



(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

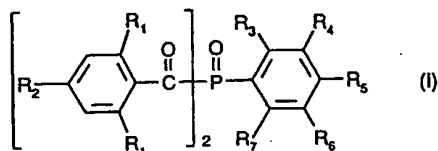
- (51) Int.Cl.®: **C 07 F 9/53 (2006.01)** **C 08 K 5/53 (2006.01)**
- (21) Patentansøgning nr: **PA 1997 00217**
- (22) Indleveringsdag: **1997-02-27**
- (24) Løbedag: **1997-02-27**
- (41) Alm. tilgængelig: **1997-09-05**
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: **2006-05-29**
- (30) Prioritet: **1996-03-04 CH 0558/96**
- (73) Patenthaver: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Schweiz**
- (72) Opfinder: **David George Leppard, Route de Bourguillon 6, 1723 Marly, Schweiz**
Manfred Köhler, Kehlerstrasse 15, 79108 Freiburg, Tyskland
- (74) Fuldmægtig: **Budde, Schou & Ostenfeld A/S, Vester Søgade 10, 1601 København V, Danmark**

(54) Benævnelse: **Alkylphenylbisacylphosphinoxider, fotoiniatorblanding indeholdende disse forbindelser, fotopolymeriserbare sammensætninger med indhold af forbindelserne, samt anvendelse af forbindelserne eller fotoiniatorblandingerne til fotopolymerisation af forbindelserne med ethylenisk umættede dobbeltbindinger**

(56) Fremdragne publikationer:
EP A2 446175
EP A2 615980

(57) Sammendrag:

Alkylphenylbisacylphosphinoxider med formlen I



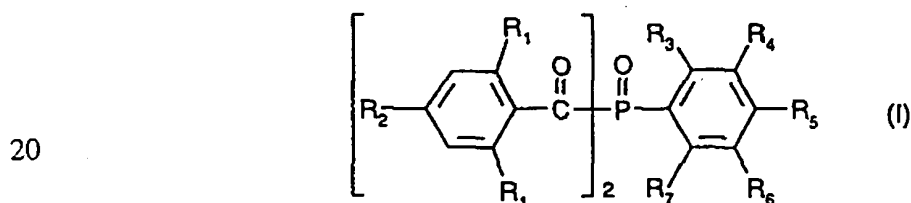
hvor R_1 er alkyl, R_2 er hydrogen, alkyl eller alkoxy, og R_3 , R_4 , R_5 , R_6 og R_7 hver for sig er hydrogen, halogen, alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, alkenyl, af ét eller flere O-atomer afbrudt alkyl, med phenyl substitueret alkyl, usubstitueret eller med én eller to alkyl og/eller alkoxy substitueret phenyl, med det forbehold, at mindst én af grupperne R_3 , R_4 , R_5 , R_6 og R_7 er forskellig fra hydrogen, og med det forbehold, at når R_1 og R_2 er methyl, er R_3 og R_6 forskellig fra methyl, anvendes som fotoiniatorer til hærkning af fotopolymeriserbare sammensætninger, der opnår fordelagtige egenskaber, især med hensyn til gulning.

Opfindelsen angår alkylphenylbisacylphosphinoxider samt særlige blandinger af bisacylphosphinioxid-forbindelser med andre fotoinitatorer.

Bisacylphosphinioxidforbindelser er kendt som fotoinitatorer eksempelvis fra EP-A-184.095. Der er heri kun beskrevet en forbindelse, en stillingsisomer af de her omhandlede forbindelser, dog med ringere gulningsegenskaber. Alkyl-bisacylphosphinoxider samt blandinger af disse forbindelser med α -hydroxyketoner eller benzophenonforbindelser er beskrevet i GB-A-2.259.704. Disse bisacylphosphinoxider ud-
 5 mærker sig ved, at de er substitueret med en alkyl- eller cycloalkylgruppe ved P=O-gruppen. I EP-A-446.175 er beskrevet blandinger af tre komponenter, nemlig mono- eller bisacyl-phosphinioxid, α -hydroxyketon og benzophenon. Der er deri specifikt an-
 10 ført en forbindelse med en 4-methylphenyl-substituent, men denne forbindelser er ikke omfattet af definitionen af de her omhandlede forbindelser.

I teknikken består der et behov for virksomme fotoinitatorer og fotoinitatorblandinger, som er i stand til at hærde fotopolymeriserbare sammensætninger effektivt
 15 uden kraftig indtræden af gulning.

Det har nu vist sig, at forbindelserne med formlen I



hvor

R₁ er C(1-4)-alkyl,

R₂ er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

25 R₃, R₅ og R₇ hver for sig er hydrogen eller C(1-4)-alkyl,

R₄ og R₆ hver for sig er hydrogen,

med det forbehold, at mindst én af grupperne R₃, R₅ og R₇ er forskellig fra hydrogen,

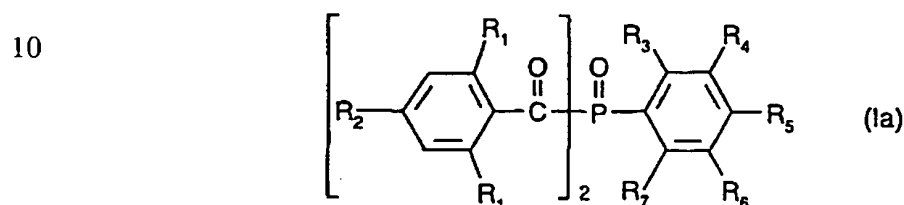
med det forbehold, at når R₁ og R₂ er methyl eller R₁ er methyl og R₂ er hydrogen, er R₅ forskellig fra methyl,

30 og med det forbehold, at når R₁ er methyl og R₂ er butyl, er R₃ forskellig fra methyl, er særdeles velegnede som fotoinitatorer.

Det har endvidere vist sig, at fotoinitiatorerne med formelen Ia i kombination med forbindelser med formelen II, III og/eller IV udgør initatorblandinger (Blends) med gode hærdssegenskaber, især med henblik på den nødvendige overflade- og gennemhærdning af polymeriserbare sammensætninger. De hærdede sammensætninger har

5 også særdeles fordelagtige egenskaber hvad angår gulning.

Opfindelsen angår derfor en fotoinitiatorblanding indeholdende mindst én forbindelse med formlen (Ia)



15 hvori

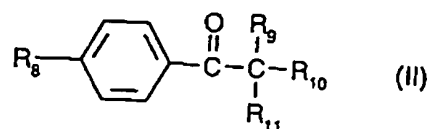
R₁ er C(1-4)-alkyl,

R₂ er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

R₃, R₅ og R₇ hver for sig er hydrogen eller C(1-24)-alkyl,

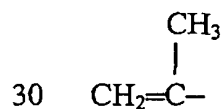
R_4 og R_6 hver for sig er hydrogen,

20 og mindst én forbindelse med formlen (II)

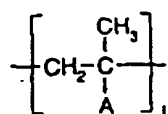


25 hvori

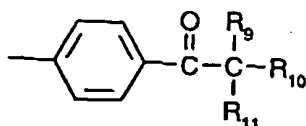
R₈ er hydrogen, C(1-18)-alkyl, C(1-18)-alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₁₂, en gruppe



eller en gruppe



- 5 hvori I er et tal fra 2-10, og A er en gruppe

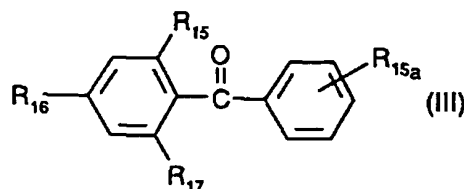


- 10 R_9 og R_{10} hver for sig er hydrogen, C(1-6)-alkyl, phenyl, C(1-16)-alkoxy, O-Si $R_{13}R_{14}R_{14a}$ eller -O(CH₂CH₂O)_q-C(1-16)-alkyl, hvori q er et tal fra 1-20, eller R_9 og R_{10} sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring, R_{11} er hydroxy, C(1-16)-alkoxy eller -O(CH₂CH₂O)_q-C(1-16)-alkyl, hvor R_9 , R_{10} og R_{11} ikke alle samtidig er C(1-16)-alkoxy eller -O(CH₂CH₂O)_q-C(1-16)-alkyl,
- 15 R_{12} er hydrogen, C(1-8)-alkyl,

- 20 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}(1-8)\text{-alkyl} \end{array}$ eller $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$, og

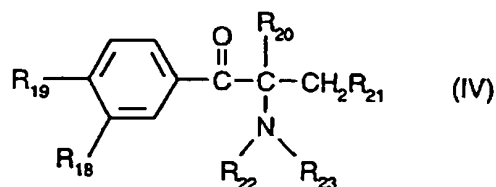
R_{13} , R_{14a} og R_{14} hver for sig er C(1-4)-alkyl eller phenyl, eller/og mindst én forbindelse med formen (III)

25



hvor

- 30 R_{15} , R_{15a} , R_{16} og R_{17} hver for sig er hydrogen, methyl, phenyl, methoxy, -COOH, usubstitueret eller med C(1-4)-alkyl substitueret phenyl, eller en gruppe -OCH₂CH₂OR₁₂ eller -SCH₂CH₂OR₁₂, hvori R_{12} har den i forbindelse med formen II angivne betydning, eller/og mindst én forbindelse med formen (IV)



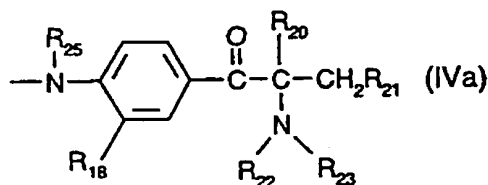
5

hvor

R_{18} er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(1-4)-alkoxy, C(1-4)-alkylthio, halogen eller en gruppe $\text{N}(\text{R}_{22})_2$,

R_{19} har en af de for R_{18} angivne betydninger eller er gruppen

10



idet i dette tilfælde gruppen R_{18} i formlen IV og gruppen R_{18} i denne gruppe (IVa) sammen betyder en direkte binding, og de øvrige grupper har de nedenfor angivne betydninger,

R_{20} er C(1-8)-alkyl,

R_{21} er hydrogen, $-\text{CH}=\text{CHR}_{24}$, usubstitueret eller én til tre gange med C(1-12)-alkyl, C(1-4)-alkoxy eller halogen substitueret phenyl,

eller R_{20} og R_{21} sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring,

R_{22} og R_{23} hver for sig er C(1-4)-alkyl eller

R_{22} og R_{23} er sammen med det nitrogenatom, hvortil de er bundet, danner en fem- eller seksleddet mættet eller umættet ring, som kan være afbrudt af $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ eller $-\text{N}(\text{CH}_3)-$,

R_{24} er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

R_{25} er hydrogen eller C(1-12)-alkyl.

C(1-18)-Alkyl kan være lineært eller forgrenet og betyder eksempelvis methyl,

ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sek.butyl, tert.butyl, pentyl, isopentyl, hexyl,

30

heptyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl eller octadecyl. Der foretrækkes C(1-12)- eller C(1-8)-, især C(1-4)-alkyl.

C(1-6)-Alkyl, C(1-4)-alkyl kan have de samme betydninger som angivet ovenfor, op til det pågældende antal C-atomer.

- 5 Gruppen $-O(CH_2CH_2O)_q$ -C(1-16)-alkyl betyder 1 til 20 på hinanden følgende ethylenoxidenheder, hvis kæde er afsluttet med C(1-16)-alkyl. Fortrinsvis er q 1-10, f.eks. 1-8, især 1-6. Ethylenoxid-enheds-kæden er afsluttet med en C(1-12)-, f.eks. C(1-8)-alkyl, især med en C(1-4)-alkyl. C(1-16)-Alkyl kan i denne forbindelse have de ovenfor angivne betydninger op til det pågældende antal C-atomer.

- 10 C(1-18)-Alkoxy kan være lineær eller forgrenet og betyder eksempelvis methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sek.butoxy, tert.butoxy, pentoxy, isopentoxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, nonyloxy, decyloxy, dodecyloxy eller octadecyloxy. Der foretrækkes f.eks. C(1-12)- eller C(1-8)-, især C(1-4)-alkoxy. C(1-6)-Alkoxy og C(1-4)-alkoxy kan have de samme betydninger som angivet ovenfor op til
15 det pågældende antal C-atomer.

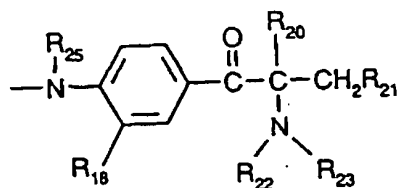
C(1-4)-Alkylthio kan være linær eller forgrenet og er eksempelvis methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio eller tert.butylthio, især methylthio.

Med phenyl substitueret C(1-4)-alkyl betyder f.eks. benzyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, α -methylbenzyl eller α,α -dimethylbenzyl, især benzyl.

- 20 Substitueret phenyl er substitueret én til fem gange, f.eks. mono-, di- eller tri-substitueret, især mono- eller disubstitueret i phenylringen. Substitutionen findes f.eks. i 2-, 3-, 4-, 5-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 2,4,6 eller 3,4,5-stillingen i phenylringen. C(1-4)-Alkyl- og C(1-4)-alkoxysubstituenten kan have de ovenfor anførte betydninger. Eksempler på substitueret phenyl er tolyl, xylyl, 4-methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-
25 dimethoxyphenyl, ethylphenyl, 4-alkoxy-2-methylphenyl.

Halogen er eksempelvis chlor, brom og iod, især chlor.

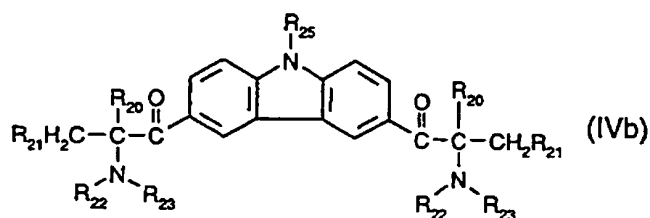
Når R₁₉ betyder gruppen (IVa)



5

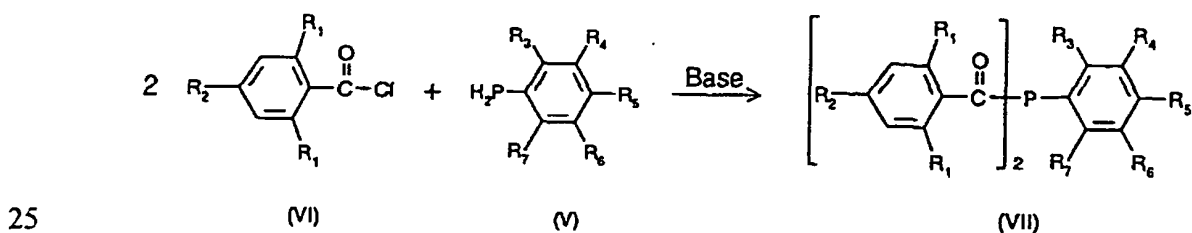
hvor gruppen R_{18} fra formlen IV og gruppen R_{18} i denne gruppe sammen danner en direkte binding, opnås derved strukturer med formlen IVb

10

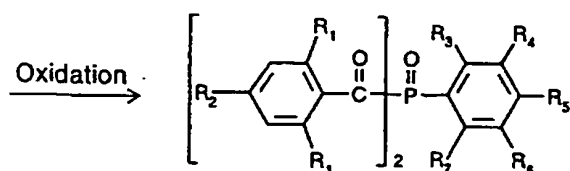


Når R_{22} og R_{23} sammen med det nitrogenatom, hvortil de er bundet, danner en ring, der desuden kan være afbrudt af $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ eller $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, kan den dannede ring eksempelvis være en morpholino-, piperidino- eller methylpiperidinoring.

Forbindelserne ifølge opfindelsen med formlen I (og Ia) kan eksempelvis fremstilles ved dobbelt acylering af en primær phosphin (V) med mindst to ækvivalenter af et syrechlorid (VI) i nærværelse af mindst to ækvivalenter base og efterfølgende oxidation af den dannede diacylphosphin (VII) ifølge skemaet:



25



30

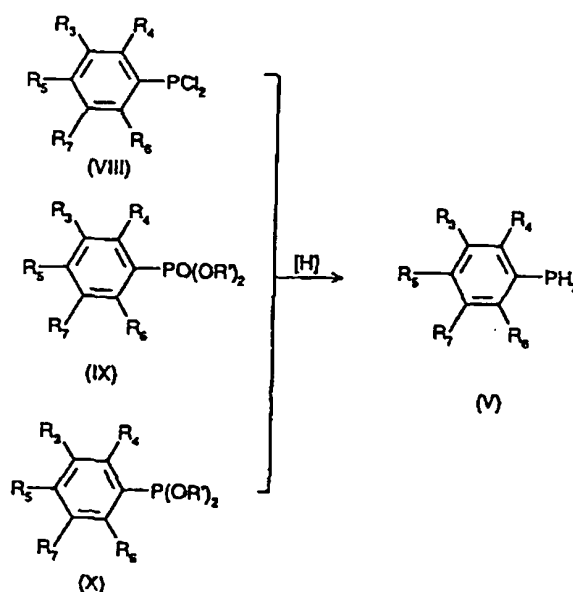
(I)

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 og R_7 har de ovenfor angivne betydninger.

Som baser kan eksempelvis anvendes tertiære aminer, pyridin, alkalimetaller, lithiumpdiisopropylamid, butyllithium, jordalkalimetallcarbonater, alkalimetallalkoholater eller alkalimetallhydrider. Det første reaktionstrin forløber fortrinsvis i opløsning. Som opløsningsmidler kan først og fremmest anvendes carbonhydrider, som f.eks. alkaner og alkanblandinger, cyclohexan, benzen, toluen eller xylen. Afhængigt af opløsningsmidlet og de anvendte udgangsmaterialer kan reaktionen gennemføres ved forskellige temperaturer. Ved anvendelse af baser, såsom lithiumpdiisopropylamid eller butyllithium, er det eksempelvis hensigtsmæssigt at arbejde ved $-40-0^{\circ}\text{C}$. Reaktionen med tert.aminer, alkalimetaller eller alkalimetallhydrider som baser gennemføres f.eks. hensigtsmæssigt ved $10-120^{\circ}\text{C}$, fortrinsvis $20-80^{\circ}\text{C}$. Efter fraskillelse af det dannede basechlorid kan phosphinen (VII) isoleres ved inddampning. Det rå reaktionsprodukt kan videreomsættes uden rensning eller renses eksempelvis ved krystallisation. Det andet reaktionstrin kan dog også gennemføres uden isolering af (VII) med opløsningen af råproduktet. Som oxidationsmiddel til det andet trin til fremstillingen af oxiderne kan først og fremmest anvendes hydrogenperoxid og organiske peroxyforbindelser, eksempelvis pereddikesyre, luft eller ren oxygen.

Reaktionsprodukterne kan renses efter alment kendte metoder, som f.eks. ved krystallisation eller chromatografi.

Phosphinerne med formelen (V) kan eksempelvis fremstilles ved reduktion af de tilsvarende dichlorider (VIII), phosphonsyreestere (IX) eller hypophosphorsyrtingestere (X):

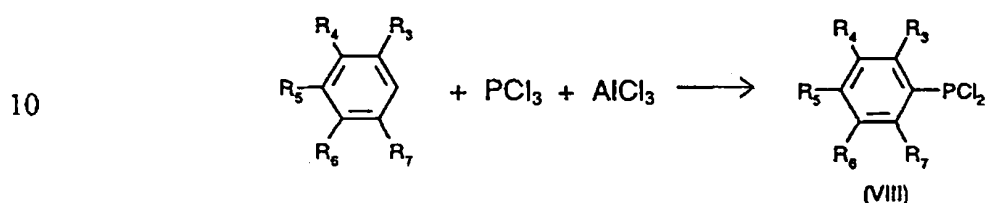


R' er f.eks. methyl eller ethyl.

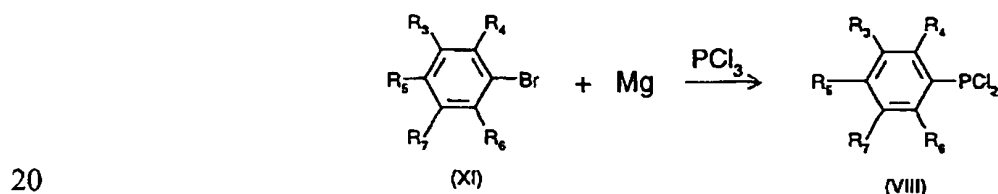
Sædvanligvis gennemføres reduktioner med LiAlH_4 ; SiHCl_3 ; Ph_2SiH_2 ; a) LiH b) H_2O ; a) $\text{Li/tetrahydrofuran}$ b) H_2O eller a) Na/toluen b) H_2O .

Hydrogeneringen med LiAlH_4 er eksempelvis også beskrevet i Helv. Chim. Acta 1966, nr. 96, side 842.

Dichlorophosphinforbindelserne med formlen VIII kan eksempelvis opnås ved omsætningen af en tilsvarende aromat med phosphortrichlorid og aluminiumchlorid.

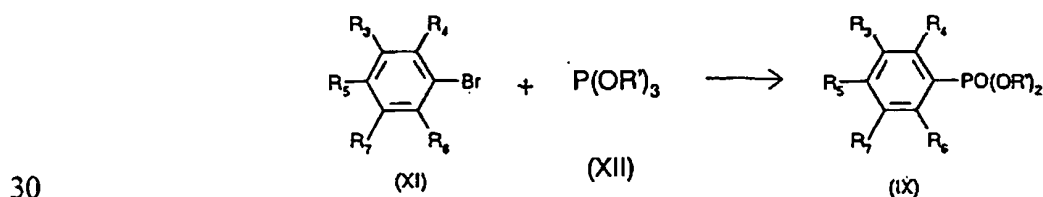


Dichloriderne (VIII) kan eksempelvis også fremstilles ved Grignard-reaktion med de tilsvarende bromerede aromater (XI) med PCl_3 (jf. f.eks. Helv. Chim. Acta 1952, nr. 35, side 1412):

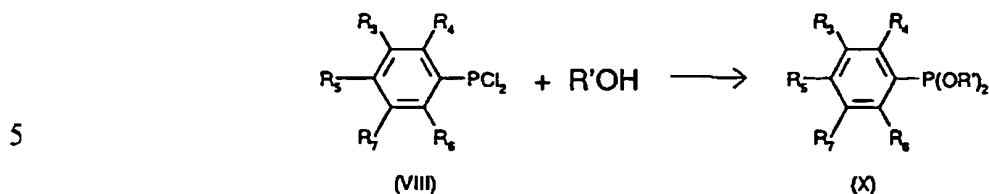


R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 og R_7 er de ovenfor angivne betydninger.

Diesterne med formlen (IX) kan eksempelvis fremstilles ved omsætning af de bromerede aromater (XI) med en triphosphorsyrlingester (XII). Sådanne reaktioner er eksempelvis beskrevet i DE-C-1.810.431.



Hypophosphorsyrtingesterne (X) kan eksempelvis fremstilles ved omsætning af et phosphordichlorid (VIII) med en alkohol:



De bromerede aromater (XI) fremstilles ved i for sig kendte bromeringsreaktioner, som f.eks. ved omsætning af alkoxylerede aromater med N-bromsuccinimid eller brom/eddikesyre.

10 Fremstillingen af syrechloriderne med formelen (VI) gennemføres under anvendelse af alment kendte fremgangsmåder.

Fremstillingen af forbindelserne med formlerne II og III er alment kendt, og en del af forbindelserne er handelsforbindelser. Fremstillingen af oligomere forbindelser med formlen II er eksempelvis beskrevet i EP-A-161.463. Fremstillingen af forbindelserne med formlen III er f.eks. beskrevet i EP-A-209.831.

15 Fremstillingen af forbindelser med formlen IV er eksempelvis beskrevet i EP-A-3.002 eller EP-A-284.561. Nogle forbindelser med formlen IV er desuden handelsforbindelser.

Forbindelser ifølge opfindelsen er f.eks.:

20 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenylphosphinoxid,
bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2-methylphenylphosphinoxid,
bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphinoxid,
bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diethylphenylphosphinoxid,
bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,3,5,6-tetramethylphenylphosphinoxid.

25 Fremstillingen af fotoiniatorblandingerne ifølge den foreliggende opfindelse gennemføres f.eks. ved blanding, formaling, smeltning eller opløsning af de enkelte komponenter, idet eksempelvis flydende komponenter kan tjene som opløsningsmiddel for de pågældende kombinationspartnere. Det er imidlertid også muligt at sammenbringe komponenterne i et indifferent opløsningsmiddel.

30 Fotoiniatorblandingerne indeholder eksempelvis 2-90%, f.eks. 5-50%, 5-40%, især 5-25%, forbindelser med formlen Ia og 98-50%, f.eks. 95-60%, især 95-75%, for-

bindelser med formlen II, III og/eller IV. Andre interessante blandinger er sådanne, hvori andelen af forbindelser med formlen Ia i blandingen med forbindelser med formlen II og/eller III og/eller IV udgør 30-70%.

Foretrukne eksempler på forbindelser med formlerne II og III er 1-benzoyl-
 5 cyclohexanol, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on og 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan.

Eksempler på fotoinitiatorblandinger ifølge opfindelsen (Blends) er
 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 10 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoylcyclohexanol,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 2,2-dimethoxy-1,2-di-
 15 phenylethan-1-on,
 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 95% 2,2-dimethoxy-1,2-di-phenylethan-1-on,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 4(2-hydroxyethoxy)-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 20 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 95% 4(2-hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoylcyclohexanol,
 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoyl-
 25 1-hydroxy-1-methylethan,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 30 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-tert.butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoylcyclohexanol,

- 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-tert.butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-tert.butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol,
- 5 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-tert.butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 5% bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 5% bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoylcyclohexanol,
- 10 25% bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 25% bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol,
 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoylcyclohexanol,
- 15 5% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid og 95% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoyl-
- 20 1-hydroxy-1-methylethan,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid og 75% 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on,
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid og 75% 4(2-hydroxy-ethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.
- 25 Særligt interessante er fotoinitiatorblandinger, som fremstilles ved opløsning af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid i en flydende hydroxyketonforbindelse. Der anvendes fortrinsvis mere end to, især tre, komponenter i blandingen. Hensigtsmæssigt fremstilles blandingerne af tre komponenter ved blanding af de pågældende bestanddele og let opvarmning, f.eks. til 50-60°C.
- 30 Opfindelsen angår også fotoinitiatorblandinger, som indeholder mindst én forbindelse med formlen Ia og to forbindelser med formlen II.

- Der foretrækkes eksempelvis 3-komponentblandinger af
- 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,
 70% 1-benzoylcyclohexanol og
 5% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan; eller
- 5 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,
 60% 1-benzoylcyclohexanol og
 15% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan; eller
 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,
 50% 1-benzoylcyclohexanol og
- 10 25% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

Andre interessante forbindelser med formlen I og Ia er sådanne, hvori R_4 og R_5 betyder hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og R_3 betyder hydrogen.

- Desuden foretrækkes forbindelserne med formlen I og Ia, hvori R_1 betyder
- 15 methyl.

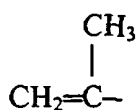
Ligeledes foretrækkes forbindelser med formlen I og Ia, hvori R_1 og R_2 har samme betydning.

Interessant er også forbindelser med formlen I og Ia, hvori R_1 og R_2 betyder C(1-4)-alkyl, især methyl.

- 20 Foretrukne forbindelser med formlen Ia i fotoinitiatorblandingerne ifølge den foreliggende opfindelse, hvori R_3 , R_4 , R_5 , R_6 og R_7 er hydrogen.

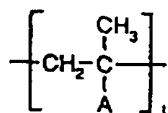
Interessante fotoinitiatorblandinger er også sådanne, hvori i forbindelserne med formlen Ia R_3 , R_4 , R_5 , R_6 og R_7 betyder hydrogen.

- Andre foretrukne fotoinitiatorblandinger er sådanne, som indeholder forbindel-
- 25 ser med formlen Ia og forbindelser med formlen II, hvori R_8 er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(1-4)-alkoxy, $-OCH_2CH_2OR_{12}$, en gruppe



5

eller en gruppe



10

R_9 og R_{10} uafhængigt af hinanden er hydrogen, C(1-3)-alkyl, phenyl, C(1-12)-alkoxy, eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}(1-8)\text{-alkyl}$, hvori q er et tal fra 1-10, eller R_9 og R_{10} sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring, R_{11} er hydroxy, C(1-4)-alkoxy eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}(1-8)\text{-alkyl}$,

15

eller/og forbindelser med formlen III, eller/og forbindelser med formlen IV, hvori R_{18} er hydrogen eller methoxy, R_{19} er methoxy, methylthio, morpholino eller en gruppe med formlen IVa, R_{20} er methyl eller ethyl, R_{22} og R_{23} er ens og er methyl eller danner sammen med det nitrogenatom, hvortil de er bundet, en fem- eller seksleddet mættet ring, som kan være afbrudt af $-\text{O}-$, og R_{25} er

20

Interessant er endvidere en fotoinitiatorblanding, som indeholder forbindelser med formlen II, hvori R_8 er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(1-4)-alkoxy eller $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$, R_9 og R_{10} hver for sig betyder hydrogen, phenyl, methyl, methoxy, eller R_9 og R_{10} sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring, og R_{11} er hydroxy eller methoxy.

25

Andre foretrukne fotoinitiatorblandinger er sådanne, hvori forbindelsen med formlen III er

benzophenon, 2,4,6-trimethylphenyl-phenyl-keon, 4-methylphenyl-phenyl-keon, (3-methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methylphenyl)-keon, 4[(4-methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-keon, 2-carboxyphenyl-phenyl-keon eller 4(2-hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-keon. Der foretrækkes også fotoinitiatorblandinger, hvori forbindelsen med formlen II er 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan, 1-benzoylcyclohexanol, 4[(2-hydroxyethoxy)-

30

benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethan, 1(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethan eller 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on.

Endvidere foretrækkes fotoinitiatorblandinger, hvori forbindelsen med form-
len IV er 1(3,4-dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-methylthio-
5 benzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethyl-
amino-propan eller 3,6-bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol.

Interessante er desuden fotoinitiatorblandinger, hvori forbindelsen med form-
len Ia er bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid, bis[2,6-
dimethyl-4(2-methylpropyl)benzoyl]-phenyl-phosphinoxid, bis(2,6-dimethylbenzoyl)-
10 phenyl-phosphinoxid, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid eller bis(2,4,6-
tri-methylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid.

Fotoinitiatorblandingerne ifølge den foreliggende opfindelse indeholder som
forbindelse med formlen Ia fortrinsvis bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphin-
oxid.

15 Der foretrækkes blandinger uden benzophenon.

Der foretrækkes blandinger, som indeholder forbindelser med formlen II.

Interessante er også fotoinitiatorblandinger, der som forbindelse med formlen
Ia indeholder bis(2,4,6-tri-methylbenzoyl)-2-methylphenylphosphinoxid eller/og bis-
(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphinoxid.

20 Især foretrækkes en fotoinitiatorblanding, som indeholder 25% bis(2,4,6-
trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol. Ligeledes
foretrækkes en fotoinitiatorblanding, som indeholder 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-
phenyl-phosphinoxid og 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

Interessante er også fotoinitiatorblandinger, som indeholder flere forbindelser
25 med formlen Ia, eller blandinger af forbindelser med formlen Ia med andre bisacyl-
phosphinoxider eller/og monoacylphosphinoxider og forbindelser med formlen II el-
ler/og III, som f.eks. en kombination af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphin-
oxid, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(1,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid, 1-benzoyl-cyclo-
hexanol eller f.eks. af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, bis(2,6-di-
30 methoxy-benzoyl)-(1,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid og 1-benzoyl-1-hydroxy-1-me-
thylethan eller f.eks. af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, bis(2,4,6-

trimethyl-benzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan og/eller 1-benzoyl-cyclohexanol af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, 2,4,6-tri-methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan, og/eller 1-benzoyl-cyclohexanol eller af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipent-
 5 oxyphenyl-phosphin-oxid, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan og/eller 1-benzoylcyclohexanol.

Ifølge opfindelsen kan forbindelserne med formlen I og blandingerne (Blends) af forbindelser med formlen Ia med forbindelser med formlen II eller/og III eller/og IV anvendes som fotoinitatorer til fotopolymerisationen af ethylenisk umættede forbindel-
 10 ser eller blandinger, der indeholder sådanne forbindelser. Denne anvendelse kan også ske i kombination med andre additiver.

Opfindelsen angår derfor også fotopolymeriserbare sammensætninger, som indeholder

- (a) mindst én ethylenisk umættet fotopolymeriserbar forbindelse og
 - 15 (b) som fotoinitator mindst én forbindelse med formlen I eller en fotoinitatorblanding som beskrevet ovenfor,
- idet sammensætningen foruden komponent (b) kan indeholde andre additiver.

De umættede forbindelser kan indeholde én eller flere olefiniske dobbeltbindinger. De kan være lavmolekylære (monomerer) eller højmolekylære (oligomerer).
 20 Eksempler på monomerer med en dobbeltbinding er alkyl- eller hydroxyalkyl-acrylater eller -methacrylater, som f.eks. methyl-, ethyl-, butyl-, 2-ethylhexyl- eller 2-hydroxyethylacrylat, isobornylacrylat, methyl- eller ethylmethacrylat. Interessante er også silicone-acrylater. Andre eksempler er acrylnitril, acrylamid, methacrylamid, N-substituerede (meth)acrylamider, vinylestere såsom vinylacetat, vinylethere såsom isobutylvinylether,
 25 styren, alkyl- og halogenstyrener, N-vinylpyrrolidon, vinylchlorid eller vinylidenchlorid.

Eksempler på monomerer med flere dobbeltbindinger er ethylenglycol-, propylenglycol-, neopentylglycol-, hexamethylenglycol- eller bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, trimethylolpropan-triacrylat, pentaerythritol-acrylat eller -tetraacrylat, vinylacrylat, divinylbenzen, divinylsuccinat, diallylphthalat,
 30 triallyl-phosphat, triallylisocyanurat eller tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Eksempler på højmolekylære (oligomerer) flerdobbelt umættede forbindelser er acrylerede epoxyharpikser, acrylerede eller vinylether- eller epoxy-gruppe-holdige polyesterer, polyurethaner og polyethere. Andre eksempler på umættede oligomerer er umættede polyesterharpikser, der for det meste fremstilles af maleinsyre, phthalsyre og
5 én eller flere dioler og har molekylvægte fra ca. 500 til 3.000. Desuden kan der også anvendes vinylether-monomerer og -oligomerer, samt maleat-terminerede oligomerer med polyester-, polyurethan-, polyether-, polyvinylether- og epoxyhovedkæder. Særligt velegnede er kombinationer af vinylethergruppeholdige oligomerer og polymerer, som de er beskrevet i WO 90/01512. Imidlertid kan også copolymerer af vinylether og maleinsyre funktionaliserede monomerer anvendes. Sådanne umættede oligomerer kan man
10 også betegne præpolymerer.

Særligt egnede er f.eks. estere af ethylenisk umættede carboxylsyrer og polyoler eller polyepoxider, og polymerer med ethylenisk umættede grupper i kæden eller i sidegrupper, som f.eks. umættede polyesterer, polyamider og polyurethaner og copolymerer heraf, polybutadien og butadien-copolymerer, polyisopren og isopren-copolymerer, polymerer og copolymerer med (meth)acrylgrupper i sidekæder samt blandinger af én eller flere sådanne polymerer.
15

Eksempler på umættede carboxylsyrer er acrylsyre, methacrylsyre, crotonsyre, itaconsyre, kanelsyre, umættede fedtsyrer såsom linolensyre eller oliesyre. Der foretrækkes acryl- og methacrylsyre.
20

Som polyoler er aromatiske og især aliphatiske og cycloaliphatiske polyoler egnede. Eksempler på aromatiske polyoler er hydroquinon, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-di(4-hydroxyphenyl)-propan samt novolaker og resoler. Eksempler på polyepoxider er sådanne på basis af de nævnte polyoler, især de aromatiske polyoler og epichlorhydrin.
25 Endvidere er også polymerer og copolymerer, som indeholder hydroxylgrupperne i polymerkæden eller i sidegrupper, som f.eks. polyvinylalkohol og copolymerer deraf eller polymethacrylsyrehydroxyalkylestere eller copolymerer deraf, egnede som polyoler. Andre egnede polyoler er oligoestere med hydroxylendegrupper.

Eksempler på aliphatiske og cycloaliphatiske polyoler er alkylendioler med
30 fortrinsvis 2-12 C-atomer, såsom ethylenglycol, 1,2- eller 1,3-propandial, 1,2-, 1,3- eller 1,4-butandiol, pentandiol, hexandiol, octandiol, dodecandiol, diethylenglycol, triethyl-

englycol, polyethylenglycoler med molekylvægte på fortrinsvis 200 til 1.500, 1,3-cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- eller 1,4-cyclohexandiol, 1,4-dihydroxymethylcyclohexan, glycerol, tris-(β -hydroxyethyl)amin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol og sorbitol.

- 5 Polyolerne kan være helt eller delvist esterificerede med én eller flere umættede carboxylsyrer, idet de frie hydroxylgrupper i delestere kan være modificerede, f.eks. foretherede, eller forestrede med andre carboxylsyrer.

Eksempler på estere er:

- Trimethylolpropantriacrylat, trimethylolethantriacrylat, trimethylolpropantri-
 10 methacrylat, trimethylolethantrimethacrylat, tetramethylenglycoldimethacrylat, triethylenglycoldimethacrylat, tetraethylenglycoldiacrylat, pentaerythritoldiacrylat, pentaerythritoltriacrylat, pentaerythritoltetraacrylat, dipentaerythritoldiacrylat, dipentaerythritoltriacrylat, dipentaerythritol-tetraacrylat, dipentaerythritolpentaacrylat, dipentaerythritolhexaacrylat, tripentaerythritol-octa-acrylat, pentaerythritoldimethacrylat, pentaerythritol-
 15 trimethacrylat, dipentaerythritoldimethacrylat, dipentaerythritoltetramethacrylat, tripentaerythritol-octamethacrylat, pentaerythritoldiitaconat, dipentaerythritoltrisitaconat, dipentaerythritolpentaitaconat, dipentaerythritolhexaitaconat, ethylenglycoldiacrylat, 1,3-butandioldiacrylat, 1,3-butandioldimethacrylat, 1,4-butandioldi-itaconat, sorbitol-triacrylat, sorbitoltetraacrylat, pentaerythritolmodificeret-triacrylat, sorbitoltetra-
 20 methacrylat, sorbitolpentaacrylat, sorbitolhexaacrylat, oligoesteracrylater og -methacrylater, glycerol- og triacrylat, 1,4-cyclohexandiacrylat, bisacrylater og bismethacrylater af polyethylenglycol med molekylvægt fra 200 til 1.500, eller blandinger deraf.

- Som komponenter (a) er også amiderne af ens eller forskellige umættede carboxylsyrer af aromatiske, cycloaliphatiske og aliphatiske polyaminer med fortrinsvis 2-6,
 25 især 2-4 aminogrunder egnet. Eksempler på sådanne polyaminer er ethylendiamin, 1,2- eller 1,3-propylendiamin, 1,2-, 1,3- eller 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)- eller di(β -aminopropoxy)ethan. Andre egnede po-
 30 lyaminer er polymerer og copolymerer med eventuelt yderligere aminogrunder i sidekæderne og oligoamider med aminoendegrupper. Eksempler på sådanne umættede amider

er: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-hexamethylen-bis-acrylamid, diethylentriamid-tris-meth-acrylamid, bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Egnede umættede polyestere og polyamider er eksempelvis afledt af maleinsyre og dioler eller diaminer. Maleinsyren kan være helt eller delvist erstattet af andre dicarboxylsyrer. De kan anvendes sammen med ethylenisk umættede comonomerer, f.eks. styren. Polyesterne og polyamiderne kan også være afledt af dicarboxylsyrer og ethylenisk umættede dioler eller diaminer, især af langkædede med f.eks. 6-20 C-atomer. Eksempler på polyurethaner er sådanne, som er opbygget af mættede eller umættede diisocyanater og umættede eller mættede dioler.

Polybutadien og polyisopren og copolymerer deraf er kendte. Egnede comonomerer er eksempelvis olefiner såsom ethylen, propen, buten, hexen, (meth)-acrylater, acryl-nitril, styren eller vinylchlorid. Polymerer med (meth)-acrylatgrupper i sidekæden er ligeledes kendte. De kan eksempelvis være omsætningsprodukter af epoxyharpikser på novolakbasis med (meth)-acrylsyre, homo- eller copolymerer af vinylalkohol eller hydroxyalkylderivater, som er forestrede med (meth)-acrylsyre, eller homo- og copolymerer af (meth)-acrylater, som er forestrede med hydroxyalkyl(meth)acrylater.

De fotopolymeriserbare forbindelser kan anvendes alene eller i vilkårlige blandinger. Der anvendes fortrinsvis blandinger af polyol(meth)acrylater.

Sammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse kan også tilsættes bindemidler, hvilket er særligt hensigtsmæssigt, når de fotopolymeriserbare forbindelser er flydende eller viskose stoffer. Mængderne af bindemidlet kan f.eks. udgøre 5-95, fortrinsvis 10-90 og især 40-90 vægt-%, beregnet på den samlede vægt af de faste stoffer. Valget af bindemidlet afhænger af anvendelsesområdet og de hertil nødvendige egenskaber såsom fremkaldelsesevne i vandige og organiske opløsningsmiddelsystemer, adhæsion på substrater og oxygenfølsomhed.

Egnede bindemidler er f.eks. polymerer med en molekyelvægt på ca. 5.000-2.000.000, fortrinsvis 10.000-1.000.000. Eksempler er: Homo- og copolymere acrylater og methacrylater, f.eks. copolymerer af methylmethacrylat/ethylacrylat/methacrylsyre, poly(methacrylsyrealkylestere), poly(acrylsyrealkylestere); celluloseestere og -ethere som celluloseacetat, celluloseacetatbutyrat, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinyl-

butyral, polyvinylformal, cyclisk kautsjuk, polyethere som polyethylenoxid, polypropylenoxid, polytetrahydrofuran; polystyren, polycarbonat, polyurethan, chlorerede polyolefiner, polyvinylchlorid, copolymerer af vinylchlorid/vinylidenchlorid, copolymerer af vinylidenchlorid med acrylnitril, methylmethacrylat og vinylacetat, polyvinylacetat, copoly(ethylen/vinylacetat), polymerer som polycaprolactam og poly(hexamethylenadipamid), polyestere som poly(ethylenglycolterephthalat) og poly(hexamethylen-glycolsuccinat).

De umættede forbindelser kan også anvendes i blanding med ikke-fotopolymeriserbare filmdannende komponenter. Disse kan eksempelvis være fysisk tørrende polymerer eller opløsninger af disse i organiske opløsningsmidler, som f.eks. nitrocellulose eller celluloseacetobutyrat. Disse kan imidlertid også være kemisk eller termisk hærdbare harpikser, som f.eks. polyisocyanater, polyepoxider eller melaminharpikser. Med anvendelsen af termisk hærdbare harpikser har betydning for anvendelsen i såkaldte hybrid-systemer, som fotopolymeriseres i et første trin og tværbindes i et andet trin ved termisk efterbehandling.

De fotopolymeriserbare blandinger kan foruden fotoinitiatoren også indeholde forskellige additiver. Eksempler herpå er termiske inhibitorer, som skal forhindre en for tidlig polymerisation, som f.eks. hydroquinon, hydroquinonderivater, p-methoxyphenol, β -naphthol eller sterisk hindrede phenoler som f.eks. 2,6-di(tert.butyl)-p-kresol. Til forøgelse af lagerstabiliteten i mørke kan eksempelvis anvendes kobberforbindelser, såsom kobbernaphthenat, -stearat eller -octoat, phosphorforbindelser, som f.eks. triphenylphosphin, tributylphosphin, triethylphosphit, triphenylphosphit eller tribenzylphosphit, kvaternære ammoniumforbindelser, som f.eks. tetramethylammoniumchlorid eller trimethyl-benzylammoniumchlorid, eller hydroxylaminderivater, som f.eks. N-diethylhydroxylamin. For at udelukke luftens oxygen under polymerisationen kan man tilsætte paraffin eller lignende voksagtige stoffer, som ved polymerisationens begyndelse på grund af manglende opløselighed i polymeren vandrer til overfladen og danner et transparent overfladelag, som forhindrer luftens adgang. Ligeledes kan der påføres et oxygenuigennemtrængeligt lag. Som lysbeskyttelsesmidler kan tilsættes UV-absorber, som f.eks. sådanne af typen hydroxyphenylbenzotriazol, hydrophenylbenzophenon, oxalsyreamid eller hydroxyphenyl-s-triazin. Der kan anvendes enkelte forbindelser eller blan-

dinger af disse forbindelser med eller uden anvendelse af sterisk hindrede aminer (HALS).

Eksempler på sådanne UV-absorbere og lysbeskyttelsesmidler er

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazoler, som f.eks. 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-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sek.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, blanding af 2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, og 2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phen-ol]; omestingsprodukt af 2-[3'-tert.butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol med polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ med $R = 3'$ -tert.butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenoner, som f.eks. 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxyderivatet.

3. Estere af eventuelt substituerede benzoesyre, som f.eks. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, phenylsalicylat, octylphenyl-salicylat, dibenzoylresorcinol, bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesyre-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesyrehexadecylester, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesyre-octadecylester, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesyre-2-methyl-4,6-di-tert.butylphenylester.

4. Acrylater, som f.eks. α -cyan- β , β -diphenylacrylsyre-ethylester eller -isooctylester, α -carbomethoxy-kannelsyremethylester, α -cyano- β -methyl- p -methoxy-kannelsyremethylester eller -butylester, α -carbomethoxy- p -methoxy-kannelsyre-methylester, N-(β -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- 5 5. Sterisk hindrede aminer, som f.eks. 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-malonsyre-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-piperidyl)ester, kondensationsprodukt af 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin og ravsyre, kondensationsprodukt af N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin og 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-butantetraoat, 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,
- 15 at, 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 af N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin og 4-morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, kondensationsprodukt af 2-chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin og 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethan, kondensationsprodukt af 2-chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin og 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.
- 20
- 25 6. Oxalsyrediamider, som f.eks. 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 og blandinger med 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.butyl-oxanilid, blanding af *o*- og *p*-methoxy- samt af *o*- og *p*-ethoxy-di-substituerede oxanilider.
- 30

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triaziner, som f.eks. 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-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/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphiter og phosphoniter, som f.eks. triphenylphosphit, diphenylalkylphosphiter, phenyldialkylphosphiter, tris-(nonylphenyl)-phosphit, trilaurylphosphit, trioctadecylphosphit, distearyl-pentaerythritoldiphosphit, tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, diisodecylpentaerythritol-diphosphit, bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, bis-(2,6-di-tert.butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, bis-isodecyloxy-pentaerythritoldiphosphit, bis-(2,4-di-tert.butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, bis-(2,4,6-tri-tert.butylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, tristearyl-sorbitol-triphosphit, tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit-6-isoctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert.butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 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.

Opfindelsen angår derfor også fotopolymeriserbare sammensætninger, der som fotoinitiator indeholder mindst én forbindelse med formlen I eller en fotoinitiatorblanding som beskrevet ovenfor samt en UV-absorber fra klassen med hydroxyphenyl-striaziner og/eller hydroxyphenylbenztriazoler og/eller sterisk hindrede aminer på basis af 2,2,6,6-tetramethyl-piperidiner.

Der foretrækkes en sammensætning, som indeholder en fotoinitiatorblanding af forbindelser med formlen Ia, især bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinioxid, og forbindelser med formlen II, især 1-benzoylcyclohexanol og 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, samt en blanding af 85% 4,6-di(2,4-dimethylphenyl)-2-[2-hydroxy-4-

(blanding af dodecyloxy og tridecyloxy)(2-hydroxy)propyl-3-oxophenyl]-1,3,5-triazin og 15% 1-methoxy-2-propanol som UV-absorber.

Til accelerering af fotopolymerisationen kan der tilsættes aminer, som f.eks. triethanolamin, N-methyl-diethanolamin, p-dimethylaminbenzoesyre-ethylester eller Michlers keton. Aminernes virkning kan forstærkes ved tilsætning af aromatiske ketoner af benzophenon-typen. Når der anvendes blandinger ifølge opfindelsen, som indeholder forbindelser med formelen III, kan der opnås en forbedring af reaktiviteten ved tilsætningen af aminer. Aminer, der er anvendelige som oxygenbindere, er eksempelvis substituerede N,N-dialkylaniliner, som de er beskrevet i EP-A-339.841. Andre acceleratorer, 10 coinitiatorer og autooxidizere er tioler, thioethere, disulfider og fosphiner, som f.eks. er beskrevet i EP-A-438.123 og GB-A-2.180.358.

En accelerering af fotopolymerisationen kan endvidere ske ved tilsætning af fotosensibilisatorer, som forskyder eller udbreder den spektrale følsomhed. Disse er især aromatiske carbonylforbindelser, som f.eks. benzophenon-, thioxanthon-, antraquinon- og 3-acylcumarinderivater samt 3-(aroylmethylen)-thiazoliner, men også eosin-, 15 rhodamin- og erythrosin-farvestoffer.

Også tilsætning af en under termiske betingelser radikaldannende komponent som f.eks. en azoforbindelse, såsom 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl-valeronitril), en triazin, et diazosulfid, en pentazadien eller en peroxyforbindelse såsom hydroperoxid eller peroxycarbonat, f.eks. t-butylhydroperoxid, kan understøtte hærdningsprocessen især i (med f.eks. titandioxid) pigmenterede sammensætninger, jf. eksempelvis 20 EP-A-245.639.

Sammensætningerne ifølge opfindelsen kan også indeholde et fotoreducerbart farvestof, som f.eks. xanthen-, benzoxanthen-, benzothioxanthen-, thiazin-, pyronin-, 25 porphyrin- eller acridinfarvestoffer, og/eller en ved stråling spaltbar trihalogenmethylforbindelse. Lignende sammensætninger er eksempelvis beskrevet i EP-A-445.624.

Andre sædvanlige tilsætningsstoffer er - alt efter anvendelsesformålet - optiske klaringsmidler, fyldstoffer, pigmenter, farvestoffer, tværbindingsmidler eller sammenflydningsmidler. Til hærdningen af tykke og pigmenterede overtræk er det hensigtsmæssigt at tilsætte mikroglasskugler eller pulveriserede glasfibre, som f.eks. som beskrevet i US-A-5.013.768. 30

Opfindelsen angår også sammensætninger indeholdende som komponent (a) mindst én i vand opløst eller emulgeret ethylenisk umættet fotopolymeriserbar forbindelse.

Sådanne strålingshærdbare vandbare præpolymerdispersioner findes i handelen i mange variationer. Herunder forstår man en dispersion af vand og mindst én deri dispergeret præpolymer. Koncentrationen af vandet i disse systemer ligger f.eks. ved 5-80, især 30-60 vægt-%. Den strålingshærdbare præpolymer eller præpolymerblanding forekommer eksempelvis i koncentrationer fra 95-20, især 70-40 vægt-%. I disse sammensætninger er summen af de for vand og præpolymer anførte procenttal i hvert enkelt tilfælde 100, og hertil kommer hjælpe- og tilsætningsstofferne i forskellige mængder, alt efter anvendelsesformålet.

De strålingshærdbare, i vand dispergerede ofte også opløste filmdannende præpolymerer er vandige præpolymerdispersioner af i og for sig kendte, ved hjælp af frie radikaler initierbare mono- eller polyfunktionelle ethylenisk umættede præpolymerer, som eksempelvis har et indhold fra 0,01 til 1,0 mol pr. 100 g præpolymer af polymeriserbare dobbeltbindinger samt en gennemsnitsmolekylvægt på f.eks. mindst 400, især fra 500 til 10.000. Alt efter anvendelsesformålet kan der dog også anvendes præpolymerer med højere molekylvægt.

Der anvendes eksempelvis polymeriserbare C-C-dobbeltbindinger indeholdende polyesterer med et syretal på højst 10, polymeriserbare C-C-dobbeltbindinger indeholdende polyethere, hydroxylgruppelholdige omsætningsprodukter af et mindst to epoxygrupper pr. molekyle indeholdende polyepoxid med mindst én α,β -ethylenisk umættet carboxylsyre, polyurethan(meth-)acrylater samt α,β -ethylenisk umættede acrylgrupper indeholdende acrylcopolymerer, som er beskrevet i EP-A-12.339. Blandinger af disse præpolymerer kan ligeledes anvendes. Desuden kan anvendes de i EP-A-33.896 beskrevne polymeriserbare præpolymerer, som er thioetheradditionsprodukter af polymeriserbare præpolymerer med en gennemsnitsmolekylvægt på mindst 600, et carboxylgruppeindhold på 0,2 til 15% og et indhold på 0,01 til 0,8 mol polymeriserbare C-C-dobbeltbindinger pr. 100 g præpolymer. Andre egnede vandige dispersioner på basis af særlige (meth-)acrylsyrealkylester-polymerisater er beskrevet i EP-A-41.125, og egnede

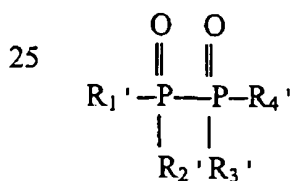
vanddispergerbare, strålingshærbare præpolymerer af urethanacrylater er beskrevet i DE-A-2.936.039.

Som yderligere tilsætningsstoffer kan disse strålingshærbare vandige præpolymerdispersioner indeholde dispergeringshjælpemidler, emulgatorer, antioxidant, lysstabilisatorer, farvestoffer, pigmenter, fyldstoffer, f.eks. talkum, gips, kiselsyre, rutil, sod, zinkoxid, jernoxider, reaktionsacceleratorer, sammenflydningsmidler, glitemidler, tværbindingsmidler, fortykningsmidler, matteringsmidler, antiskummidler og andre gængse hjælpestoffer inden for lakteknologien. Som dispergeringshjælpemidler kan anvendes vandopløselige højmolekylære organiske forbindelser med polære grupper, som f.eks. polyvinylalkoholer, polyvinylpyrrolidon eller celluloseethere. Som emulgatorer kan anvendes ikke-ioniske, eventuelt også ioniske emulgatorer.

De fotopolymeriserbare sammensætninger indeholder fotoinitiatoren eller fotoinitatorblandingen (b) hensigtsmæssigt i en mængde på 0,05 til 15 vægt-%, fortrinsvis 0,1 til 5 vægt-%, beregnet på sammensætningen.

I tilfælde af anvendelse af fotoinitiatorerne ifølge den foreliggende opfindelse i hybridssystemer anvendes foruden de her omhandlede radikalhærdere kationiske fotoinitatorer som f.eks. benzoylperoxid, aromatiske sulfonium- eller iodonium-salte eller cyclopentadienylaren-jern(II)-komplekssalte.

I visse tilfælde kan det være en fordel at anvende yderligere initiatorer foruden de her omhandlede forbindelser eller fotoinitatorblandinger. Der kan eksempelvis anvendes fosphiner eller fosphoniumsalte eller eksempelvis forbindelser med følgende formel



30

(beskrevet i US-A-5.436.280 eller JP-A-Hei 6 263809), hvori Q er S eller O, og R₁', R₂', R₃' og R₄' eksempelvis er alkyl, alkenyl eller aryl, og fosphiter som tilsætningsstoffer.

De fotopolymeriserbare sammensætninger kan anvendes til forskellige formål, f.eks. som trykfarve, som klarlak, som hvidlak, f.eks. til træ eller metal, som malemateriale, f.eks. til papir, træ, metal eller kunststof, som overtræk, der er hærdbare i dagslys, til bygnings- og vejmarkeringer, til fotografiske reproduktionsmetoder, til holografiske optegningsmaterialer, til billedoptegningsmetoder eller til fremstilling af trykplader, som kan fremkaldes med organiske opløsningsmidler eller med vandig base, til fremstilling af masker til serigrafi, til tandfyldningsmasser, som klæbestoffer, som trykfølsomme klæbestoffer, som lamineringsharpikser, som ætse- eller permanentresister og som loddestopmasker til elektroniske kredsløb, til fremstillingen af tredimensionale genstande ved massehærdning (UV-hærdning i transparente former) eller ifølge stereolitografi-fremgangsmåden, som eksempelvis er beskrevet i US-A-4.575.330, til fremstillingen af kompositstoffer (f.eks. styreniske polyestere, som eventuelt kan indeholde glasfibre og andre hjælpestoffer) og andre tyktlagsmasser, til overtrækning eller forsegling af elektroniske komponenter eller som overtræk til optiske fibre.

De her omhandlede forbindelser og fotoinitiatorblandinger kan endvidere anvendes som initiatorer til emulsionspolymerisationer, som initiatorer ved en polymerisation til fikseringen af ordenstilstandene i flydende-krystallinske mono- og oligomerer, som initiatorer til fikseringen af farvestoffer på organiske materialer.

I lakker anvendes hyppigt blandinger af en præpolymer med polyumættede monomerer, som desuden indeholder yderligere en enkelt umættet monomer. Præpolymeren er her i første række afgørende for lakfilmens egenskaber, og ved at variere denne kan fagmanden påvirke egenskaberne af den hærdede film. Den flerdobbelt umættede monomer fungerer som tværbinder, som gør lakfilmen uopløselig. Den enkelt umættede monomer fungerer som reaktiv fortynder, ved hjælp af hvilken viskositeten kan nedsættes, uden at der skal anvendes et opløsningsmiddel.

Umættede polyesterharpikser anvendes for det meste i tokomponentsystemer sammen med en enkelt umættet monomer, fortrinsvis med styren. Til fotoresister anvendes ofte specifikke enkomponentsystemer, som f.eks. polymaleinimider, polychalkoner eller polyimider, som er beskrevet i DE-A-2.308.830.

De her omhandlede forbindelser og blandinger kan eksempelvis også anvendes i lakker, som foreligger i organiske opløsningsmidler og/eller vand eller opløsningsmidelfri.

De her omhandlede forbindelser og blandinger deraf kan endvidere anvendes
5 som radikalfotoinitatorer eller fotoiniterende systemer til strålehærdbare pulverlakker. Pulverlakkerne kan være baseret på faste harpikser og monomerer, som indeholder relative dobbeltbindinger, som f.eks. maleater, vinylethere, acrylater, acrylamider og blandinger deraf. En radikalisk UV-hærdbar pulverlak kan formuleres ved blanding af umættede polyesterharpikser med faste acrylamider (f.eks. methylacrylamidoglycolat-
10 methylester) og en af de omhandlede radikalfotoinitatorer, som eksempelvis beskrevet i foredraget "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 af M. Wittig og Th. Gohmann. Ligeledes kan radikalisk UV-hærdbare pulverlakker formuleres ved blanding af umættede polyesterharpikser med faste acrylater, methacrylater eller vinylethere og en fotoinitator ifølge opfindelsen (eller en fotoinitia-
15 torblanding). Pulverlakkerne kan også indeholde bindemidler, som eksempelvis er beskrevet i DE-A-4.228.514 og EP-A-636.669. De UV-hærdbare pulverlakker kan også indeholde hvide eller farvede pigmenter. Således kan der eksempelvis fortrinsvis anvendes rutil-titandioxid op til koncentrationer på 50 vægt-% til opnåelse af en hærdet pulverlak med god dækkeevne. Fremgangsmåden omfatter sædvanligvis elektrostatisk eller
20 tribostatisk påføring af pulveret på substratet, som f.eks. metal eller træ, smeltning af pulveret ved opvarmning og, efter at der er dannet en glat film, strålehærdning af overtrækket med ultraviolet og/eller synligt lys, f.eks. med kviksølvmiddeltrykslamper, metalhalogenidlamper eller xenonlamper. En særlig fordel ved de strålehærdbare pulverlakker i forhold til de tilsvarende termisk hærdbare ligger deri, at flydetiden efter
25 smeltningen af pulverpartiklerne eventuelt kan forlænges for at sikre dannelsen af et glat, højglinsende overtræk. I modsætning til termisk hærdbare systemer kan strålehærdbare pulverlakker formuleres uden den uønskede virkning med levetidsforkortelse, således at de smelter ved en lavere temperatur. Af denne grund er de også egnede som overtræk til varmfølsomme substrater, som f.eks. træ eller kunststoffer. Pulverlakfor-
30 muleringerne kan foruden fotoinitatorerne ifølge den foreliggende opfindelse også indeholde UV-absorbere. Eksempler herpå er anført ovenpå under punkterne 1.-8.

De fotohærdbare sammensætninger ifølge opfindelsen er eksempelvis egnede som overtræksstoffer til substrater af enhver art, f.eks. træ, tekstiler, papir, keramik, glas, plast såsom polyestere, polyethylenterephthalat, polyolefiner eller celluloseacetat, især i form af film, samt metaller såsom Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg eller Co og GaAs, Si eller SiO₂, på hvilke der skal anbringes et beskyttelseslag eller påføres en afbildning ved billedmæssig belysning.

Overtrækningen af substratet kan foregå på den måde, at en flydende sammensætning, en opløsning eller suspension påføres på substratet. Valget af opløsningsmiddel og koncentrationen afhænger hovedsagelig af sammensætningens art og af overtræksfremgangsmåden. Opløsningsmidlet skal være indifferent, dvs. det skal ikke indgå kemiske reaktioner med komponenterne, og det skal atter kunne fjernes ved tørringen efter overtrækningen. Egnede opløsningsmidler er f.eks. ketoner, ethere og estere, såsom methylethylketon, isobutylmethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, N-methylpyrrolidon, dioxan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethan, eddikesyreethylester, eddikesyre-n-butylester og 3-ethoxy-propionsyreethylester.

Opløsningen påføres ensartet på substratet ved hjælp af kendte overtræksfremgangsmåder, f.eks. ved slyngning, neddykning, rakelpåføring, gardinhældfremgangsmåden, påføring med pensel, sprøjtning, specielt ved elektrostatisk sprøjtning og reverse-roll-påføring. Det er også muligt at påføre det lysfølsomme lag på en temporær, fleksibel bærer og derefter ved overføring af laget via laminering at overtrække det endelige substrat, f.eks. en kobberkacheret kredsløbsplade.

Den påførte mængde (lagtykkelse) og substratets art (lagbærer) afhænger af det ønskede applikationsområde. Lagtykkelsesområdet omfatter sædvanligvis værdier fra ca. 0,1 µm op til over 10 µm.

De her omhandlede strålingsfølsomme sammensætninger finder anvendelse som negativresister, som udviser en meget høj lysfølsomhed, og som kan fremkaldes uden kvældning i vandigt-alkalisk medium. De er egnede som fotoresister til elektronik (galvanoresist, ætsresist, loddestopresist), fremstillingen af trykplader, såsom offsettrykplader eller serigrafitrykforme, anvendelse ved ætsning af formdele eller anvendelse

som mikroresist ved fremstillingen af integrerede kredsløb. Tilsvarende forskelle er der på de mulige lagbærere og forarbejdningsbetingelserne for de overtrukne substrater.

- 5 Til fotografiske informationsoptegnelser tjener f.eks. folier af polyester, celluloseacetat eller med plast belagt papir; til offsettrykforme specielt behandlet aluminium, til fremstillingen af trykte kredsløb kobberkacherede laminater og til fremstillingen af integrerede kredsløb siliciumwafer. Lagtykkelserne for fotografiske materialer og offset-trykforme udgør i reglen ca. 0,5 μm til 10 μm , for trykte kredsløb 0,4 μm til ca. 2 μm .

Efter overtrækningen af substraterne fjernes opløsningsmidlet i reglen ved tør-ring, og der dannes et fotoresistlag på bæreren.

- 10 Udtrykket "billedmæssig" belysning omfatter såvel belysning gennem en fotomaske, som indeholder et forudbestemt mønster, f.eks. et diapositiv, belysningen ved en laserstråle, der eksempelvis bevæger sig styret af en computer over det belagte substrats overflade og på denne måde danner et billede, samt bestrålingen med computerstyrede elektronstråler.

- 15 Efter den billedmæssige belysning af materialet og inden fremkaldelsen kan det være fordelagtigt i kort tid at gennemføre en termisk behandling. Derved sker der kun en termisk hærkning af de belyste dele. De anvendte temperaturer ligger sædvanligvis ved 50-150°C, fortrinsvis ved 80-130°C. Tiden til den termiske belysning ligger i reglen mellem 0,25 og 10 minutter.

- 20 De fotohærdbare sammensætninger kan endvidere anvendes ved en fremgangsmåde til fremstilling af trykforme eller fotoresister, f.eks. som beskrevet i DE-A-4.013.358. Ved denne belyses sammensætningen før, samtidig med eller efter den billedmæssige bestråling i kort tid med synligt lys af en bølgelængde på mindst 400 nm uden maske.

- 25 Efter belysningen og eventuelt termisk behandling fjernes de ubelyste steder af fotolak på i og for sig kendt måde med en fremkalder.

- Sammensætningerne ifølge opfindelsen kan - som allerede omtalt - fremkaldes vandig-alkalisk. Egnede vandig-alkaliske fremkalderopløsninger er især vandige opløsninger af tetraalkylammoniumhydroxider og af alkalimetalsilicater, -phosphater, -hydroxider og -carbonater. Disse opløsninger kan eventuelt indeholde yderligere mindre mængder befugtningsmidler og/eller organiske opløsningsmidler. Typiske organiske
- 30

opløsningsmidler, som kan være tilsat fremkaldervæskerne i små mængder, er eksempelvis cyclohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, acetone samt blandinger af disse opløsningsmidler.

5 Stor betydning har fotohærdningen for trykfarver, da tørringstiden for bindemidlet er en afgørende faktor for produktionshastigheden for grafiske produkter og skal ligge af størrelsesordenen brøkdele af sekunder. Især til serigrafi har UV-hærdbare farver betydning.

De her omhandlede blandinger er - som allerede anført ovenfor - også velegnede til fremstillingen af trykplader. Hertil anvendes eksempelvis blandinger af opløselige
10 lineære polyamider eller styren/butadien eller styren/isopren-kautsjuk, polyacrylater eller polymethylmethacrylater med carboxylgrupper, polyvinylalkoholer eller urethanacrylater med fotopolymeriserbare monomerer, eksempelvis acryl- eller methacrylamider eller acryl- eller methacylestere, og en fotoinitiator. Film og plader af disse systemer (våd eller tør) belyses over negativet (eller positivet) for trykforlægget, og de uherdede dele elueres derefter med et egnet opløsningsmiddel.
15

Et yderligere anvendelsesområde for fotohærdning er metalovertrækning, eksempelvis ved lakering af plader eller tuber, dåser eller flasketykkere, samt fotohærdningen på plastovertræk, eksempelvis af gulv- og vægbelægninger på PVC-basis.

Eksempler på fotohærdningen af papirovertræk er den farveløse lakering af etiketter, pladeomslag og bogbind.
20

Ligeledes er anvendelsen af de omhandlede forbindelser til hærdning af formdele af kompositmasser interessant. Kompositmassen består af et selvbærende matriksmateriale, f.eks. et glasfibervæv, eller også f.eks. af plantefibre [jf. K.-P. Mieck, T. Reussmann i Kunststoffe 85 (1995), 366-370], som gennemvædes med den lyshærdende formulering. Formkomponenter af kompositmasser fremstillet med de her omhandlede forbindelser opnår en høj mekanisk stabilitet og modstandsevne. Forbindelserne ifølge opfindelsen kan også anvendes som fotohærdere i form-, imprægnerings- og overtræksmasser, som eksempelvis beskrevet i EP-A-7.086. Sådanne masser er eksempelvis tyndtlagsharpikser, til hvilke der stilles høje krav med hensyn til hærdningsaktivitet og resistens mod gulning, fiberforstærkede formstoffer, som f.eks. plane, længde- eller tværbølgede lysplader. Fremgangsmåder til fremstilling af sådanne formstoffer,
30

som f.eks. manuelle fremgangsmåder, fibersprøjtefremgangsmåder, slyngningsfremgangsmåder eller viklingsmetoder, er eksempelvis beskrevet af P.H. Selden i "Glasfaserverstærkte Kunststoffer, side 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Brugsgenstande, der eksempelvis kan fremstilles ifølge denne fremgangsmåde, er både, dobbeltsidigt med glasfiberforstærket plast belagte spån- eller bordplader, rør, beholder osv. Andre eksempler på form-, imprægnerings- og overtræksmasser er UP-harpiks-finlag til glasfiberholdige formstoffer (GFK), f.eks. bølgeplader og papirlaminater. Papirlaminater kan være baseret på urinstof- eller melaminharpikser. Det fine eller tynde lag dannes inden laminatfremstillingen på en bærer (f.eks. en folie). De fotohærdbare sammensætninger ifølge den foreliggende opfindelse kan også anvendes til støbeharpikser eller til indlejring af genstande, f.eks. af elektronikdele osv. Til hærdningen anvendes kviksølvmiddeltrykslamper, som det er almindeligt med UV-hærdning. Særlig interesse har imidlertid også mindre intensive lamper, f.eks. af typen TL 40W/03 eller TL 40W/05. Intensiteten af disse lamper svarer omtrentlig til sollyset. Der kan også anvendes direkte sollys til hærdningen. En yderligere fordel er, at kompositmassen i en delhærdet, plastisk tilstand kan fjernes fra lyskilden og formgives. Derefter følger den fuldstændige hærdning.

Vigtig er også anvendelsen af fotohærdbare sammensætninger til afbildningsfremgangsmåder og til den optiske fremstilling af informationsbærere. Herved bestråles - som allerede omtalt ovenfor - det på bæreren anbragte lag (vådt eller tørt) gennem en fotomaske med UV-lys eller synligt lys, og de ubelyste steder i laget fjernes ved behandling med et opløsningsmiddel (= fremkalder). Påføringen af det fotohærdbare lag kan også ske i elektroudskilningsfremgangsmåden på metal. De belyste steder er tværpolymerer og derfor uopløselige og forbliver på bæreren. Ved tilsvarende farvning dannes synlige billeder. Hvis bæreren er et metalliseret lag, kan metallet efter belysningen og fremkaldelsen ætzes bort på de ubelyste steder og forstærkes ved galvanisering. På denne måde kan der fremstilles trykte elektroniske kredsløb og fotoresister.

Lysfølsomheden af sammensætningerne ifølge opfindelsen spænder i reglen fra UV-området (ca. 200 nm) til ca. 600 nm og omfatter således et meget bredt område. Egnede stråling omfatter f.eks. sollys eller lys fra kunstige lyskilder. Som lyskilder kan derfor anvendes et stort antal af de mest forskellige typer. Der kan anvendes såvel

punktkilder som også fladeformige stråler (lampetæpper). Eksempler er: Kullysbelamper, xenon-lysbelamper, kviksølvmiddeltryks-, højtryks- og lavtryksstråler, eventuelt doteret med metalhalogenider (metal-halogenlamper), mikrobølgeanslåede metaldamp-
 lamper, excimerlamper, superaktiniske lysstofrør, fluorescenslamper, argonglødelamper,
 5 elektronblitzlamper, fotografiske fladelamper, elektronstråler og røntgenstråler, dannet ved hjælp af synchrotroner eller laser-plasma. Afstanden mellem lampe og det omhand-
 lede substrat, som skal belyses, kan alt efter anvendelsesformålet og lampetypen hen-
 holdsvis lampestyrken variere, f.eks. mellem 2 cm og 150 cm. Særligt egnede er laser-
 lyskilder, f.eks. excimer-laser, såsom Krypton-F-laser til belysning ved 248 nm. Der kan
 10 også anvendes laser i det synlige område. Her er den høje følsomhed af materialerne ifølge opfindelsen yderst fordelagtig. Ifølge denne metode kan der fremstilles trykte kredsløb i elektronikindustrien, litografiske offsettrykplader eller relieftrykplader samt fotografiske billedoptegningsmaterialer.

Opfindelsen angår tillige anvendelsen af den ovenfor beskrevne sammensæt-
 15 ning til fremstilling af lakker, trykfarver, trykplader, dentalmasser, resistmaterialer samt som billedoptegningsmateriale, især til holografiske optegnelser.

Forbindelserne med formlen I og Ia er lysfølsomme i reglen gule faste stoffer, der eksempelvis er opløselige i estere, aromater, alkoholer eller chlorcarbonhydrider.

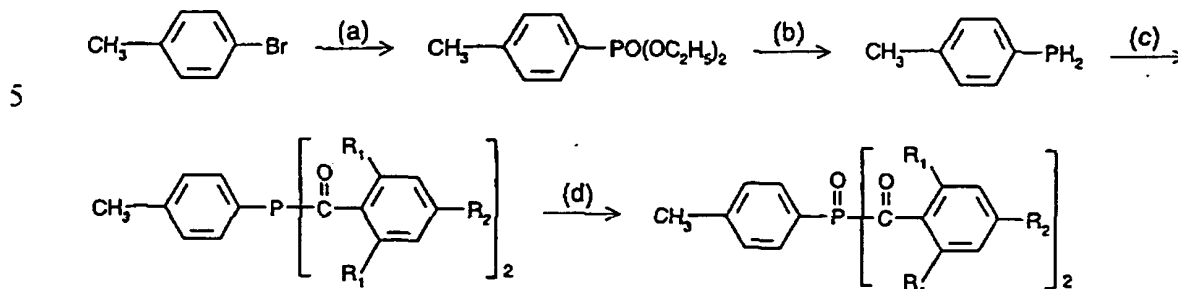
Fotoinitiatorblandingerne ifølge opfindelsen (Blends) udviser en god opløse-
 20 lighed i substratet, som skal hærdes. Opløseligheden af Blends i substratet, som skal hærdes, er i reglen bedre end opløseligheden af de enkelte komponenter. I Blenden virker en komponent som opløselighedsformidler for de andre.

Ved hærddningen med de her omhandlede Blends kan opnås et optimalt forhold mellem hærddningen af substratets overflade og gennemhærddningen. Fotoinitiatorblan-
 25 dingerne er reaktive, og ved hærddningen kan der opnås lave gulningsværdier.

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler. Angivelser i dele eller procenter er i eksemplerne såvel som i den øvrige beskrivelse og i patentkravene på vægtbasis, medmindre andet er anført.

Eksempel 1

Fremstilling af bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenyl-phosphinoxid



(a) 4-Methylphenyldiethylphosphonat

I et Hickmannapparat opvarmes 51,3 g 4-bromtoluen med 3,9 g nikkel-(II)-chlorid til 160°C. I løbet af 1 time tilsættes dråbevis 74,8 g triethylphosphit. Reaktionsblandingen opvarmes derefter i 2 timer til 160°C. Derefter afdestilleres 22 g ethylbromid. Efter destillationen ved 90°C/10⁻² mbar opnår man 38,6 g 4-methylphenyldiethylphosphonat.

15

(b) 4-Methylphenylphosphin

Til en blanding af 8,23 g lithiumaluminiumhydrid og 180 ml tør diethylether sættes ved -10°C 16,43 g 4-methylphenyldiethylphosphonat. Suspensionen omrøres i 18 timer ved stuetemperatur, hvorefter den vaskes omhyggeligt med 8 ml vand ved 0°C og 5°C og hydrolyseres med 8 g 15%’s NaOH-opløsning og 24 ml vand, hvorved der dannes et voluminøst hvidt bundfald. Der foretages filtrering under argon, eftervaskes med 50 ml ether, og opløsningsmidlet afdestilleres under argon. Man opnår 9,0 g 4-methylphenylphosphin, som uden yderligere rensning anvendes til fremstillingen i det efterfølgende trin.

20

25

(c) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin

En opløsning af 16,2 g diisopropylamin i 50 ml tetrahydrofuran (THF) afkøles til -10°C. Der tilsættes dråbevis 100 ml butyllithium i hexan (1,6 M). Derefter tilsættes ved -40°C først 9,0 g 4-methylphenylphosphin og derefter en opløsning af 29,22 g 2,4,6-trimethylbenzoylchlorid i 150 ml THF. Opløsningen omrøres i 1,5 timer, hvorefter op-

30

løsningsmidlet fjernes under formindsket tryk. Man opnår 28,0 g bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin i form af et gult pulver.

(d) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphinoxid

- 5 28,0 g bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin opløses i 100 ml toluen og opvarmes til 50°C. 8,2 g 30%’s hydrogenperoxid tilsættes dråbevis i løbet af 1 time. Derefter henstår reaktionsblandingen til afkøling til stuetemperatur, og de dannede faser adskilles. Den organiske fase vaskes med 30 ml vand, 30 ml 10%’s natriumhydrogencarbonatopløsning og vand til neutral reaktion, tørres over magnesiumsulfat, filtreres
- 10 og inddampes i vakuum. Man opnår 24,5 g af en gul olie. Efter søjlekromatografi og omkrystallisation fra petroleumsether opnår man 12,1 g af titelproduktet i form af gule krystaller med et smeltepunkt på 151-152°C.

Elementæranalyse:

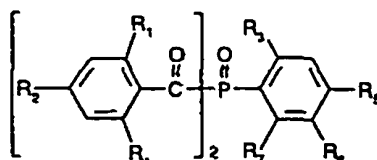
- 15 Beregnet: C 74,98% H 6,76%
 Fundet: C 74,90% H 6,75%

Eksempel 2, 3, 5, 6, 7 og 8

- 20 Forbindelserne i eksempel 2, 3, 5, 6, 7 og 8 fremstilles analogt med den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af de tilsvarende substituerede udgangsmaterialer. Forbindelserne og deres fysiske data fremgår af den efterfølgende tabel 1.

Tabel 1

5



10

15

Ek- sem- pel	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	Smp [°C]	Elementær- analyse	
								[%] beregnet	[%] fundet
								C	H
1	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	152	74,90	6,75
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	132	74,98	6,76
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	163	74,81	6,80
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	146	74,98	6,76
6	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Harz	75,47	7,30
7	CH ₃	H	H	H	H	H	93	75,63	7,22
8	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	132	76,58	8,03
								76,47	7,82
								76,22	8,02
								76,47	7,82
								73,61	6,02
								73,81	5,94
								74,63	6,50
								74,67	6,52

20 * Forskydningsværdien δ i ^{31}P -NMR-spektret er 7,50 ppm

** Forskydningsværdien δ i ^{31}P -NMR-spektret er 14,95 ppm

Eksempel 10

Fremstilling og hærkning af en klar lak

25 Der fremstilles en UV-hærdbar klar lak ved blanding af

99,5 dele @Roskydal 502 (= 66% umættet polyesterharpiks og 34% styren, Bayer)

0,5 dele @Byk 300 (= sammenflydningsmiddel, Byk-Mallinckrodt).

I denne formulering indarbejdes 2 dele af en blanding af 95% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan og 5% af fotoinitiatoren fra eksempel 8. Lakken påføres med en
30 200 μm spalterakel på en spånplade, hvorefter der foretages hærkning. Hærkningen gennemføres på den måde, at emnet bevæges på et transportbånd med en hastighed på 5

m/min. under to kviksølvmiddeltryklamper af typen 120 W/cm Fusion H (Fusion Systems, USA) og 80 W/cm Hanovia (Canrad-Hanovia, USA). Pendulhårdheden ifølge König (DIN 53157) for den viskefaste belægning udgør 52 sekunder.

5 Eksempel 11

Fremstilling og hærkning af en hvidlak

Der fremstilles en UV-hærdbar hvidlak ved blanding af

67,5 dele ®Ebecryl 830 (polyesteracrylat fra UCB, Belgien)

5,0 dele 1,6-hexandioldiacrylat

10 2,5 dele trimethylolpropantriacrylat og

25,0 dele ®R-TC2 (rutil-titandioxid, fra Tioxide)

I denne lakformulering indarbejdes 3 dele af en fotoiniatorblanding af 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan og 25% af fotoiniatoren fra eksempel 8. Lakken påføres med en 100 µm spalterakel på en coil coated aluminiumplade og belyses på et transportbånd med en 80 W/cm kviksølvmiddeltryklampe (Canrad-Hanovia, USA). Den maksimale båndhastighed for at opnå et viskefast og gennemhærdet lag er et udtryk for fotoiniatorblandings reaktivitet. Et lag, som hærdes ved en båndhastighed på 3 m/min. har en pendulhårdhed ifølge König (DIN 53157) på 159 sekunder.

20 Eksempel 12

Fremstilling og hærkning af en hvidlak

På analog måde testes den i eksempel 11 beskrevne formulering med 3 dele af en fotoiniatorblanding af 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan og 25% af fotoiniatorerne fra henholdsvis eksemplerne 2 og 7. De pågældende hvidlaklag hærdes ligeledes ved en båndhastighed på 15 m/min.

Eksempel 13

Fremstilling og hærkning af en højpigmenteret hvidlak

Der fremstilles en UV-hærdbar hvidlak ved blanding af

45 dele ®Ebecryl 830

3 dele 1,6-hexandioldiacrylat

2 dele trimethylolpropantriacrylat

50 dele ®R-TC2 (rutil-titandioxid)

- 5 I denne lakformulering indarbejdes 4 dele af en fotoinitiatorblanding af 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan og 25% af fotoinitiatoren fra eksempel 8. Lakken påføres med en 150 µm spalterakel på coil coated aluminiumplade og hærdes under to 80 W/cm kviksølvmiddeltryklamper (Aetek, USA) på et transportbånd. Ved en båndhastighed på 10 m/min. opnås et viskefast og gennemhærdet lag, hvis pendulhårdhed ifølge
- 10 König (DIN 53157) udgør 85 sekunder. 4 dele af en fotoinitiatorblanding af 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan og 25% af fotoinitiatoren fra eksempel 3 giver ligeledes en viskefast overflade og gennemhærdede lag ved en båndhastighed på 10 m/min. og en pendulhårdhed på 79 sekunder.

15 Eksempel 14

Hærdning af en lagdelt kompositmasse

Der fremstilles en formulering af

99 dele ®Vestopal X7231 (umættet polyester fra Hüls, Tyskland) og

- 1 del af en fotoinitiatorblanding af 75%’s benzildimethylketal og 25% af fotoinitiatoren fra eksempel 8.
- 20

- En belægning af 4 lag af en glasfibermåtte (chopped strand-material) og den ovenfor anførte formulering afdækkes med en transparent Mylar-folie og presses sammen. Derefter foretages bestråling i 10 min. under 5 lamper af typen TL40W/03
- 25 (Phillips) i en afstand på 15 cm. Der opnås et stabilt kompositlag, som har en Shore-hårdhed D (ifølge DIN 53505, bestemt med en hærdningstester fra Otto Wolpert Werke, Ludwigshafen, Tyskland) på 65.

Eksempel 15

Fremstilling og hærkning af en aminogruppeholdig klarlak

- 2 dele af en fotoiniatorblanding af 45% benzophenon, 45% 1-benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan og 10% af fotoiniatoren fra eksempel 8 blandes med 98 dele af et
- 5 aminogruppeholdigt polyetheracrylat (@Laromer PO84 F, BASF). Lakken påføres med en 100 µm spalterakel på spånplader og hærdes ved en båndhastighed på 10 m/min. med to 80 W/cm kviksølvmiddeltryklamper (Aetek, USA). Det viskefaste lag har en pendulhårdhed ifølge König (DIN 53157) på 65 sekunder.

10 Eksempel 16

Fremstilling og hærkning af en pulverlak

- Der fremstilles en UV-hærdbar pulverlak af
- 56 dele @ZA 3125 (DSM, Holland)
- 11 dele @ZA 3126 (DSM, Holland)
- 15 33 dele @R-TC2 (rutil-titandioxid)
- 1 del @Resiflow PV5 (E.H. Worlee, Tyskland)
- 0,5 dele @Worlee Add 900 (E.H. Worlee, Tyskland)
- 3 dele af en fotoiniatorblanding af 75% 4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan og 25% af fotoiniatoren fra eksempel 8.

20

- Alle komponenter blandes ved 80°C i en ekstruder. Der opnås en homogen hvid farve. Efter afkøling formales og sigtes den faste masse. Pulveret med en partikelstørrelse på < 90 µm påføres ved hjælp af en elektrostatisk sprøjtemetode i en lagtykkelse på 60-90 µm på en aluminiumplade. Den belagte plade opvarmes i 3 min. i ovnen til
- 25 125°C. Derved smelter pulveret, og der dannes en homogen film. Den endnu varme film bestråles ved en båndhastighed på 7,5 m/min. under to 80 W/cm kviksølvmiddeltryklamper. Efter 30 minutters bestråling opnås en pendulhårdhed ifølge König på 105 sekunder.

30

Eksempel 17

Der fremstilles en pastelfarvet lak ved blanding af

75,5 dele ®Ebecryl 830 (polyesteracrylat-oligomer)

9,0 dele 1,6-hexandioldiacrylat (HDODA)

5 4,5 dele trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)

Dertil sættes 3% (3 dele) af en fotoiniatorblanding af 75% benzildimethylketal og 25% af fotoiniatoren fra eksempel 1. Der påføres et laklag på 100 µm på en træplade, hvorpå der belyses ved en båndhastighed på 3 m/min. under to 80 W/cm kviksølvmiddeltryklamper (Aetek, USA). Der opnås et viskefast og gennemhærdet lag, hvis pendulhårdhed ifølge König (DIN 53157) er 115 sekunder.

Eksempel 18

Der fremstilles en gul lak af

15 83,0 dele ®Ebecryl 830 (polyesteracrylat-oligomer)

9,5 dele 1,6-hexandioldiacrylat (HDODA)

4,0 dele trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)

3,0 dele Irgazin® Gelb GLTN

20 Dertil sættes 3 dele af fotoiniatorblandingen fra eksempel 17. Der gås frem på samme måde som beskrevet i eksempel 17, hvorpå der foretages belysning med en 80 W/cm kviksølvmiddeltryklampe (Canrad-Hanovia, USA) ved en båndhastighed på 3 m/min. Pendulhårdheden for det viskefaste og gennemhærdede lag udgør 142 sekunder.

25 Eksempel 19

UV-stabilisering af en klarlak:

Der fremstilles en klarlak ved blanding af

99,5 dele Roskydal® 502 (= 66% umættet polyester med 34% styren, Bayer) og

0,5 dele Byk® 300 (sammenflydningsmiddel, Byk-Mallinckrodt)

Ved opvarmning af en fotoiniatorblanding af 75% 1-benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan og 25% af fotoiniatoren fra eksempel 1 til 50°C og tilsætning af den samme vægtmængde af en blanding af 85% 4,6-di(2,4-dimethylphenyl)-2-[2-hydroxy-4-(blanding af dodecyloxy og tridecyloxy)(2-hydroxy)propyl-3-oxophenyl]-1,3,5-triazin og 15% 1-methoxy-2-propanol fremstilles en flydende 3-komponentblanding. 4 dele af denne flydende blanding indarbejdes i klarlakker. Med en 150 µm spalterakel påføres lag på træ (lys undergrund), og der belyses med to 80 W/cm kviksølvmiddeltryklamper ved en båndhastighed på 3 m/min. Pendulhårdhederne (PH) og Yellownessindeks (YI) (ifølge ASTM D 1925) måles direkte efter hærningen samt efter 4 timers efterbelysning under TL 20W/05 fluorescenslamper (Phillips).

Emnet med den flydende 3-komponentblanding kan hærdes problemfrit og giver en tilstrækkelig lysbeskyttelsesvirkning (UV-stabilisering), hvilket fremgår af værdierne i tabel 2.

Tabel 2

Tilsætning	Efter hærning 4 timer TL 20W/05			
	PH	YI	PH	YI
4 dele flydende 3-komponentblanding	88	9,8	134	9,5

Eksempel 20

Indarbejdning af en flydende blanding i en vandigpigmenteret formulering:

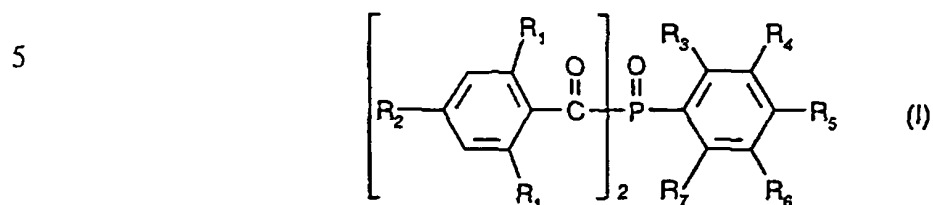
Der fremstilles en pigmenteret, vandig formulering ved blanding af følgende komponenter:

- 50 dele Roskydal® 850 W (umættet polyester, Bayer)
- 50 dele Laromer® PE 55 W (emulsion af et polyesteracrylat i vand, BASF)
- 10 dele titandioxid R-TC2 (rutil-type)
- 20 dele vand

Fotoiniatorblandingen af 75% 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexan og 25% af fotoiniatoren fra eksempel 1 gøres flydende ved opvarmning til 50°C, og 3 dele deraf indarbejdes i den ovenfor anførte formulering under omrøring ved stuetemperatur. Der foretages påføring af lag med en tykkelse på 150 µm på træ, tørres i 4 min. ved 80°C, 5 hvorefter der belyses under to 80 W/cm kviksølvmiddeltryklamper ved 3 m/min. Overtrækkene med den flydende initiatorblanding giver en pendulhårdhed på 50 sekunder, et Yellownessindeks på 4,3 og glansværdier (ved 20° og 60° målevinkel) på 75/87.

PATENTKRAV

1. Forbindelser med formelen I



10 hvori

R_1 er C(1-4)-alkyl,

R_2 er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

R_3 , R_5 og R_7 hver for sig er hydrogen eller C(1-4)-alkyl,

R_4 og R_6 hver for sig er hydrogen,

15 med det forbehold, at mindst én af grupperne R_3 , R_5 og R_7 er forskellig fra hydrogen,

med det forbehold, at når R_1 og R_2 er methyl eller R_1 er methyl og R_2 er hydrogen, er R_5 forskellig fra methyl,

og med det forbehold, at når R_1 er methyl og R_2 er butyl, er R_3 forskellig fra methyl.

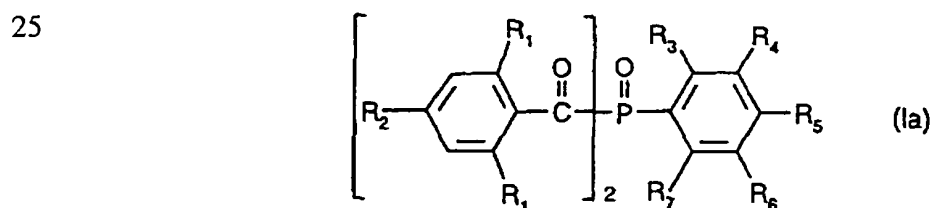
2. Forbindelser ifølge krav 1, hvori R_5 er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og R_3 er

20 hydrogen.

3. Forbindelser ifølge krav 1, hvori R_1 betyder methyl.

4. Forbindelser ifølge krav 1, hvori R_1 og R_2 har samme betydning.

5. Fotoinitiatorblanding indeholdende mindst én forbindelse med formelen (Ia)



30 hvori

R_1 er C(1-4)-alkyl,

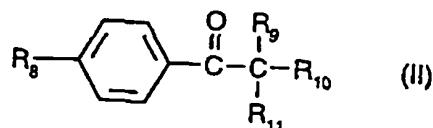
R_2 er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

R_3 , R_5 og R_7 hver for sig er hydrogen eller C(1-24)-alkyl,

R_4 og R_6 hver for sig er hydrogen,

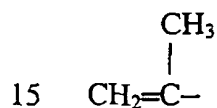
og mindst én forbindelse med formelen (II)

5

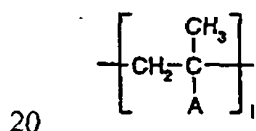


10 hvori

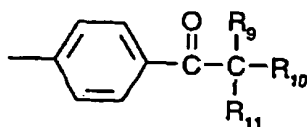
R_8 er hydrogen, C(1-18)-alkyl, C(1-18)-alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{12}$, en gruppe



eller en gruppe



hvor I er et tal fra 2-10, og A er en gruppe



25

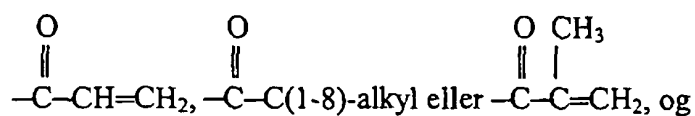
R_9 og R_{10} hver for sig er hydrogen, C(1-6)-alkyl, phenyl, C(1-16)-alkoxy, O-SiR₁₃R₁₄R_{14a} eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C(1-16)-alkyl}$, hvori q er et tal fra 1-20, eller

R_9 og R_{10} sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring,

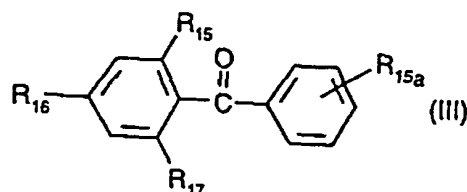
R_{11} er hydroxy, C(1-16)-alkoxy eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C(1-16)-alkyl}$,

30 hvor R_9 , R_{10} og R_{11} ikke alle samtidig er C(1-16)-alkoxy eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C(1-16)-alkyl}$,

R_{12} er hydrogen, C(1-8)-alkyl,



- 5 R_{13} , R_{14a} og R_{14} hver for sig er C(1-4)-alkyl eller phenyl, eller/og mindst én forbindelse med formlen (III)

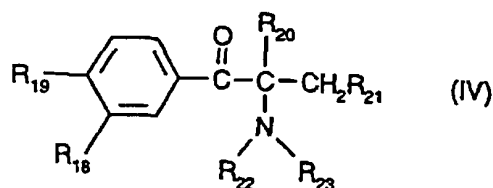


10

hvor

R_{15} , R_{15a} , R_{16} og R_{17} hver for sig er hydrogen, methyl, phenyl, methoxy, -COOH, usubstitueret eller med C(1-4)-alkyl substitueret phenyl, eller en gruppe -OCH₂CH₂OR₁₂ eller -SCH₂CH₂OR₁₂, hvor R_{12} har den i forbindelse med formlen II angivne betydning,

- 15 eller/og mindst én forbindelse med formlen (IV)



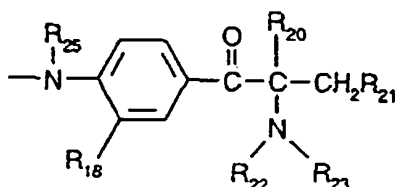
20

hvor

R_{18} er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(1-4)-alkoxy, C(1-4)-alkylthio, halogen eller en gruppe N(R₂₂)₂,

R_{19} har en af de for R_{18} angivne betydninger eller er gruppen

25



idet i dette tilfælde gruppen R_{18} i formlen IV og gruppen R_{18} i denne gruppe (IVa) sammen betyder en direkte binding, og de øvrige grupper har de nedenfor angivne betydninger,

R_{20} er C(1-8)-alkyl,

5

R_{21} er hydrogen, $-\text{CH}=\text{CHR}_{24}$, usubstitueret eller én til tre gange med C(1-12)-alkyl, C(1-4)-alkoxy eller halogen substitueret phenyl,

eller R_{20} og R_{21} sammen med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring,

10 R_{22} og R_{23} hver for sig er C(1-4)-alkyl eller

R_{22} og R_{23} er sammen med det nitrogenatom, hvortil de er bundet, danner en fem- eller seksleddet mættet eller umættet ring, som kan være afbrudt af $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ eller $-\text{N}(\text{CH}_3)-$,

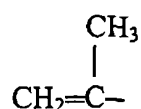
R_{24} er hydrogen eller C(1-4)-alkyl, og

R_{25} er hydrogen eller C(1-12)-alkyl.

15 6. Fotoiniatorblanding ifølge krav 5, indeholdende forbindelser med formlen Ia og forbindelser med formlen II, hvori hvori

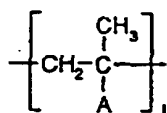
R_8 er hydrogen, C(1-4)-alkyl, C(1-4)-alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$, en gruppe

20



eller en gruppe

25



R_9 og R_{10} uafhængigt af hinanden er hydrogen, C(1-3)-alkyl, phenyl, C(1-12)-alkoxy, eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C(1-8)-alkyl}$, hvori q er et tal fra 1-10, eller R_9 og R_{10} sammen

30 med det carbonatom, hvortil de er bundet, danner en cyclohexylring, R_{11} er hydroxy, C(1-4)-alkoxy eller $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C(1-8)-alkyl}$,

eller/og forbindelser med formlen III,

eller/og forbindelser med formlen IV, hvori R_{18} er hydrogen eller methoxy, R_{19} er methoxy, methylthio, morpholino eller en gruppe med formlen IVa, R_{20} er methyl eller ethyl, R_{22} og R_{23} er ens og er methyl eller danner sammen med det nitrogenatom, hvortil de er bundet, en fem- eller seksleddet mættet ring, som kan være afbrudt af -O-, og R_{25} er
 5 hydrogen eller C(1-8)-alkyl.

7. Fotoinitiatorblanding ifølge krav 6, hvori forbindelsen med formlen III er benzophenon, 2,4,6-trimethylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-methylphenyl-phenyl-ke-ton, (3-methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methylphenyl)-ke-ton, 4[(4-methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-ke-ton, 2-carboxyphenyl-phenyl-ke-ton eller 4(2-hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-
 10 ke-ton,

forbindelsen med formlen II er 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan, 1-benzoyl-cyclohexanol, 4[(2-hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethan, 1(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethan eller 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on,

forbindelsen med formlen IV er 1(3,4-dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-
 15 propan, 1(4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-morpholinoben-zoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan eller 3,6-bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol, og

forbindelsen med formlen Ia er bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid, bis[2,6-dimethyl-4(2-methylpropyl)benzoyl]-phenyl-phosphinoxid, bis-
 20 (2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid eller bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid.

8. Fotoinitiatorblanding ifølge krav 5 indeholdende mindst én forbindelse med formlen Ia og to forbindelser med formlen II.

9. Fotoinitiatorblanding indeholdende 25% bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-
 25 phenylphosphinoxid og 75% 1-benzoylcyclohexanol.

10. Fotopolymeriserbare sammensætninger, indeholdende

- (a) mindst én ethylenisk umættet fotopolymeriserbar forbindelse og
- (b) som fotoinitiator mindst én forbindelse med formlen I ifølge krav 1 eller en fotoinitiatorblanding ifølge krav 5.

30 11. Fotopolymeriserbare sammensætninger ifølge krav 10, indeholdende som fotoinitiator mindst én forbindelse med formlen I ifølge krav 1 eller en fotoinitiator-

blanding ifølge ét af kravene 5-9, samt en UV-absorber fra klassen med hydroxyphenyls-triaziner og/eller hydroxyphenylbenztriazoler og/eller sterisk hindrede aminer på basis af 2,2,6,6-tetramethyl-piperidiner.

12. Anvendelse af forbindelser med formelen I eller fotoinitiatorblandinger ifølge krav 5 til fotopolymerisation af forbindelser med ethylenisk umættede dobbeltbindinger.

13. Anvendelse af sammensætning ifølge krav 10 til fremstilling af lakker, trykfarver, trykplader, dentalmasser, resist-materialer samt som billedoptegningsmateriale, især til holografiske optegninger.