrhalskolben werden 137.9 g Phenylglyoxylsäuremethylester, 891.7 g Diethylenglykol und 2.2 g Lithiumacetat Dihydrat bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter Rühren wird das Reaktionsgefäss langsam auf 8 bis 10 mbar evakuiert. Die Reaktionsmischung wird dann auf 50 bis 60°C aufgeheizt. Nach ca. 72 Stunden ist das entstehende Methanol vollständig abdestilliert und die Umsetzung abgeschlossen. Das Reaktionsgemisch wird zusammen mit 500 mL Wasser in einem Scheidetrichter gegeben und dreimal mit 100 mL Toluol, danach fünfmal mit 500 mL Diethylether extrahiert. Die etherischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (am Rotavapor) wird das Produkt erhalten. Die Struktur und Zusammensetzung wird durch NMR-Spektroskopie und HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) bestätigt.

Beispiel 2:



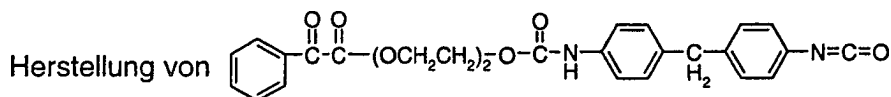
Phenylglyoxylsäure-2-[2-(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexyl)methylcarbamoyloxy]-ethoxy]-ethylester

[0161] In einem 50 ml Mehrhalskolben werden unter Argongas 4,28 g des Phenylglyoxylsäure-(2-hydroxy-ethoxy)ethylesters aus Beispiel 1 und 3,99 g 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,1,3-trimethylcyclohexan

(Isophoron-diisocyanat von Fluka) in 15 g Toluol vorgelegt und auf Rückfluss bei 110°C geheizt. Nach 18 Stunden wird die Lösung abgekühlt und das Toluol am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird zwei Stunden am Hochvakuum getrocknet. Es werden 8,2 g eines zähflüssigen, gelblichen Oels erhalten. Der Umsatz und die Zusammensetzung des Produktes wird mit dem ¹H-NMR- und dem IR-Spektrum (NCO-Bande) überprüft.

Elementaranalyse: C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₇	%C [ber. / gef.]	%H [ber. / gef.]	%N [ber. / gef.]
	62.59 / 63.55	7.00 / 7.07	6.08 / 6.07

Beispiel 3:

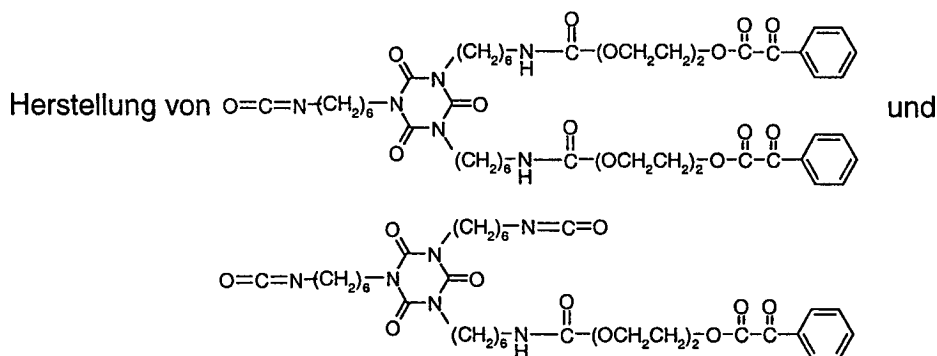


Phenylglyoxylsäure-2-{2-[4-(4-isocyanato-benzyl)-phenylcarbamoyloxy]-ethoxy}-ethylester

[0162] In einem 50 ml Mehrhalskolben werden unter Argongas 2,14 g des Phenylglyoxylsäure-(2-hydroxy-ethoxy)ethylesters aus Beispiel 1 und 2,24 g 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (Desmodur VL von Bayer) in 15 g Toluol vorgelegt und auf Rückfluss bei 110°C geheizt. Nach 19 Stunden wird die Lösung abgekühlt und das Toluol am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird zwei Stunden am Hochvakuum getrocknet. Es werden 4,6 g eines zähflüssigen, leicht bräunlichen Oels erhalten. Der Umsatz und die Zusammensetzung des Produktgemisches wird mit dem ¹H-NMR- und dem IR-Spektrum (NCO-Bande) überprüft.

Elementaranalyse: C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₇	%C [ber. / gef.]	%H [ber. / gef.]	%N [ber. / gef.]
	66.39 / 67.54	4.95 / 5.19	5.73 / 5.52

Beispiel 4:



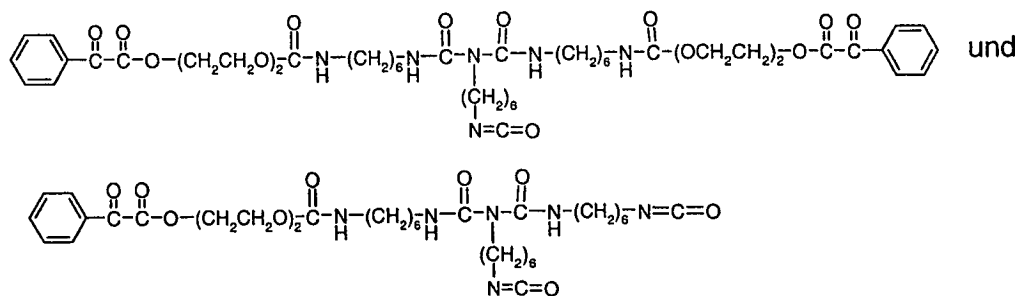
Phenylglyoxylsäure-2-(2-{6-[3-(6-isocyanato-hexyl)-2,4,6-trioxo-5-(6-{2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-ethoxy]-ethoxycarbonylamino}-hexyl)-[1,3,5]triazinan-1-yl]-hexylcarbamoyloxy}-ethoxy)-ethylester und Phenylglyoxylsäure-2-(2-{6-[3,5-bis(6-isocyanato-hexyl)-2,4,6-trioxo-1,3,5]triazinan-1-yl]-hexylcarbamoyloxy}-ethoxy)-ethylester

[0163] In einem 50 ml Mehrhalskolben werden unter Argongas 2,14 g des Phenylglyoxylsäure-(2-hydroxy-ethoxy)ethylesters aus Beispiel 1 und 3,02 g 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion (Desmodur N 3300 von Bayer) in 15 g Toluol vorgelegt und auf Rückfluss bei 110°C geheizt. Nach 16 Stunden wird die Lösung abgekühlt und das Toluol am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird während 3 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Es werden 5,3 g eines zähflüssigen, farblosen Oels erhalten. Der Umsatz und die Zusammensetzung des Produktgemisches wird mit dem ¹H-NMR- und dem IR-Spektrum (NCO-Bande) überprüft. Das Monoprodukt und das Bisprodukt bezüglich Photoinitiator sind in gleichen Anteilen vorhanden.

Elementaranalyse: C ₄₈ H ₆₄ N ₆ O ₁₆ und C ₃₆ H ₅₀ N ₆ O ₁₁	%C [ber. / gef.]	%H [ber. / gef.]	%N [ber. / gef.]
	58.53 / 58.42	6.67 / 6.71	9.75 / 9.18

Beispiel 5:

Herstellung von



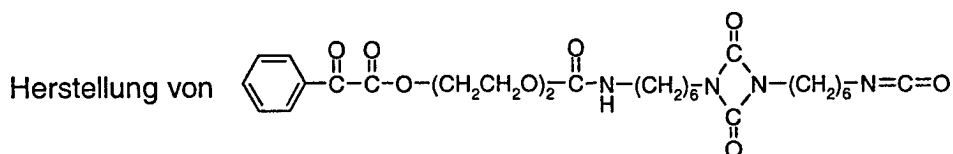
1,3-Bis-(6-{2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-ethoxy]-ethoxycarbonylamino}-hexyl)-5-(6-isocyanatohexyl)-biuret und 1-(6-{2-[2-(2-Oxo-2-phenyl-acetoxy)-ethoxy]-ethoxycarbonylamino}-hexyl)-3,5-bis(6-isocyanatohexyl)-biuret

[0164] In einem 50 ml Mehrhalskolben werden unter Argongas 2,14 g des Phenylglyoxylsäure-(2-hydroxy-ethoxy)ethylesters aus Beispiel 1 und 2,86 g 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret (Desmodur N 3200 von Bayer) in 15 g Toluol vorgelegt und auf Rückfluss bei 110°C geheizt. Nach 19 Stunden wird die Lösung abgekühlt und das Toluol am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet. Es werden 4,8 g eines zähflüssigen, farblosen Oels erhalten. Der Umsatz und die Zusammensetzung des Produktgemisches wird mit dem ¹H-NMR- und dem IR-Spektrum (NCO-Bande) überprüft. Das Monoprodukt und das Bisprodukt bezüglich Photoinitiator sind in gleichen Anteilen vorhanden.

Elementaranalyse: C₄₇H₆₆N₆O₁₅ und C₃₅H₅₂N₆O₁₀

%C [ber. / gef.]	%H [ber. / gef.]	%N [ber. / gef.]
58.91 / 59.22	7.11 / 7.14	10.05 / 9.67

Beispiel 6:

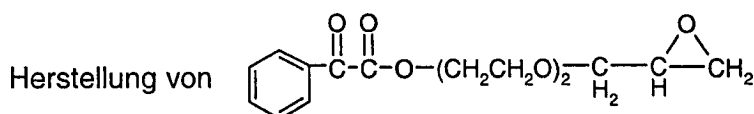


Phenylglyoxylsäure-2-(2-{6-[3-(6-isocyanato-hexyl)-2,4-dioxo-[1,3]diazetidin-1-yl]-hexylcarbamoyloxy}-ethoxy)-ethylester

[0165] In einem 50 ml Mehrhalskolben werden unter Argongas 2,14 g des Phenylglyoxylsäure-(2-hydroxy-ethoxy)ethylesters aus Beispiel 1 und 3,02 g 1,3-Bis(6-isocyanatohexyl)-[1,3]diazetidin-2,4-dion (Desmodur N 3400 von Bayer) in 15 g Toluol vorgelegt und auf Rückfluss bei 110°C geheizt. Nach 19 Stunden wird die Lösung abgekühlt und das Toluol am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet. Es werden 5,2 g eines hochviskosen, farblosen Oels erhalten. Der Umsatz und die Zusammensetzung des Produktgemisches wird mit dem ¹H-NMR- und dem IR-Spektrum (NCO-Bande) überprüft.

Elementaranalyse: C ₂₈ H ₃₈ N ₄ O ₉	%C [ber. / gef.]	%H [ber. / gef.]	%N [ber. / gef.]
	58.53 / 58.57	6.67 / 6.95	9.75 / 9.63

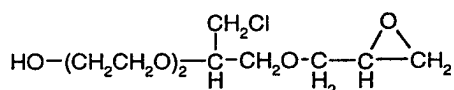
Beispiel 7:



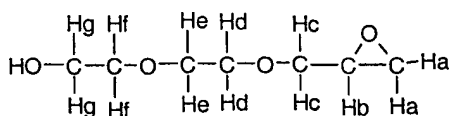
7.1: Herstellung von Diethylenglycol monoglycidylether

7.1: Herstellung von Diethylenglycol monoglycidylether $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_2-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2$

[0166] In einem 350 ml Sulfierkolben ausgerüstet mit Intensivkühler und Propellerrührer werden 26.53 g Diethylenglykol, 0.25 g Lanthanperchlorat Hexahydrat sowie 50 ml Toluol unter N_2 -Atmosphäre vorgelegt und auf 105°C erwärmt. Nach Erreichen von 105°C Innentemperatur werden bei gleich bleibender Temperatur 21.3 g Epichlorhydrin innert 70 Minuten zugetropft. Nach 14 stündigem Nachrühren bei 105°C werden dem Reaktionsgemisch 30 ml Toluol zugefügt, um anschliessend noch vorhandenes Wasser azeotrop abzudestillieren. Bei Normaldruck werden ca. 30 ml Azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf $48-50^\circ\text{C}$ werden innert 30 Minuten ca. 19 g Diazobicycloundecen zugetropft und 2 Stunden nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom 2-phasigen Reaktionsgemisch die untere Phase mit Essigsäure auf pH 5–8 gestellt, mit Methylenchlorid verdünnt und 3 mal mit je ca. 100 ml Sole extrahiert. Nach dem Trocken mit Magnesiumsulfat wird das so erhaltene Rohprodukt zur Trockene eingeeengt und es werden 27.1 g (73% der Theorie) eines leicht gelblichen viskosen Öles erhalten. 12 g des Rohprodukts werden mittels Flashchromatographie gereinigt (800 g Kieselgel 60 F; Essigester 95 : Methanol 5). Das gewünschte Produkt wird als leicht gelbliches Öl mit einer Reinheit von ca. 85% (GC-Bestimmung) erhalten. Beim Nebenprodukt (15%, GC-Bestimmung) handelt es sich gemäss ^1H -NMR-Spektrum um folgende Verbindung:



^1H -NMR-Spektrum des Diethylenglycol monoglycidylethers (in CDCl_3 , in ppm relativ zu Trimethylsilan [TMS] als Standard):



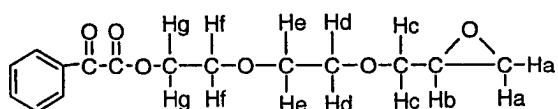
2.61-2.63 und 2.79-2.83 (2 m, Ha); 3.16-3.18 (m, Hb); 3.38-3.44 und 3.81-3.86 (2 dxd, Hc); 3.60-3.75 (m, Hd, He, Hf, Hg)

^{13}C -NMR-Spektrum des Diethylenglycol monoglycidylethers (in CDCl_3 , in ppm relativ zu TMS als Standard): 44.2; 50.8; 61.6; 70.4; 70.7; 72.0; 72.6

7.2: Herstellung von Phenylglyoxylsäure-(2-oxiranylmethoxy-ethoxy)

[0167] In einem Birnenkolben werden 217 mg Phenylglyoxylsäuremethylester, 195 mg des gemäss Beispiel 7.1 erhaltenen Diethylenglycolmonoglycidylethers und 10 mg Lithiumacetat vorgelegt. Der Kolben wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 60°C und einem verminderten Druck von 150 mbar rotiert. Nach 2 Stunden wird die Badtemperatur auf 70°C erhöht und der Druck auf 100 mbar reduziert. Nach weiteren 2 Stunden wird die Reaktionslösung an Kieselgel 60F mit Hexan : Essigester 1:1 chromatographiert. Es wird die Titelverbindung als leicht gelbliches Öl erhalten.

^1H -NMR-Spektrum von Phenylglyoxylsäure-(2-oxiranylmethoxy-ethoxy) (in CDCl_3 , in ppm relativ zu TMS als Standard):



2.58-2.60 und 2.76-2.79 (2 m, Ha); 3.14-3.16 (m, Hb); 3.38-3.44 und 3.78-3.79 (2 dxd, Hc); 3.69-3.71 und 3.82-3.86 (2 m, Hd, He, Hf); 4.55-4.58 (m, Hg); 7.49-7.55 und 7.64-7.69 und 8.02-8.05 (5 aromatische H).

^{13}C -NMR-Spektrum des Diethylenglycol monoglycidylethers (in CDCl_3 , in ppm relativ zu TMS als Standard): 44.2, 50.8, 64.9, 68.7, 70.6, 70.7, 72.0, 128.9, 130.1, 132.5, 135.0, 163.8, 186.2.

Beispiel 8

[0168] Es wird eine photohärtbare Formulierung durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

89.0 Teilen Epoxyacrylate (80% in Hexandioldiacrylat; Ebecryl® 604)

10.0 Teilen Polyethylenglycol-400-diacrylat (Sartomer® SR 344)

1.0 Teilen Verlaufhilfsmittel (Ebecryl® 350)

[0169] Dieser Formulierung werden 2% der Verbindung aus Beispiel 1 zugegeben. Die Formulierung wird mit einer 6 µm Rakel auf ein Aluminiumblech aufgebracht und mit 2 Quecksilber-Mitteldrucklampen (80 W/cm) bestrahlt. Es wird eine gehärtete Schicht erhalten.

Beispiele 9–14

[0170] Für die Beispiele 9–14 werden folgende Formulierungen hergestellt:

– Komponente A

11.38 Teile hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat 70% in Butylacetat (Desmophen A 870; Bayer AG)

21.23 Teile Polyesterpolyol 75% in Butylacetat (Desmophen VP LS 2089; Bayer AG)

0.55 Teile Verlaufhilfsmittel (Byk 306; Byk Chemie)

32.03 Teile Methanol

– Komponente B (eingesetzte Mengen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben) Isocyanatgruppenhaltiges Urethanacrylat (Roskydal UA VP LS 2337, Bayer AG)

[0171] Die zu testenden Initiatoren werden in der in der Tabelle 1 angegebenen Konzentration unter Rühren in Komponente A eingearbeitet. Anschliessend wird Komponente B zugegeben und homogen verteilt.

[0172] Die so vorbereiteten Proben werden mit einer 250 µm Spaltrakel auf Glassplatten appliziert. Anschliessend wird das Lösemittel bei Raumtemperatur abgelüftet. Nach dem Ablüften wird ein UV Spektrum aufgenommen (UV/VIS Spektrometer Perkin Elmer Lambda 900). Anschliessend werden die Platten während 10 Minuten auf eine 120°C heisse Heizplatte gelegt, um den thermischen Vernetzungsprozess zu starten. Danach wird nochmals ein UV-Spektrum der Proben aufgenommen. Die Proben werden nun mit 2 × 120 W/cm Quecksilbermitteldruck Lampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min UV-gehärtet. Die Absorption der Proben nach dem Ablüften entspricht 100%. Die Differenz der beiden Spektren nach dem Ablüften und nach der thermischen Vernetzung entspricht dem prozentualen Verlust an Photoinitiator durch Flüchtigkeit bzw. mangelndem Einbau. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

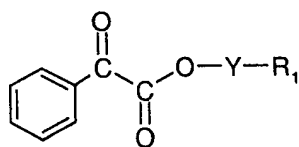
Beispiel	9	10	11	12	13	14
Komponente A	65.19	65.19	65.19	65.19	65.19	65.19
Komponente B	31.07	31.07	23.8	23.8	26.2	26.2

Initiator aus Beispiel 1	1.67					
Initiator aus Beispiel 2		2.95				
Initiator aus Beispiel 3			2.95			
Initiator aus Beispiel 6				2.95		
Initiator aus Beispiel 4					2.59	
Initiator aus Beispiel 5						2.59
Flüchtigkeit in %	0	0	0	0	2.1	1.1

[0173] Alle Proben zeigen keinen bzw. nur sehr geringen Verlust an Photoinitiator. Das bedeutet, dass der Photoinitiator optimal in der zu härtenden Formulierung eingebaut wird und beim thermischen Prozess nicht aus der Formulierung entweicht.

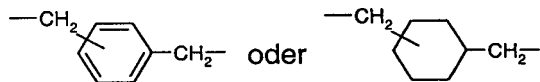
Patentansprüche

1. Einbaubare Photoinitiatorverbindungen der Formel I



(I), worin

Y C₃-C₁₂-Alkylen, Butenylen, Butinylen, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- oder -NR₂- unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet oder Y Phenylen, Cyclohexylen,



darstellt;

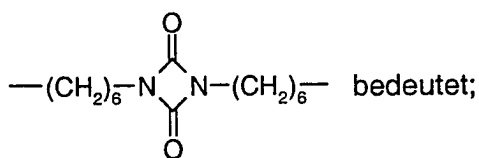
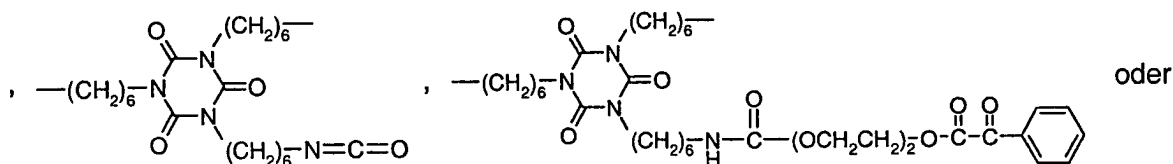
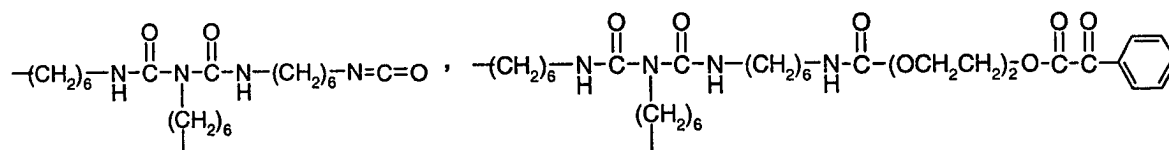
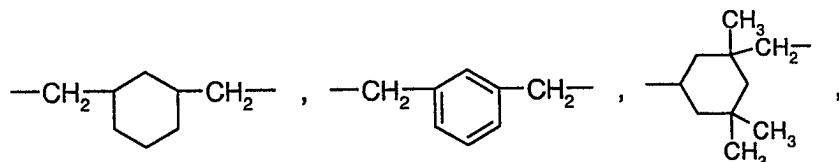
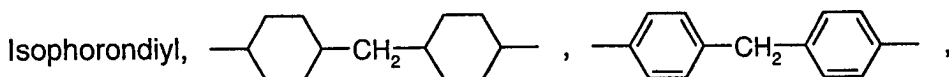
R₁ eine reaktive Gruppe ausgewählt aus OH, SH, NR₃R₄, -(CO)-OH, -(CO)-NH₂, SO₃H, -C(R₅)=CR₆R₇, Oxiranyl, -O-(CO)-NH-R₈-NCO, oder -O-(CO)-R₉-(CO)-X darstellt;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl bedeutet;

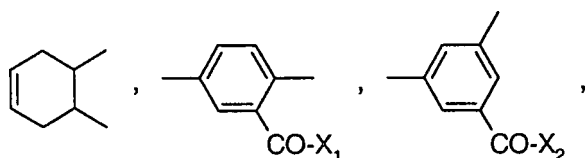
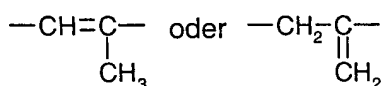
R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl sind;

R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten;

R₈ lineares oder verzweigtes C₄-C₁₂-Alkylen, Phenylen, Methyl-phenylen, Cyclohexandiyl,



R₉ lineares oder verzweigtes C₁-C₁₆-Alkylen, -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, C₆-Cycloalkylen, Phenylen, Naphthyl-, Norbornen-5,6-diyl,



darstellt; und X, X₁ und X₂ unabhängig voneinander OH, Cl, OCH₃ oder OC₂H₅ bedeuten.

2. Einbaubare Photoinitiationverbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin Y -CH₂-CH(CH₃)-, -n-Pro-

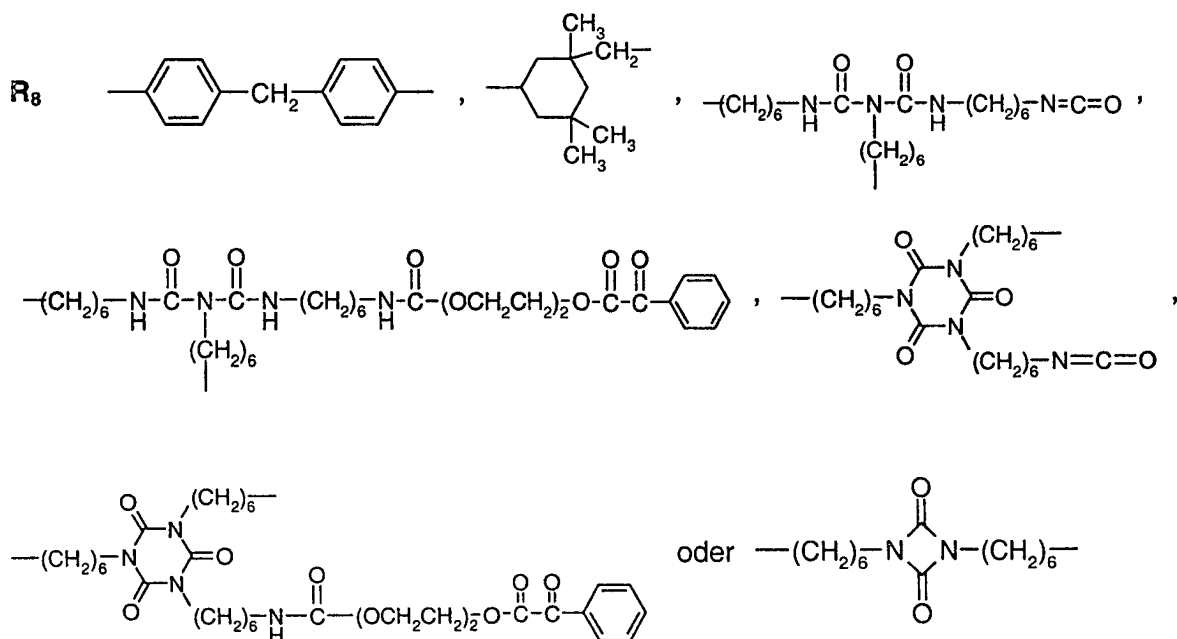
pylen, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, Hexylen, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,



ist.

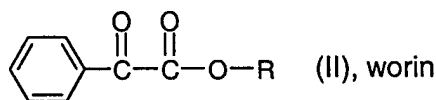
3. Einbaubare Photoinitiatorverbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 für OH steht.

4. Einbaubarer Photoinitiator der Formel I nach Anspruch 1, worin Y durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- unterbrochenes C_4 - C_{12} -Alkylen bedeutet; R_1 eine reaktive Gruppe ausgewählt aus OH, Oxiranyl oder $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}-\text{R}_8-\text{NCO}$ darstellt; und



bedeutet.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R_1 für OH steht, durch Umsetzung von Phenylglyoxylsäuremonoestern II



R für C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht, mit Diolen III

$\text{HO}-\text{Y}-\text{OH}$

(III), worin

Y wie in Anspruch 1 definiert ist,

dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Lithiumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Magnesiumacetat, Bariumacetat, Zinkacetat, Cadmiumacetat, Kupfer-(II)-acetat, Cobalt-(II)-acetat, Aluminiumacetat, Calciumoxid, Lithiummethylat, Natriummethylat, Titanetraisopropylat, Aluminiumtrüisopropylat; Lithium-tert.-butylat, 4-(Dimethylamino) pyridin oder Dibutylzinndiacetat verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin Lithiumacetat als Katalysator verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Reaktion bei Temperaturen von 20°C bis 180°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, worin die Katalysatormenge 0.1 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Glyoxylsterkomponente der Formel (II) beträgt.

9. Verwendung von Verbindungen der Formel I, worin R_1 für OH steht, als Edukt zur Herstellung von ein-

baubaren Photoinitiatoren, worin R_1 SH, NR_3R_4 , $-(CO)-OH$, $-(CO)-NH_2$, SO_3N , $-C(R_5)=CR_6R_7$, Oxiranyl $-O-(CO)-NN-R_8-NCO$, oder $-O-(CO)-R_9-(CO)-X$ darstellt; und die Reste R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und X wie in Anspruch 1 definiert sind.

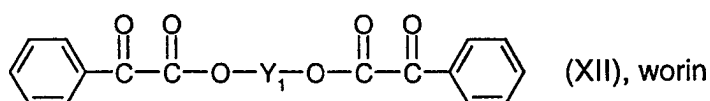
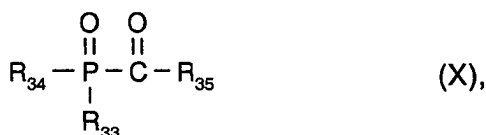
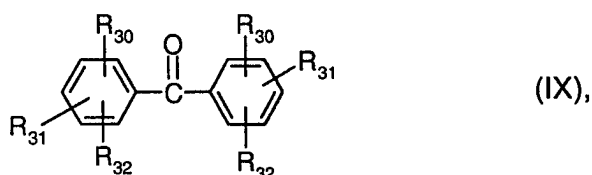
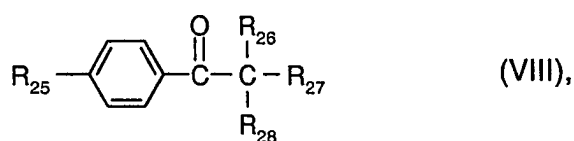
10. Verfahren zur Herstellung von einbaubaren Photoinitiatoren der Formel I nach Anspruch 1, worin eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin R_1 für OH steht mit einem Isocyanat, einem Carbamoylchlorid, einem Thioisocyanat, einem Säurechlorid, einem Säureester, einem Säureanhydrid, einem Chlorameisensäureester oder Epichlorhydrin umgesetzt wird

11. Photopolymerisierbare Zusammensetzung enthaltend

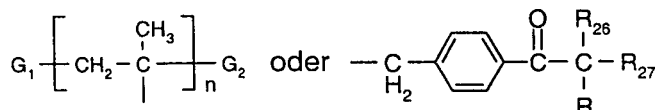
- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
(b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend neben der Komponente (b) noch weitere Photoinitiatoren (c) und/oder Additive (d).

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren (c) Verbindungen der Formel VIII, IX, X, XI oder/und XII sind



R_{25} für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, $-OCH_2CH_2-OR_{29}$, Morpholino, SCH_3 , oder eine Gruppe



steht;

n einen Wert von 2 bis 10 hat;

G_1 und G_2 unabhängig voneinander Endgruppen der polymeren Einheit darstellen, insbesondere Wasserstoff oder CH_3 ;

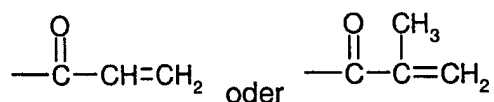
R_{28} Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder $-O(CH_2CH_2O)_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl darstellt;

R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Allyl, C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-O(CH_2CH_2O)_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl, bedeuten, oder R_{27} und R_{28} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

m für eine Zahl von 1–20 steht;

wobei R_{26} , R_{27} und R_{28} nicht alle gleichzeitig C_1 - C_{16} -Alkoxy oder $-O(CH_2CH_2O)_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl bedeuten und

R₂₉ Wasserstoff,

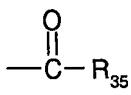


bedeutet;

R₃₀ und R₃₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten;

R₃₁ Wasserstoff, Methyl, 2-Hydroxyethylthio oder Phenylthio bedeutet, wobei der Phenylring des Phenylthio-restes gegebenenfalls in der 4-, 2-, 2,4- oder 2,4,6-Stellung mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist;

R₃₃ und R₃₄ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder/und C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃₃ einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt oder



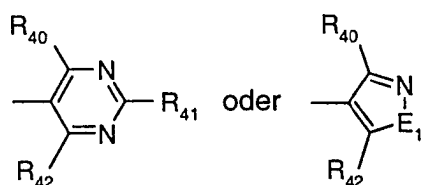
bedeuten;

R₃₅ Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₃₅ einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt;

R₃₆ und R₃₇ unabhängig voneinander gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und

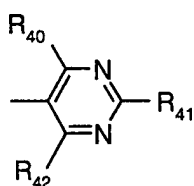
R₃₈ und R₃₉ unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer der beiden ortho-Positionen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluoratomen oder CF₃ substituiert ist und welches am aromatischen Ring als weitere Substituenten unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₁₂-Alkyl, Di(C₁-C₁₂-Alkyl)aminomethyl, Morpholinomethyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Trimethylsilyl, Formyl, Methoxy oder Phenyl substituiertes Pyrrolinyl oder Polyoxaalkyl enthalten kann,

oder R₃₈ und R₃₉



darstellen;

R₄₀, R₄₁ und R₄₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenylthio oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten, wobei R₄₀ und R₄₂ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind und im Rest

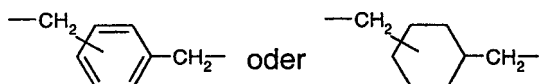


mindestens ein Rest R₄₀ oder R₄₂ C₁-C₁₂-Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet;

E₁ O, S oder NR₄₃ ist;

R₄₃ C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl darstellt; und

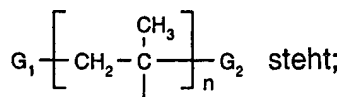
Y₁ C₃-C₁₂-Alkylen, Butenylen, Butinylen, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende -O- oder -NR₄₄- unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet oder Y₁ Phenylen, Cyclohexylen,



darstellt; und

R₄₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl bedeutet.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, worin R_{25} für Wasserstoff, $-OCH_2CH_2-OR_{29}$, Morpholino, SCH_3 oder eine Gruppe

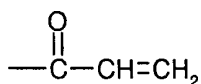


steht;

R_{26} Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy, Morpholino oder Dimethylamino darstellt;

R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkyl, Allyl, Phenyl, Benzyl oder C_1 - C_{16} -Alkoxy bedeuten, oder R_{27} und R_{28} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

R_{29} Wasserstoff oder

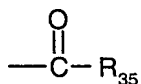


bedeutet;

R_{30} , R_{31} und R_{32} Wasserstoff sind;

R_{33} C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes Phenyl oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder/und C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl ist;

R_{34}



bedeutet; und

R_{35} Phenyl, welches mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl oder/und C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist darstellt.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11–14, enthaltend 0,05–20 Gew.-% der Photoinitiator-Komponente (b), bzw. 0,05–20 Gew.-% der Photoinitiator-Komponenten (b) + (c).

16. Zusammensetzung nach Anspruch 11, die neben der photochemisch härtenden Komponente auch eine thermisch härtbare Komponente enthält.

17. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung durch Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 600 nm.

18. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 11 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

19. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 11 zur Herstellung von pigmentierten und nicht-pigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), Gelcoats (Feinschichten), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, insbesondere entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapiteln.

20. Verfahren nach Anspruch 18 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), Gelcoats (Feinschichten), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, insbesondere entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapiteln.

21. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 11 beschichtet ist.

22. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 21 bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen