



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 21 588 T2** 2006.11.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 297 022 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 21 588.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/19525**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 948 460.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/000735**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/50 (2006.01)**
G03F 7/029 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

212428 P 19.06.2000 US

(73) Patentinhaber:

Kimberly-Clark Worldwide, Inc., Neenah, Wis., US

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**NOHR, Sinclair, Ronald, Redmond WA 98052, US;
MACDONALD, Gavin, John, Decatur, GA 30033,
US**

(54) Bezeichnung: **NEUE PHOTOINITIATOREN**

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] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung (US provisional application) Seriennummer 60/212,428, eingereicht am 19. Juni 2000.

[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Fotoinitiatoren und Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies unter Verwendung der Fotoinitiatoren. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ferner auf Verfahren zum Polymerisieren oder fotochemischen Härten von polymerisierbarem Material unter Verwendung der vorstehend erwähnten Fotoinitiatoren. Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung finden besondere Anwendung in fotochemisch härtbaren Tinten, wie sie in Tintenstrahldruckern oder an einer Druckpresse mit und ohne Stickstoffschutzgas verwendet werden.

[0003] Polymere haben einem wesentlichen Bedarf in der Gesellschaft genügt. Viele Jahre lang wurde dieser Bedarf durch natürliche Polymere befriedigt. In letzter Zeit haben synthetische Polymere eine zunehmend größere Rolle gespielt, insbesondere seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts. Besonders brauchbare Polymere sind solche, die durch einen Additionspolymerisationsmechanismus, d.h. die Radikalkettenpolymerisation von ungesättigten Monomeren hergestellt werden, und zu ihnen gehören, um nur ein Beispiel zu nennen, Beschichtungen und Klebstoffe. In der Tat beruht die Mehrheit der kommerziell bedeutsamen Prozesse auf einer Radikalchemie. Das heißt, eine Kettenpolymerisation wird durch eine reaktive Spezies gestartet, welche häufig ein freies Radikal ist. Das Ausgangsmaterial für die freien Radikale wird als Initiator oder Fotoinitiator bezeichnet.

[0004] Verbesserungen bei der Radikalkettenpolymerisation haben sich sowohl auf (1) reaktivere Monomer- und Präpolymermaterialien als auch (2) den Fotoinitiator konzentriert. Damit ein bestimmtes ungesättigtes Monomer in ein Polymer umgewandelt werden kann, ist eine strukturelle, thermodynamische und kinetische Durchführbarkeit erforderlich. Selbst wenn alle drei vorhanden sind, wird die kinetische Durchführbarkeit in vielen Fällen nur mit einer spezifischen Art von Fotoinitiator erzielt. Außerdem kann der Fotoinitiator eine signifikante Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, welche ihrerseits den kommerziellen Erfolg oder Misserfolg eines bestimmten Polymerisationsverfahrens oder Produkts bestimmt.

[0005] Ein freie Radikale erzeugender Fotoinitiator kann auf mehrere verschiedene Weisen freie Radikale erzeugen. Zum Beispiel ergibt die thermische homolytische Dissoziation eines Initiators typischerweise direkt zwei freie Radikale pro Initiatormolekül. Ein Fotoinitiator, d.h. ein Initiator, welcher Lichtenergie absorbiert, kann freie Radikale auf einem von drei Wegen erzeugen:

- (1) es erfolgt eine Anregung des Fotoinitiators durch Energieabsorption mit anschließender Zersetzung zu einem oder mehreren Radikalen,
- (2) es erfolgt eine Anregung des Fotoinitiators und die angeregte Spezies wechselwirkt mit einer zweiten Verbindung (entweder durch Energieübertragung oder durch eine Redoxreaktion) unter Bildung von freien Radikalen aus der bzw. den letztgenannten und/oder erstgenannten Verbindung(en); oder
- (3) es erfolgt eine Elektronenübertragung bei dem Fotoinitiator, wobei ein Radikalkation und ein Radikalanion erzeugt wird.

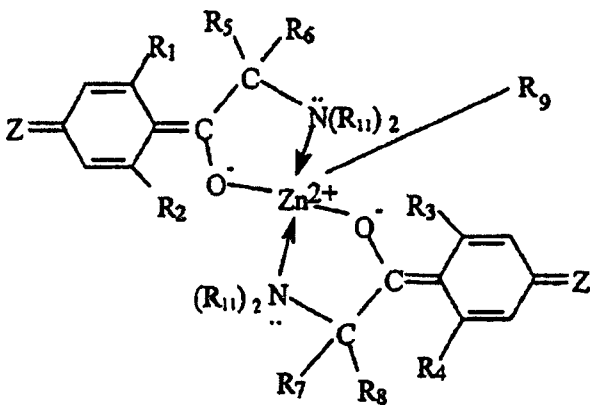
[0006] Wenngleich jedes Radikalkettenpolymerisationsverfahren die Anwesenheit von Spezies vermeiden sollte, welche die Polymerisationsreaktion vorzeitig beenden können, weisen Fotoinitiatoren des Standes der Technik besondere Probleme auf. Zum Beispiel kann die Absorption des Lichts durch das Reaktionsmedium die Energiemenge beschränken, die für die Absorption durch den Fotoinitiator zur Verfügung steht. Ferner kann die daran beteiligte, häufig kompetitive und komplexe Kinetik eine negative Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Außerdem können einige kommerziell verfügbare Strahlungsquellen wie Mittel- und Hochdruck-Quecksilber- und Xenonlampen über einen breiten Wellenlängenbereich emittieren und somit einzelne Emissionsbänder mit relativ niedriger Intensität erzeugen. Viele Fotoinitiatoren absorbieren nur über einen kleinen Teil des Emissionsspektrums und infolgedessen bleibt ein großer Teil der Strahlung der Lampen ungenutzt. Außerdem weisen die meisten bekannten Fotoinitiatoren nur mäßige "Quantenausbeuten" (im Allgemeinen weniger als 0,4) bei diesen Wellenlängen auf, was darauf schließen lässt, dass die Umwandlung von Lichtstrahlung in eine Radikalbildung effizienter sein kann.

[0007] Viele kommerziell verfügbare Fotoinitiatoren, einschließlich IRGACURE[®] 369, werden derzeit in Tintenzusammensetzungen verwendet, um das Trocknen der Tinte beim "strahlungstrocknenden Drucken" zu beschleunigen. So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, bezieht sich der Begriff "strahlungstrocknendes Drucken" auf jegliches Druckverfahren, welches Strahlung als ein Mittel zum Trocknen einsetzt. Zum strahlungstrocknenden Drucken gehören z.B. Offsetdruckvorgänge, wie etwa an einer Heidelberg-Pressen, flexogra-

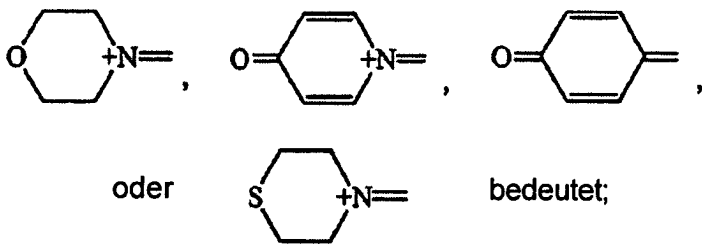
fisches Drucken und Flachbettdrucken. Kommerziell verfügbare Fotoinitiatorsysteme weisen eine Reihe von Unzulänglichkeiten auf. Erstens erfordern die meisten der kommerziell verfügbaren Fotoinitiatorsysteme eine relativ große Menge an Fotoinitiator in der Tintenzusammensetzung, um die Tintenzusammensetzung vollständig zu härten/trocknen. Dies führt zu unerwünschten extrahierbaren Substanzen in der Tintenzusammensetzung. Zweitens erfordern die meisten der kommerziell verfügbaren Fotoinitiatorsysteme eine energiereiche Strahlungsquelle zum Auslösen der fotochemischen Härtung. Außerdem sind selbst mit der energiereichen Strahlungsquelle häufig die Ergebnisse der Härtung unbefriedigend. Drittens reagieren viele kommerziell verfügbare Fotoinitiatorsysteme sehr leicht mit Sauerstoff und müssen unter Stickstoffschutzgas verwendet werden. Viertens erfordern selbst mit einer großen Menge an Fotoinitiator und einer energiereichen Lichtquelle die kommerziell verfügbaren Fotoinitiatorsysteme eine Trocknungs-/Härtungszeit, die nur durch mehrere Durchgänge, z.B. bis zu 15 Durchgänge unter einer Lichtquelle erzielt werden können, was die Leistung einer strahlungstrocknenden Druckpresse signifikant beschränkt.

[0008] Was im Fachgebiet benötigt wird, ist eine neue Klasse von energieeffizienten Fotoinitiatoren mit unübertroffener Fotoreaktivität selbst dann, wenn sie einer energiearmen Lichtquelle, wie etwa einer kalten 50 W Excimerlampe ausgesetzt werden. Was ebenfalls im Fachgebiet benötigt wird, ist eine neue Klasse von energieeffizienten Fotoinitiatoren, welche in Luft sowie in einer Stickstoffatmosphäre gehärtet werden können. Was ferner im Fachgebiet benötigt wird, ist eine Klasse von Fotoinitiatoren mit unübertroffener Fotoreaktivität zur Verwendung in der strahlungstrocknenden Druckindustrie, welche die Leistung einer strahlungstrocknenden Druckpresse aufgrund der Verringerung der Tintetrocknungs-/Härtungszeit signifikant erhöht.

[0009] Die vorliegende Erfindung geht einige der vorstehend erörterten Schwierigkeiten und Probleme an durch die Entdeckung von energieeffizienten Fotoinitiatoren mit der folgenden allgemeinen Formel:



wobei Z jeweils unabhängig voneinander



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe bedeuten; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen bedeuten; wobei R_9 $(R_{10})_2O$ oder $(R_{10})_3N$ bedeutet; wobei R_{10} H oder eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen bedeutet; und wobei R_{11} H, eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet. Durch Auswählen von bestimmten "R"-Gruppen werden Fotoinitiatoren mit einem gewünschten Absorptionsmaximum hergestellt, welches im Wesentlichen einer Emissionsbande einer Strahlungsquelle entspricht und selektiv von weniger als ungefähr 290 nm bis mehr als ungefähr 350 nm variiert.

[0010] Die vorliegende Erfindung ist auf die vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren, Zusammensetzungen, welche dieselben enthalten, und Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies gerichtet, welche das Be-

reitstellen von einem oder mehreren der Fotoinitiatoren und das Bestrahlen des einen oder der mehreren Fotoinitiatoren umfassen. Einer der Hauptvorteile der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ist, dass sie effizient eine oder mehrere reaktive Spezies unter extrem energiearmen Lampen, wie etwa Excimerlampen und Quecksilberlampen erzeugen, verglichen mit Fotoinitiatoren des Standes der Technik. Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung erzeugen auch effizient eine oder mehrere reaktive Spezies in Luft oder in einer Stickstoffatomsphäre. Im Gegensatz zu vielen Fotoinitiatoren des Standes der Technik sind die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung gegenüber Sauerstoff nicht empfindlich. Außerdem sind die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung bis zu zehnmal schneller als die besten Fotoinitiatoren des Standes der Technik.

[0011] Es wird ein Verfahren zum effizienten Erzeugen einer reaktiven Spezies durch Anpassen eines Fotoinitiators mit einem Absorptionsmaximum an eine Emissionsbande einer Strahlungsquelle, welche dem Absorptionsmaximum entspricht, bereitgestellt. Durch Anpassen der Substituenten des Fotoinitiators kann man das Absorptionsmaximum des Fotoinitiators von weniger als ungefähr 290 nm bis zu mehr als ungefähr 350 nm verschieben.

[0012] Verfahren zum Verwenden der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren zum Polymerisieren und/oder fotochemischen Härten eines polymerisierbaren Materials. Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung führen zu schnellen Härtingszeiten im Vergleich zu den Härtingszeiten der Fotoinitiatoren des Standes der Technik, selbst mit Lampen mit relativ niedriger Leistung. Die vorliegende Erfindung umfasst ein Verfahren zum Polymerisieren eines polymerisierbaren Materials durch Aussetzen des polymerisierbaren Materials einer Strahlung in Gegenwart der wirksamen wellenlängenspezifischen Fotoinitiatorzusammensetzung, die vorstehend beschrieben ist. Wenn ein ungesättigtes Oligomer/Monomer-Gemisch eingesetzt wird, erfolgt eine Härtung.

[0013] Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines Films durch Ziehen einer Mischung aus einem polymerisierbarem Material und einem oder mehreren Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung zu einem Film und Bestrahlen des Films mit einer Menge an Strahlung, wie etwa elektromagnetische Strahlung, die zum Polymerisieren der Zusammensetzung ausreicht, bereitgestellt. Die Mischung kann auf einer Faservliesbahn oder auf einer Faser zu einem Film gezogen werden, wodurch eine polymerbeschichtete Faservliesbahn oder Faser und ein Verfahren zum Herstellen derselben bereitgestellt wird.

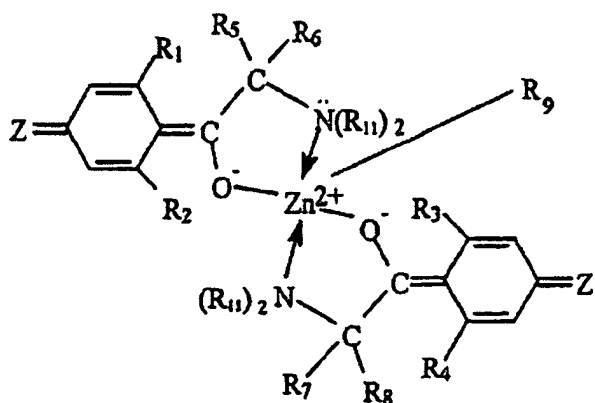
[0014] Es wird eine Klebstoffzusammensetzung bereitgestellt, die ein polymerisierbares Material umfasst, das mit einem oder mehreren Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung vermischt ist. Es kann eine laminierte Struktur hergestellt werden, die wenigstens zwei Schichten umfasst, die mit der vorstehend beschriebenen Klebstoffzusammensetzung aneinander gebunden sind, wobei wenigstens eine Schicht eine Faservliesbahn oder ein Film ist. Entsprechend wird ein Verfahren zum Laminieren einer Struktur bereitgestellt, worin eine Struktur mit wenigstens zwei Schichten mit der vorstehend beschriebenen Klebstoffzusammensetzung zwischen den Schichten bestrahlt wird, z.B. mit geeigneter elektromagnetischer Strahlung, um die Klebstoffzusammensetzung zu polymerisieren.

[0015] Es wird ein Verfahren zum Drucken bereitgestellt, welches das Einarbeiten von einem oder mehreren Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung in eine Tintenzusammensetzung; das Drucken der Tinte auf ein Substrat; und das Trocknen der Tinte mit einer Strahlungsquelle umfasst.

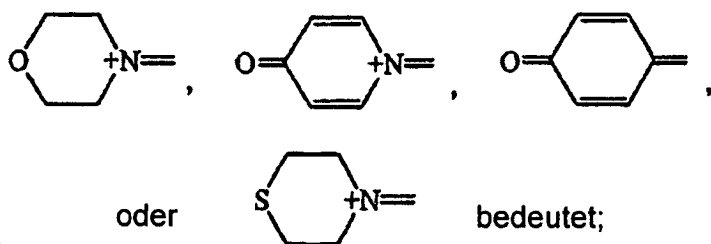
[0016] Diese und andere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nach einer Durchsicht der folgenden ausführlichen Beschreibung der offenbarten Ausführungsformen und der beigefügten Ansprüche klar.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0017] Die vorliegende Erfindung ist auf energieeffiziente reaktive Fotoinitiatoren und Verfahren zur Verwendung derselben gerichtet. Genauer gesagt ist die vorliegende Erfindung auf neue Fotoinitiatoren mit der folgenden allgemeinen Formel gerichtet:



wobei Z jeweils unabhängig voneinander



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe bedeuten; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen bedeuten; wobei R_9 $(R_{10})_2O$ oder $(R_{10})_3N$ bedeutet; wobei R_{10} H oder eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen bedeutet; und wobei R_{11} H, eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeutet.

[0018] Die vorliegende Erfindung ist ferner auf ein Verfahren zum effizienten Erzeugen einer reaktiven Spezies durch Anpassen eines Fotoinitiators mit einem Absorptionsmaximum an eine Emissionsbande einer Strahlungsquelle gerichtet, welche dem Absorptionsmaximum entspricht. Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Verfahren zum Polymerisieren eines polymerisierbaren Materials durch Aussetzen des polymerisierbaren Materials einer elektromagnetischen Strahlung in Gegenwart von einem oder mehreren der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren.

Definitionen

[0019] So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, soll der Begriff "reaktive Spezies" jede chemisch-reaktive Spezies einschließlich freier Radikale, Kationen, Anionen, Nitrene und Carbene bedeuten. Nachstehend sind Beispiele für mehrere solcher Spezies veranschaulicht. Zu Beispielen für Carbene gehören z.B. Methylen oder Carben, Dichlorcarben, Diphenylcarben, Alkylcarbonyl-carbene, Siloxycarbene und Dicarbene. Zu Beispielen für Nitrene gehören ebenfalls beispielsweise Nitren, Alkylnitrene und Arylnitrene. Zu Kationen (manchmal als Carbokationen oder Carboniumionen bezeichnet) gehören beispielsweise ein Proton; primäre, sekundäre und tertiäre Alkylcarbokationen, wie ein Methylkation, Ethylkation, Propylkation, t-Butylkation, t-Pentylkation, t-Hexylkation; Allylkationen; Benzylkationen; Arylkationen, wie ein Triphenylkation; Cyclopropylmethylkationen; ein Methoxymethylkation; Triarylsulfoniumkationen; und Acylkationen. Zu den Kationen gehören auch diejenigen, die aus verschiedenen Metallsalzen, wie Tetra-n-butylammonium-tetrahalogenaurat(III)-salzen; Natriumtetrachloraurat(III); Vanadiumtetrachlorid; und Silber-, Kupfer(I)- und (II)- und Thallium(I)-triflaten gebildet sind. Zu Beispielen für Anionen (manchmal als Carbanionen bezeichnet) gehören beispielsweise Alkylanionen, wie ein Ethylanion, n-Propylanion, Isobutylanion und Neopentylanion; Cycloalkylanionen, wie ein Cyclopropylanion, Cyclobutylanion und Cyclopentylanion; Allylanionen; Benzylanionen; Arylkationen; und schwefel- oder phosphorhaltige Alkylanionen. Schließlich gehören zu Beispielen für organometallische Fotoinitiatoren Titanocene, fluorierte Diaryltitanocene, Eisen-Aren-Komplexe, Mangandecacarbonyl und Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl. Organometallische Fotoinitiatoren erzeugen allgemein freie Radikale oder Kationen.

[0020] So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, soll der Begriff "Quantenausbeute" die Effizienz eines fotochemischen Prozesses anzeigen. Genauer gesagt ist die Quantenausbeute ein Maß für die Wahrchein-

lichkeit, dass ein bestimmtes Molekül ein Lichtquantum während seiner Wechselwirkung mit einem Photon absorbiert. Der Begriff gibt die Anzahl von fotochemischen Vorgängen pro absorbiertem Photon wieder. Somit können Quantenausbeuten von null (keine Absorption) bis 1 variieren.

[0021] So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, soll der Begriff "Polymerisation" das Vereinigen, z.B. durch kovalentes Binden, einer Anzahl von kleineren Molekülen, wie Monomeren, zum Bilden von großen Molekülen, d.h. Makromolekülen oder Polymeren bedeuten. Die Monomere können vereinigt werden, um nur lineare Makromoleküle zu bilden, oder sie können vereinigt werden, um dreidimensionale Makromoleküle zu bilden, welche gewöhnlich als vernetzte Polymere bezeichnet werden.

[0022] So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, bedeutet der Begriff "Härten" die Polymerisation von funktionellen Oligomeren und Monomeren oder sogar Polymeren zu einem vernetzten Polymernetzwerk. Somit ist Härten die Polymerisation von ungesättigten Monomeren oder Oligomeren in Gegenwart von Vernetzungsmitteln.

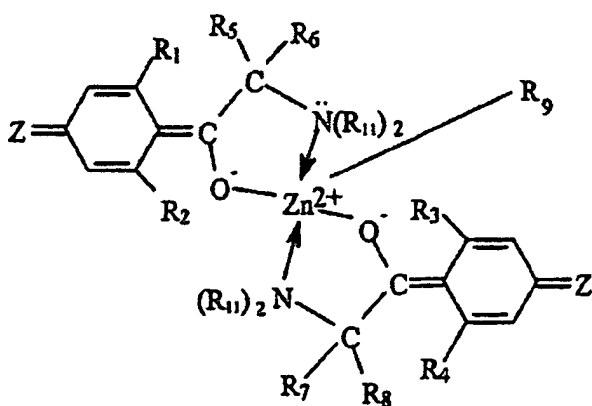
[0023] So wie sie in dieser Anmeldung verwendet werden, haben die Begriffe "ungesättigtes Monomer", "funktionelles Oligomer" und "Vernetzungsmittel" ihre gewöhnlichen Bedeutungen und werden von Fachleuten gut verstanden. Die Singularform von jedem von diesen Begriffen soll sowohl den Singular als auch den Plural, d.h. eines oder mehrere von dem jeweiligen Material, einschließen.

[0024] So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, soll der Begriff "ungesättigtes polymerisierbares Material" jedes ungesättigte Material einschließen, das eine Polymerisation eingehen kann. Der Begriff umfasst ungesättigte Monomere, Oligomere und Vernetzungsmittel. Wiederum soll die Singularform des Begriffs sowohl den Singular als auch den Plural einschließen.

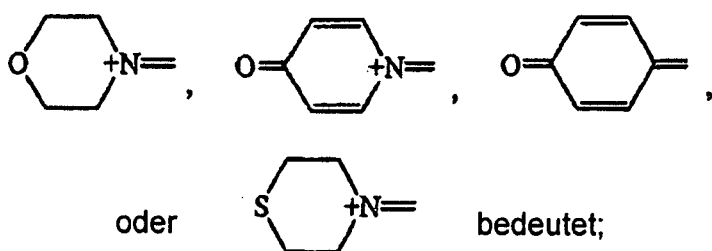
[0025] So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, bezeichnet der Begriff "Faser" eine fadenartige Struktur. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Fasern können beliebige im Fachgebiet bekannte Fasern sein. So wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, bezeichnet der Begriff "Faservliesbahn" ein bahnartiges Material, das aus einer oder mehreren überlappenden oder miteinander verbundenen Fasern in einer nicht gewebten Art und Weise zusammengesetzt ist. Es versteht sich, dass beliebige nicht gewebte Fasern, die im Fachgebiet bekannt sind, in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

Fotoinitiatoren

[0026] Die vorliegende Erfindung ist auf neue Fotoinitiatoren mit der folgenden allgemeinen Formel gerichtet:



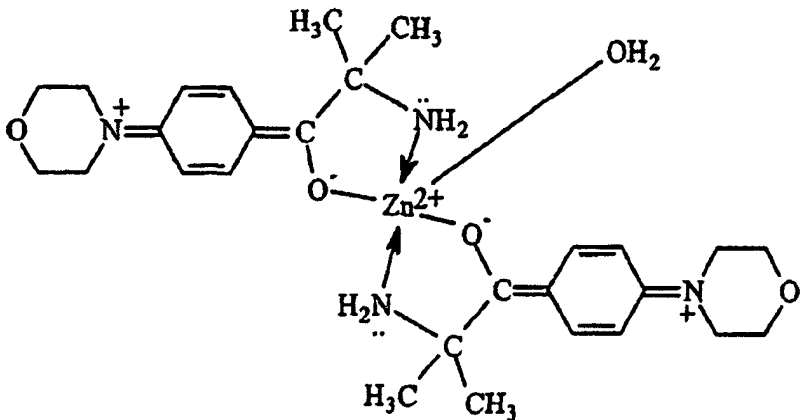
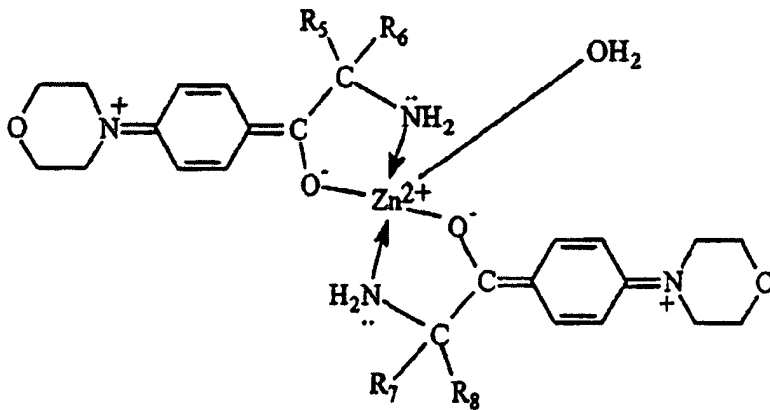
wobei Z jeweils unabhängig voneinander

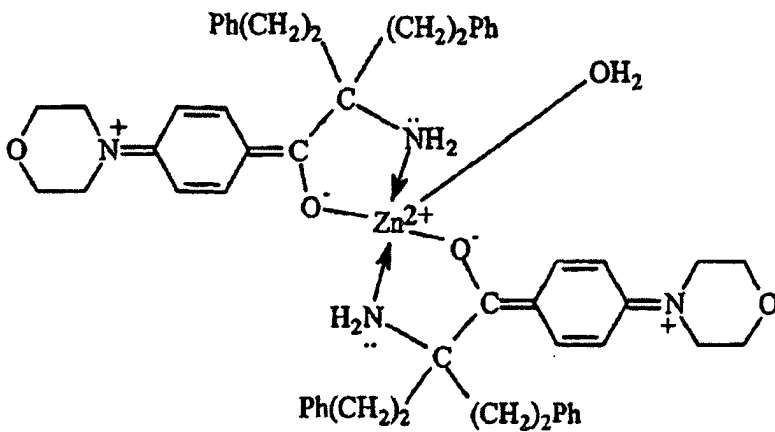
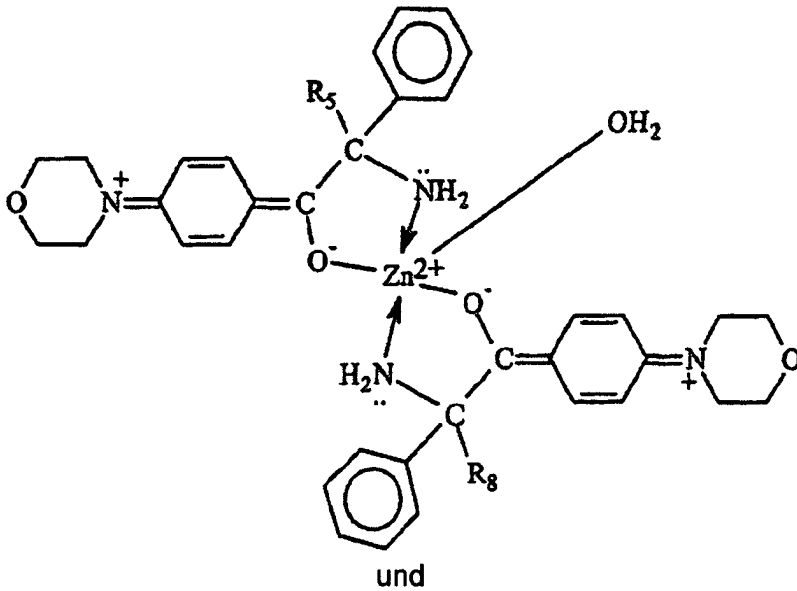


wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Koh-

lenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe bedeuten; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen bedeuten; wobei R_9 ($R_{10}O$ oder $(R_{10})_3N$) bedeutet; wobei R_{10} H oder eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen bedeutet; und wobei R_{11} H, eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeutet.

[0027] Zu Fotoinitiatoren mit der vorstehenden Formel gehören die folgenden Fotoinitiatoren:

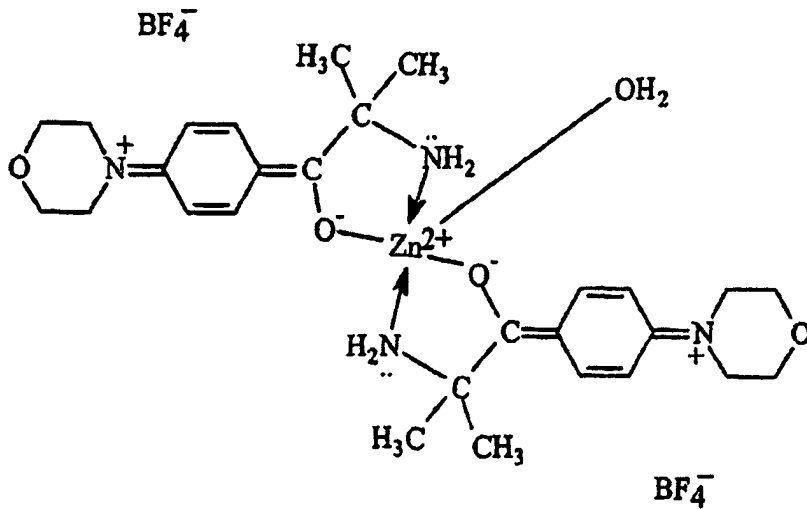




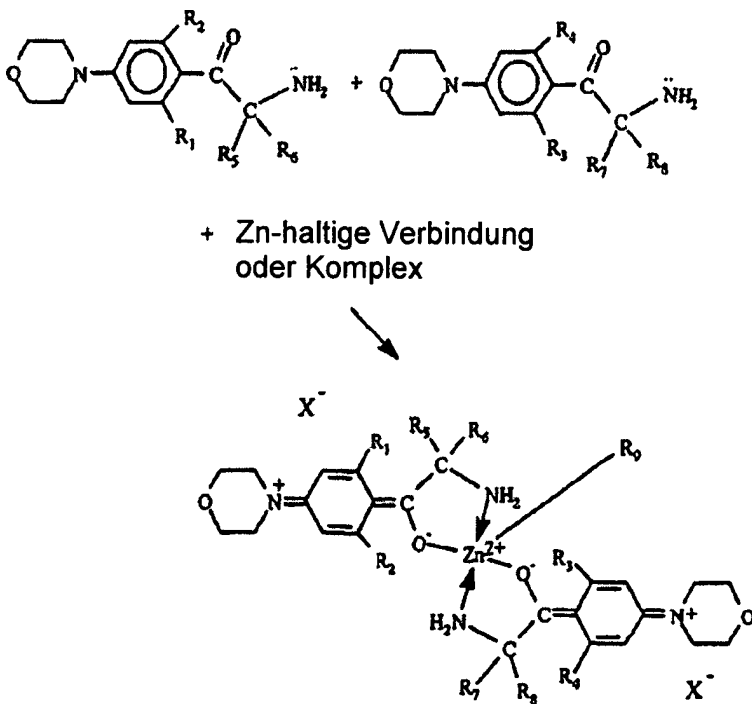
wobei R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 wie vorstehend beschrieben sind.

[0028] Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung können mit einer Reihe von Gegenionen assoziiert sein. Geeignete Gegenionen besitzen eine negative Ladungsverteilung, welche über ein großes Anion verteilt ist, was zu einer diffusen Ladung statt zu einer punktförmigen Ladung führt. Zu Beispielen für geeignete Gegenionen gehören Tetraphenylborat, Tetrachlorborat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat und Perchlorat, sie sind aber nicht darauf beschränkt. Vorzugsweise umfasst das Gegenion Tetraphenylborat oder Tetrafluorborat. Mehr bevorzugt umfasst das Gegenion Tetrafluorborat.

[0029] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst ein Fotoinitiatorsystem den folgenden Fotoinitiator und die folgenden Gegenionen:



[0030] Die vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung können durch den folgenden Reaktionsmechanismus hergestellt werden, der für den Fall gezeigt ist, dass R_{11} Wasserstoff ist und Z NC_4H_4O ist:



worin eine oder mehrere Verbindungen mit der Zn-haltigen Verbindung oder dem Zn-haltigen Komplex reagieren, um einen Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung und ein oder mehrere Anionen (X^-) zu erzeugen. Zu geeigneten Zn-haltigen Verbindungen oder Komplexen gehören $Zn(OEt_2)_2Cl_2$, $Zn(H_2O)_6(BF_4)_2$ und $Zn(H_2O)_6(BPh_4)_2$, sie sind aber nicht darauf beschränkt. In dem vorstehenden Mechanismus führt die Verwendung einer bestimmten Zn-haltigen Verbindung oder eines bestimmten Zn-haltigen Komplexes zu einer bestimmten R_9 -Gruppe und Anionen, wie sie in nachstehender Tabelle gezeigt sind:

Zn-haltige Verbindung oder Zn-haltiger Komplex	Resultierende R_9 -Gruppe	Resultierende Anionen
$Zn(OEt_2)_2Cl_2$	OEt ₂	Cl ⁻
$Zn(H_2O)_6(BF_4)_2$	H ₂ O	BF ₄ ⁻
$Zn(H_2O)_6(BPh_4)_2$	H ₂ O	BPh ₄ ⁻

[0031] Es versteht sich, dass die vorstehenden Beispiele für geeignete Fotoinitiatoren nur einige wenige der möglichen Fotoinitiatoren sind, die von der vorliegenden Erfindung umfasst werden. Jede Kombination eines Fotoinitiators mit ausgewählten "R"-Gruppen und beliebigen der vorstehend erwähnten Gegenionen kann in Kombination verwendet werden, um ein Fotoinitiatorensystem der vorliegenden Erfindung zu bilden. Ferner ist der vorstehende Reaktionsmechanismus nur ein Beispiel für viele mögliche Reaktionsmechanismen, welche eine Vielfalt von Reaktanten einschließen können und zu den Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung führen.

[0032] Die resultierenden Fotoinitiatoren sind bei Raumtemperatur (von ungefähr 15°C bis 25°C) und normaler Raumfeuchtigkeit (von ungefähr 5 % bis 60 %; vorzugsweise von 5 % bis 30 %) relativ stabil. Wenn sie jedoch einer Strahlung mit einer geeigneten Wellenlänge ausgesetzt werden, erzeugen die Fotoinitiatoren effizient eine oder mehrere reaktive Spezies. Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung weisen eine hohe Absorptionsintensität auf. Zum Beispiel haben die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung einen molaren Extinktionskoeffizienten (Absorptionskoeffizienten) von mehr als ungefähr $20000 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Als weiteres Beispiel haben die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung einen molaren Extinktionskoeffizienten von mehr als ungefähr $25000 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies und Anwendungen dafür

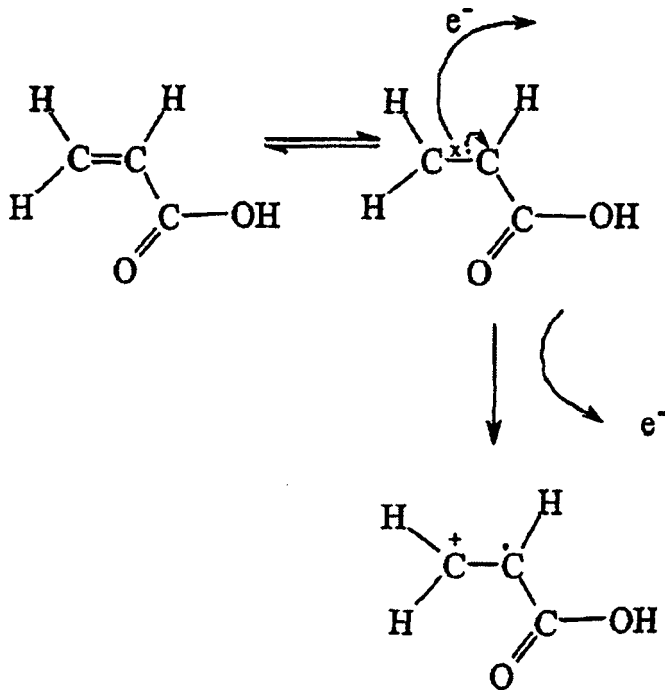
[0033] Die vorliegende Erfindung ist ferner auf ein Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies gerichtet. Das Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies umfasst das Erzeugen einer reaktiven Spezies durch Aussetzen von einem oder mehreren der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren einer Strahlung. Das Aussetzen der Fotoinitiatoren einer Strahlungsquelle löst einen fotochemischen Prozess aus. Wie vorstehend angegeben, wird der Begriff "Quantenausbeute" in dieser Anmeldung verwendet, um die Effizienz eines fotochemischen Prozesses anzuzeigen. Genauer gesagt ist die Quantenausbeute ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Molekül (Fotoinitiator) ein Lichtquantum während seiner Wechselwirkung mit einem Photon absorbiert. Der Begriff gibt die Anzahl von fotochemischen Vorgängen pro absorbiertem Photon wieder. Somit können Quantenausbeuten von null (keine Absorption) bis 1 variieren.

[0034] Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung absorbieren Photonen mit einer relativ spezifischen Wellenlänge und übertragen die absorbierte Energie auf einen oder mehrere anregbare Teile des Moleküls. Der anregbare Teil des Moleküls absorbiert genügend Energie, um einen Bindungsbruch hervorzurufen, welcher eine oder mehrere reaktive Spezies erzeugt. Die Effizienz, mit welcher eine reaktive Spezies mit den Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung erzeugt wird, ist signifikant größer als diejenige, die mit Fotoinitiatoren des Standes der Technik erhalten wurde, was durch schnellere Härtingszeiten angezeigt wird. Zum Beispiel haben die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine Quantenausbeute von mehr als ungefähr 0,8. Mehr bevorzugt ist die Quantenausbeute der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung größer als ungefähr 0,9. Noch mehr bevorzugt ist die Quantenausbeute der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung größer als ungefähr 0,95. Noch mehr bevorzugt ist die Quantenausbeute der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung größer als ungefähr 0,99, wobei die am meisten wünschenswerte Quantenausbeute ungefähr 1,0 beträgt.

[0035] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung Strahlung mit einer gewünschten Wellenlänge ausgesetzt, was zur Erzeugung von einer oder mehreren reaktiven Spezies führt, wobei ein Elektronen abgebendes Lösungsmittel zum Erzeugen von einer oder mehreren reaktiven Spezies verwendet wird. Es kann jedes Lösungsmittel, das imstande ist, an die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ein Elektron abzugeben, zum Erzeugen von einer oder mehreren reaktiven Spezies verwendet werden. Zu geeigneten Elektronen abgebenden Lösungsmitteln gehören Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Enamine und eine Kombination davon. Vorzugsweise umfasst das Elektronen abgebende Lösungsmittel Acrylsäure.

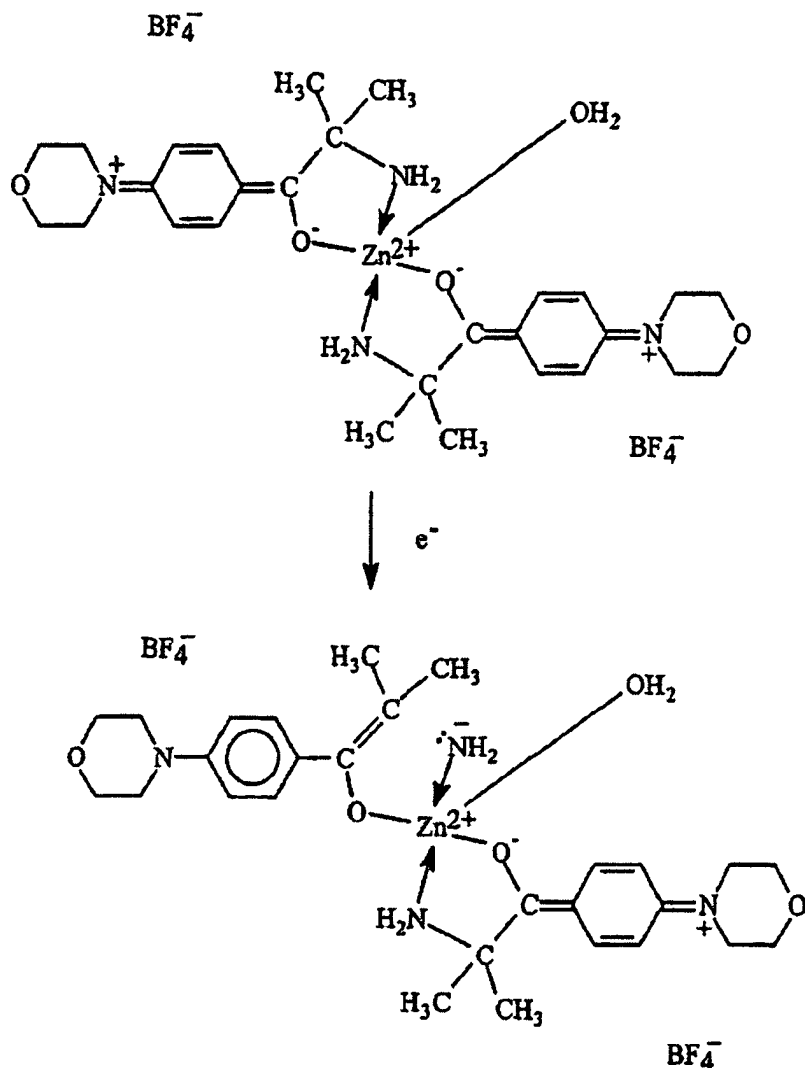
[0036] Es wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen dem Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung und dem Elektronen abgebenden Lösungsmittel so stattfindet, wie es durch den folgenden Reaktionsmechanismus gezeigt ist:

Abgabe eines Elektrons



[0037] Wie vorstehend gezeigt ist, erzeugt die Abgabe eines Elektrons von dem Elektronen abgebenden Lösungsmittel ein kationisches freies Radikal.

Wechselwirkung des Elektrons mit dem Fotoinitiator:



[0038] Die Einführung des Elektrons in die Struktur des Fotoinitiators führt zu der Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung. Das Endergebnis ist ein stickstoffhaltiges freies Radikal.

[0039] Der vorstehende Mechanismus erzeugt eine Kombination von freien Radikalen, von denen eines ein kationisches freies Radikal und eines eine Stickstoffradikalspezies ist. In herkömmlichen Elektronenübertragungssystemen erzeugt ein Initiator ein Radikalkation, welches den Polymerisationsprozess startet, und ein Radikalanion, welches ein Kettenabbrucher ist (d.h. die Polymerisation anhält). Das Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies der vorliegenden Erfindung erzeugt jedoch ein Radikalkation und eine Stickstoffradikalspezies, welche beide den Polymerisationsprozess starten und von denen keines als Kettenabbrucher wirkt (d.h. die Polymerisation anhält).

[0040] Das Aussetzen der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung einer Strahlung führt zu der Erzeugung von einer oder mehreren reaktiven Spezies, wie vorstehend erörtert. Somit können die Fotoinitiatoren in einer beliebigen Situation eingesetzt werden, in der reaktive Spezies erforderlich sind, wie etwa für die Polymerisation eines ungesättigten Monomers und das Härten eines ungesättigten Oligomer/Monomer-Gemisches. Die ungesättigten Monomere und Oligomere können beliebige von denjenigen sein, die dem Fachmann bekannt sind. Außerdem können die Polymerisations- und Härtingsmedien je nach Wunsch auch andere Materialien enthalten, wie etwa Pigmente, Extender, Aminsnergisten und weitere solche Additive, die dem Fachmann gut bekannt sind.

[0041] Zu Beispielen für ungesättigte Monomere und Oligomere, die nur zur Veranschaulichung angegeben werden, gehören Ethylen, Propylen, Vinylchlorid, Isobutylen, Styrol, Isopren, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Trimethyl-

lolpropanethoxylat-acrylat, Epoxyacrylate, wie das Reaktionsprodukt eines Bisphenol A-Epoxids mit Acrylsäure; Polyetheracrylate, wie das Reaktionsprodukt von Acrylsäure mit einem Polyether auf Adipinsäure-/Hexandiol-Basis, Urethanacrylate, wie das Reaktionsprodukt von Hydroxypropylacrylat mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, und Polybutadiendiacylat-oligomer.

[0042] Zu den Arten von Reaktionen, welche verschiedene reaktive Spezies eingehen, gehören Additionsreaktionen, einschließlich Polymerisationsreaktionen; Abstraktionsreaktionen; Umlagerungsreaktionen; Eliminierungsreaktionen, einschließlich Decarboxylierungsreaktionen; Oxidations-Reduktions-Reaktionen (Redox-Reaktionen); Substitutionsreaktionen; und Konjugations-/Dekonjugations-Reaktionen.

[0043] Entsprechend umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Polymerisieren eines polymerisierbaren Materials, wie eines ungesättigten Monomers oder einer Epoxyverbindung, durch Aussetzen des polymerisierbaren Materials einer Strahlung in Gegenwart der wirksamen Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung, die in dieser Anmeldung beschrieben sind. Wenn ein ungesättigtes Oligomer/Monomer-Gemisch anstelle eines ungesättigten Monomers eingesetzt wird, erfolgt eine Härtung. Es versteht sich, dass das mit den Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung vermischte polymerisierbare Material durch im Fachgebiet bekannte Mittel vermischt werden soll und dass das Gemisch mit einer Strahlungsmenge bestrahlt wird, die ausreicht, um das Material zu polymerisieren. Die zum Polymerisieren des Materials ausreichende Strahlungsmenge kann von einem Fachmann leicht bestimmt werden und hängt von der Identität und Menge der Fotoinitiatoren, der Identität und Menge des polymerisierbaren Materials, der Intensität und Wellenlänge der Strahlung und der Dauer der Einwirkung der Strahlung ab.

Polymerfilme, beschichtete Fasern und Bahnen und Klebstoffzusammensetzungen

[0044] Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines Films durch Ziehen einer Mischung aus einem polymerisierbaren Material und einem oder mehreren Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung zu einem Film und Bestrahlen des Films mit einer Strahlungsmenge, die zum Polymerisieren der Zusammensetzung ausreicht, bereitgestellt. Wenn das polymerisierbare Material ein ungesättigtes Oligomer-/Monomer-Gemisch ist, erfolgt eine Härtung. Es kann eine beliebige Filmdicke mittels der Dicke der gebildeten Mischung hergestellt werden, solange die Mischung bei Einwirkung der Strahlung ausreichend polymerisiert. Die Mischung kann auf einer Faservliesbahn oder auf einer Faser zu einem Film gezogen werden, wodurch eine polymerbeschichtete Faservliesbahn oder Faser und ein Verfahren zum Herstellen derselben bereitgestellt wird. Es kann ein beliebiges Verfahren, das auf dem Gebiet des Ziehens der Mischung zu einem Film bekannt ist, in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Strahlungsmenge, die zum Polymerisieren des Materials ausreicht, kann von einem Fachmann leicht bestimmt werden und hängt von der Identität und Menge des Fotoinitiators, der Identität und Menge des polymerisierbaren Materials, der Dicke der Mischung, der Intensität und Wellenlänge der Strahlung und der Dauer der Einwirkung der Strahlung ab.

[0045] Es können Beschichtungen hergestellt werden, welche ein polymerisierbares Material mit einem oder mehreren Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung vermischt umfassen. Die Beschichtungen können auf ein Substrat aufgebracht werden und dann einer Strahlungsmenge ausgesetzt werden, die zum Polymerisieren des polymerisierbaren Materials der Beschichtung ausreicht. Es kann ein beliebiges Substrat in der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Zu besonders interessanten Anwendungen gehören Beschichtungen auf Textilien, Beschichtungen auf Geweben, Beschichtungen auf Textilfasern und Beschichtungen auf optischen Fasern.

[0046] Es kann eine Klebstoffzusammensetzung bereitgestellt werden, die ein polymerisierbares Material umfasst, das mit einem oder mehreren Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung vermischt ist. Laminierte Strukturen werden bereitgestellt, die wenigstens zwei Schichten umfassen, die mit der vorstehend beschriebenen Klebstoffzusammensetzung aneinander gebunden sind. In einer Ausführungsform wird ein Laminat hergestellt, bei dem wenigstens eine Schicht eine Faservliesbahn oder ein Film aus Cellulose oder Polyolefin ist. Entsprechend wird ein Verfahren zum Laminieren einer Struktur bereitgestellt, worin eine Struktur mit wenigstens zwei Schichten mit der vorstehend beschriebenen Klebstoffzusammensetzung zwischen den Schichten bestrahlt wird, um die Klebstoffzusammensetzung zu polymerisieren. Wenn das ungesättigte polymerisierbare Material in dem Klebstoff ein ungesättigtes Oligomer/Monomer-Gemisch ist, wird der Klebstoff bestrahlt, um die Zusammensetzung zu härten.

[0047] Es versteht sich, dass beliebige Schichten in den Laminaten verwendet werden können, vorausgesetzt, dass wenigstens eine der Schichten gestattet, dass ausreichend Strahlung durch die Schicht hindurchdringt, um eine ausreichende Polymerisation der Mischung zu ermöglichen. Entsprechend kann eine beliebige

Faservliesbahn oder ein Film aus Cellulose oder Polyolefin, welche im Fachgebiet bekannt sind, als eine der Schichten verwendet werden, solange sie Strahlung hindurchgehen lassen. Die Menge der Strahlung, die zum Polymerisieren der Mischung ausreicht, kann wieder von einem Fachmann leicht bestimmt werden und hängt von der Identität und Menge des Fotoinitiators, der Identität und Menge des polymerisierbaren Materials, der Dicke der Mischung, der Identität und Dicke der Schicht, der Intensität und Wellenlänge der Strahlung und der Dauer der Einwirkung der Strahlung ab.

[0048] Die Strahlung, welcher die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ausgesetzt werden können, hat im Allgemeinen eine Wellenlänge von ungefähr 4 bis ungefähr 1000 Nanometer. Somit kann die Strahlung Ultraviolettstrahlung, einschließlich Strahlung im nahen Ultraviolettbereich und im fernen oder Vakuumultraviolettbereich; sichtbare Strahlung; und Strahlung im nahen Infrarotbereich sein. Vorzugsweise hat die Strahlung eine Wellenlänge von ungefähr 100 bis ungefähr 900 Nanometer. Mehr bevorzugt hat die Strahlung eine Wellenlänge von ungefähr 100 bis 700 Nanometer. Vorzugsweise ist die Strahlung Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge von ungefähr 4 bis ungefähr 400 Nanometer. Mehr bevorzugt hat die Strahlung eine Wellenlänge von ungefähr 100 bis ungefähr 420 Nanometer und noch mehr bevorzugt hat sie eine Wellenlänge von 290 bis ungefähr 320 Nanometer. Die Strahlung ist vorzugsweise inkohärente, gepulste Ultraviolettstrahlung von einer Excimerlampe mit dielektrischer Barriere-Entladung oder Strahlung von einer Quecksilberlampe.

[0049] Excimere sind instabile Molekülkomplexe im angeregten Zustand, welche nur unter extremen Bedingungen vorkommen, wie sie vorübergehend in speziellen Arten von Gasentladungen vorhanden sind. Typische Beispiele sind die Molekülbindungen zwischen zwei Edelgasatomen oder zwischen einem Edelgasatom und einem Halogenatom. Excimerkomplexe dissoziieren innerhalb von weniger als einer Mikrosekunde und während sie dissoziieren, setzen sie ihre Bindungsenergie in Form von Ultraviolettstrahlung frei. Die Excimere mit dielektrischer Barriere emittieren im Allgemeinen im Bereich von ungefähr 125 nm bis ungefähr 500 nm, je nach dem Excimer gasgemisch.

[0050] Excimerlampen mit dielektrischer Barriere-Entladung (nachstehend auch als "Excimerlampe" bezeichnet) sind z.B. von U. Kogelschatz, "Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation." Pure & Appl. Chem., 62, Nr. 9, Seiten 1667-1674 (1990); und E. Eliasson und U. Kogelschatz, "UV Excimer Radiation from Dielectric-Barrier Discharges." Appl. Phys. B. 46, Seiten 299-303 (1988) beschrieben. Excimerlampen wurden von ABB Infocom Ltd., Lenzburg, Schweiz entwickelt und sind derzeit von Heraeus Noblelight GmbH, Kleinostheim, Deutschland erhältlich.

[0051] Die Excimerlampe emittiert inkohärente, gepulste Ultraviolettstrahlung. Eine solche Strahlung weist eine relativ schmale Bandbreite auf, d.h. die Halbwertsbreite liegt in der Größenordnung von ungefähr 5 bis 100 nm. Vorzugsweise hat die Strahlung eine Halbwertsbreite in der Größenordnung von ungefähr 5 bis 50 nm und mehr bevorzugt hat sie eine Halbwertsbreite in der Größenordnung von 5 bis 25 nm. Am meisten bevorzugt liegt die Halbwertsbreite in der Größenordnung von ungefähr 5 bis 15 Nanometern.

[0052] Die von einer Excimerlampe emittierte Ultraviolettstrahlung kann in einer Mehrzahl von Wellenlängen emittiert werden, wobei eine oder mehrere der Wellenlängen innerhalb der Bande mit einer maximalen Intensität emittiert werden. Entsprechend ergibt eine Auftragung der Wellenlängen in der Bande gegen die Intensität für jede Wellenlänge in der Bande eine Glockenkurve. Die "Halbwertsbreite" des von einer Excimerlampe emittierten Bereichs von Ultraviolettstrahlung ist als die Breite der Glockenkurve bei 50 % der maximalen Höhe der Glockenkurve definiert.

[0053] Die emittierte Strahlung von einer Excimerlampe ist inkohärent und gepulst, wobei die Frequenz der Pulse von der Frequenz der Wechselstromquelle abhängt, welche typischerweise im Bereich von ungefähr 20 bis ungefähr 300 kHz liegt. Eine Excimerlampe wird typischerweise durch die Wellenlänge identifiziert oder bezeichnet, bei der die maximale Intensität der Strahlung auftritt, wobei diese Übereinkunft in dieser Beschreibung und den Ansprüchen durchgängig beachtet wird. Somit ist im Vergleich zu den meisten anderen kommerziell brauchbaren Quellen von Ultraviolettstrahlung, welche typischerweise über das gesamte Ultraviolettpektrum und sogar im sichtbaren Bereich emittieren, die Strahlung der Excimerlampe im Wesentlichen monochromatisch.

[0054] Wenngleich Excimerlampen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sehr erwünscht sind, kann die Quelle der Strahlung, die zusammen mit den Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, eine beliebige Strahlungsquelle sein, die dem Fachmann bekannt ist. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Quecksilberlampe mit einer D-Birne, welche Strahlung mit einem Emissionspeak von ungefähr 360 nm erzeugt, zum Erzeugen von freien Radikalen aus den vorstehend beschriebenen

Fotoinitiatoren verwendet. Diese Strahlungsquelle ist besonders nützlich, wenn sie an einen oder mehrere Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung mit einem Absorptionsmaximum von ungefähr 360 nm, welches dem Emissionspeak der Quecksilberlampe entspricht, angepasst bzw. zusammen mit ihm verwendet wird. Andere speziell dotierte Lampen, welche eine Strahlung bei ungefähr 420 nm emittieren, können zusammen mit Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, welche ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 420 nm aufweisen. Eine Lampe, die V-Birne, die von Fusion Systems erhältlich ist, ist eine weitere geeignete Lampe zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung. Außerdem können Speziallampen mit einer spezifischen Emissionsbande zur Verwendung mit einem oder mehreren spezifischen Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden. Die neue Lampentechnologie ergibt die folgenden möglichen Vorteile:

- (a) Abgabe von im Wesentlichen einer einzelnen Wellenlänge;
- (b) Abgabe einer einzigartigen Wellenlänge;
- (c) hohe Intensität; und
- (d) Abwesenheit eines Strahlungseinfangs.

[0055] Als Ergebnis davon, dass die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung Strahlung im Bereich von ungefähr 250 bis ungefähr 390 nm absorbieren, erzeugen einige der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung eine oder mehrere reaktive Spezies bei Belichtung mit Sonnenlicht. Entsprechend stellen diese Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von reaktiven Spezies bereit, welches das Vorhandensein einer speziellen Lichtquelle nicht erfordert.

[0056] Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ermöglichen die Herstellung von Klebstoff- und Beschichtungszusammensetzungen, welche die Verbraucher auf einen gewünschten Gegenstand aufbringen und bei Belichtung mit Sonnenlicht polymerisieren oder härten können. Diese Fotoinitiatoren ermöglichen auch zahlreiche Industrieanwendungen, bei denen polymerisierbare Materialien polymerisiert werden können, indem man sie lediglich dem Sonnenlicht aussetzt. Deshalb kann in Abhängigkeit davon, wie der Fotoinitiator ausgelegt ist, der Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung die Kosten des Kaufs und Betriebs von Lichtquellen in zahlreichen Industrien eliminieren, bei denen solche Lichtquellen ohne die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung erforderlich sind.

[0057] Die effektive Feineinstellung der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung auf ein spezifisches Wellenlängenband gestattet es, dass die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung die Zielstrahlung in dem Emissionsspektrum der Strahlungsquelle, die dem "feineingestellten" Wellenlängenband entspricht, effizienter nutzen, obwohl die Intensität einer solchen Strahlung viel niedriger sein kann als z.B. die Strahlung von einem schmalbandigen Emittier, wie etwa einer Excimerlampe. Zum Beispiel kann es wünschenswert sein, eine Excimerlampe oder andere Strahlungsemissionsquelle, welche Strahlung mit einer Wellenlänge von ungefähr 360 nm oder 420 nm emittiert, zusammen mit den Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung zu verwenden. Die Wirksamkeit der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ist jedoch nicht notwendigerweise von der Verfügbarkeit oder Verwendung einer Strahlungsquelle mit schmalen Wellenlängenband abhängig.

Verwendung der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren in einer Tintenzusammensetzung

[0058] Die vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung können in Tintenzusammensetzungen eingearbeitet werden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden einer oder mehrere der Fotoinitiatoren in eine Tintenstrahlintenzusammensetzung zur Verwendung an Tintenstrahldruckern eingearbeitet. Die Tintenzusammensetzung kann an kommerziell verfügbaren Tintenstrahldruckmaschinen allein oder in Kombination mit einer mit der Tintenstrahldruckmaschine in Reihe geschalteten Strahlungsquelle zum sofortigen Härten der Tintenstrahlintenzusammensetzung verwendet werden. Es kann eine beliebige Strahlungsquelle, die dem Fachmann bekannt ist, zum Härten der Tintenstrahlintenzusammensetzung verwendet werden. Vorzugsweise wird eine der vorstehend beschriebenen Strahlungsquellen zum Härten der Tintenzusammensetzung verwendet.

Verwendung der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren in anderen strahlungstrocknenden Druckverfahren

[0059] Eine weitere Verwendung der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung umfasst die Einarbeitung von einem oder mehreren der Fotoinitiatoren in eine Tintenzusammensetzung zur Verwendung an einer strahlungstrocknenden Druckpresse. Wie vorstehend erörtert wurde, bezieht sich "strahlungstrocknendes Drucken" auf ein beliebiges Druckverfahren, welches Strahlung als ein Trocknungsmittel einsetzt. Zum strahlungstrocknenden Drucken gehören z.B. Offsetdruckvorgänge, wie etwa an einer Heidelberg-Pressen, flexografisches Drucken und Flachbettdrucken.

[0060] Die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ermöglichen eine erhöhte Leistung bzw. Ausgabe der Presse aufgrund der Fotoreaktivität der Fotoinitiatoren. Außerdem kann die erhöhte Leistung erhalten werden, während eine minimale Menge des Fotoinitiators und eine energiearme Lichtquelle verwendet werden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein vollständiges Härten bei einer Ausgaberate von 10000 gedruckten Bögen pro Stunde unter Verwendung einer kalten 50 W Lampe als Lichtquelle erhalten werden.

[0061] Beliebige der vorstehend beschriebenen Fotoinitiatoren können in den in dieser Anmeldung offenbarten Druckverfahren verwendet werden. Vorzugsweise beträgt die Menge des zu der Tintenzusammensetzung, Klebstoffzusammensetzung oder dem Harz zugegebenen Fotoinitiators weniger als ungefähr 4,0 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung. Mehr bevorzugt beträgt die Menge des zu der Zusammensetzung zugegebenen Fotoinitiators ungefähr 0,25 bis ungefähr 3,0 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung. Am meisten bevorzugt beträgt die Menge des zu der Zusammensetzung zugegebenen Fotoinitiators ungefähr 0,25 bis ungefähr 2,0 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zusammensetzung.

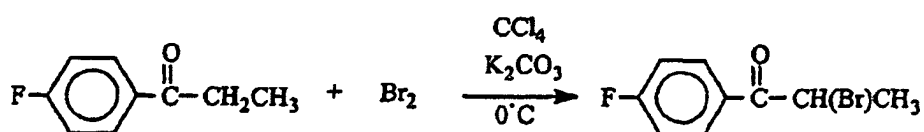
[0062] Ein Hauptvorteil der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung ist, dass sie schnelle Härtingszeiten von Tintenzusammensetzungen, Klebstoffzusammensetzungen und/oder Harzen im Vergleich zu den Härtingszeiten von Fotoinitiatoren des Standes der Technik ermöglichen. Tintenzusammensetzungen, welche die Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung enthalten, besitzen schnelle Härtingszeiten, die 5-10-mal schneller sind als die Härtingszeiten von Tintenzusammensetzungen, welche die besten bekannten Fotoinitiatoren enthalten. Die Verwendung der Fotoinitiatoren der vorliegenden Erfindung in Tintenzusammensetzungen, Klebstoffzusammensetzungen oder Harzen für Druckpressen ermöglicht Druckgeschwindigkeiten, welche ehemals für unerreichbar gehalten wurden. Zum Beispiel beträgt bei einem Druckverfahren mit Luftzutritt unter Verwendung einer Heidelberg-Druckpresse und einer kalten 50 W Excimerlampe zum fotochemischen Härten die Druckbogenausgabe vorzugsweise mehr als 6000 Bögen pro Stunde. Mehr bevorzugt beträgt die Druckbogenausgabe mehr als 8000 Bögen pro Stunde. Am meisten bevorzugt beträgt die Druckbogenausgabe mehr als 10000 Bögen pro Stunde.

[0063] Die vorliegende Erfindung wird durch die Beispiele, welche folgen, ausführlicher beschrieben. Solche Beispiele sollen jedoch nicht so aufgefasst werden, als würden sie auf irgendeine Weise den Geist oder den Umfang der vorliegenden Erfindung beschränken. In den Beispielen beziehen sich alte Teile auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

BEISPIEL 1

Verfahren zum Bilden eines 1-(p-Fluorphenyl)-2-brom-propan-1-on-Zwischenprodukts für einen Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung

[0064] Die folgende Reaktion wurde so durchgeführt, wie es nachstehend angegeben ist:



[0065] In einen Dreihals-Rundkolben wurden 10,0 g (0,07 mol) K_2CO_3 in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff mit einem Rührstab gegeben. Das Gemisch wurde auf ungefähr 0°C gekühlt. In den Kolben wurden 40,0 g (0,28 mol) 1-(p-Fluorphenyl)propan-1-on gegeben. Brom wurde über einen Zeitraum von ungefähr 30 Minuten langsam zu dem Gemisch zugegeben.

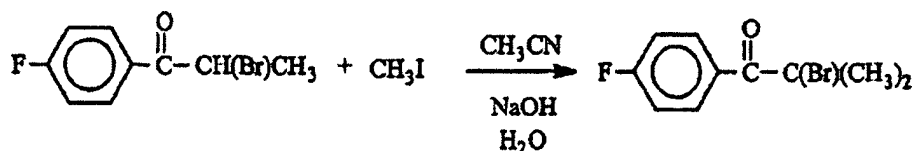
[0066] Die Temperatur des Gemisches wurde über einen Zeitraum von ungefähr 60 Minuten auf Raumtemperatur ansteigen gelassen.

[0067] Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Endprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

BEISPIEL 2

Verfahren zum Bilden eines 1-(p-Fluorphenyl)-2-brom-2-methyl-propan-1-on-Zwischenprodukts für einen Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung

[0068] Die folgende Reaktion wurde so durchgeführt, wie es nachstehend angegeben ist:

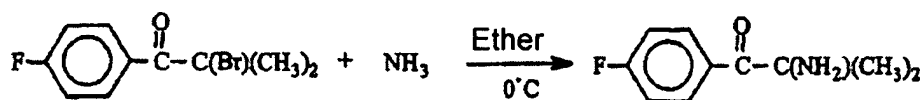


[0069] In einen Dreihals-Rundkolben wurden 200 ml Acetonitril mit einem Rührstab gegeben. In den Kolben wurden 50,0 g (0,22 mol) 1-(p-Fluorphenyl)-2-brom-propan-1-on von Beispiel 1 und 31,2 g (0,22 mol) Methyl-iodid unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde ungefähr 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde um die Hälfte vermindert und 17,6 g (0,44 mol) NaOH wurden zu dem Gemisch zugegeben. Das Gemisch wurde während eines Zeitraums von ungefähr 30 Minuten auf einen Bereich von ungefähr 50 bis 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml Wasser zu dem Gemisch zugegeben. Das Gemisch wurde dann mit Ether (2 × 70 ml) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt, wobei ein Produkt erhalten wurde, welches ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

BEISPIEL 3

Verfahren zum Bilden eines 1-(p-Fluorphenyl)-2-amino-2-methyl-propan-1-on-Zwischenprodukts für einen Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung

[0070] Die folgende Reaktion wurde so durchgeführt, wie es nachstehend angegeben ist:

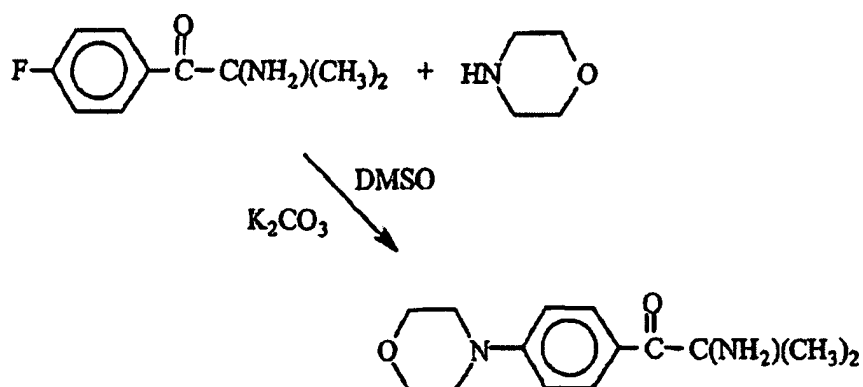


[0071] In einen Dreihals-Rundkolben wurden 200 ml Ether mit einem Rührstab gegeben. In den Kolben wurden 45,0 g (0,19 mol) 1-(p-Fluorphenyl)-2-brom-2-methyl-propan-1-on von Beispiel 2 gegeben. Das Gemisch wurde auf ungefähr 0°C gekühlt. In den Kolben wurde Ammoniakgas 2 Stunden lang eingepert, wonach Argongas eingepert wurde, um jegliches überschüssige Ammoniak wegzuspülen. Das Lösungsmittel wurde dann an dem Rotationsverdampfer entfernt. Das resultierende Produkt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

BEISPIEL 4

Verfahren zum Bilden eines morpholinohaltigen Zwischenprodukts für einen Fotoinitiator der vorliegenden Erfindung

[0072] Die folgende Reaktion wurde so durchgeführt, wie es nachstehend angegeben ist:



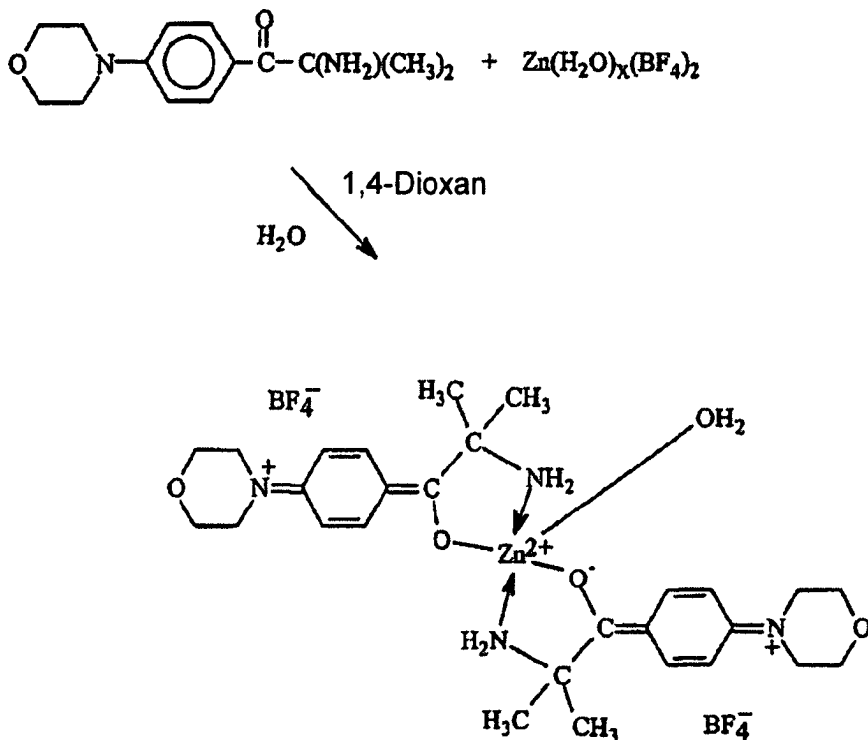
[0073] In einen 1-Liter-Dreihals-Rundkolben wurden 25,0 g (0,144 mol) 1-(p-Fluorphenyl)-2-amino-2-methyl-propan-1-on von Beispiel 3, 12,5 g (0,144 mol) Morpholin und 20,0 g (0,15 mol) K₂CO₃ in 100 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) zugegeben. Das Gemisch wurde mit Argon gespült und ungefähr 12 Stunden unter einer Argonatmosphäre zum Rückfluss (160°C) erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde mit ungefähr 200 g Eis vermischt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Schicht wurde mit 50 ml einer gesättigten Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde durch Vakuum entfernt, wobei 24,2 g Produkt (tatsächliche Ausbeute 68 %) erhalten wurde.

[0074] Es wurde festgestellt, dass das resultierende Produkt einen λ_{\max} (CH₃CN)-Wert von 314 nm aufwies, welcher das Vorhandensein der 1-(Morpholino)-2-amino-2-methylpropan-1-on-Verbindung anzeigt.

BEISPIEL 5

Verfahren zum Bilden eines Zn-Komplex-Fotoinitiators der vorliegenden Erfindung

[0075] Die folgende Reaktion wurde so durchgeführt, wie es nachstehend angegeben ist:



[0076] In einen 250 ml-Dreihals-Rundkolben wurden 2,0 g (8,3 mmol) Zinktetrafluorborat (Strem Chemical Company, Newburyport, MA), 4,1 g (16,6 mmol) des morpholinohaltigen Produkts von Beispiel 4, 30 ml Wasser und 30 ml 1,4-Dioxan gegeben. Das Gemisch wurde gerührt und zum Rückfluss erhitzt. Die Farbe des Gemisches wechselte nach ungefähr 50 Minuten von hellgelb zu mattgelb. Die HPLC zeigte an, dass die gesamten Ausgangsmaterialien in Produkt umgewandelt worden waren. Das Ausgangsmaterial hatte einen UV-Wert, λ_{\max} (CH₃CN) von 314 nm, während das Produkt einen UV-Wert, λ_{\max} (CH₃CN) von 356 nm aufwies.

[0077] Das Lösungsmittel wurde entfernt und unter einem Vakuum (0,01 mm Hg) ungefähr 16 Stunden bei Raumtemperatur abgepumpt. Die Ausbeute des Endprodukts betrug 4,1 g Produkt (68 %).

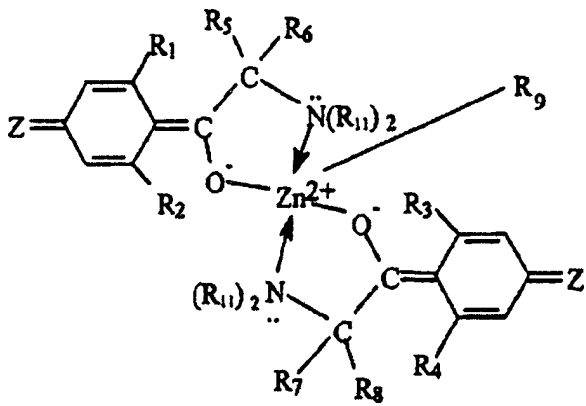
BEISPIEL 6

Testen des Zn-haltigen Fotoinitiators der vorliegenden Erfindung in einem roten flexografischen Harz

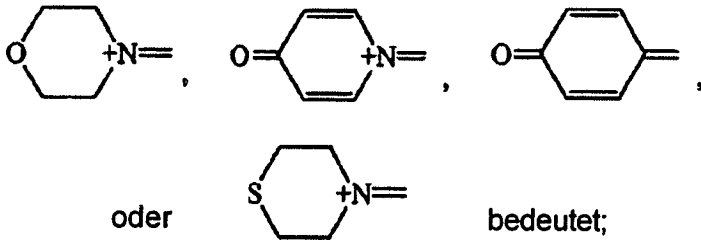
[0078] Eine Probe, die 2 Gew.-% des in Beispiel 5 hergestellten Fotoinitiators und 98 Gew.-% eines roten flexografischen Harzes enthielt, wurde durch Vermischen der Komponenten bei ungefähr 50°C in einer Aluminiumpfanne hergestellt. Ein Tropfen der Harzprobe wurde an einer weißen Tafel heruntergezogen, wobei ein Null-Ziehstab (zero-draw down bar) verwendet wurde. Der Dünnsfilm wurde einer 50 W Excimerlampe (308 nm) ausgesetzt. Das Harz härtete vollständig nach drei Blitzen (0,05 Sekunden/Blitz).

Patentansprüche

1. Fotoinitiator mit der allgemeinen Formel:

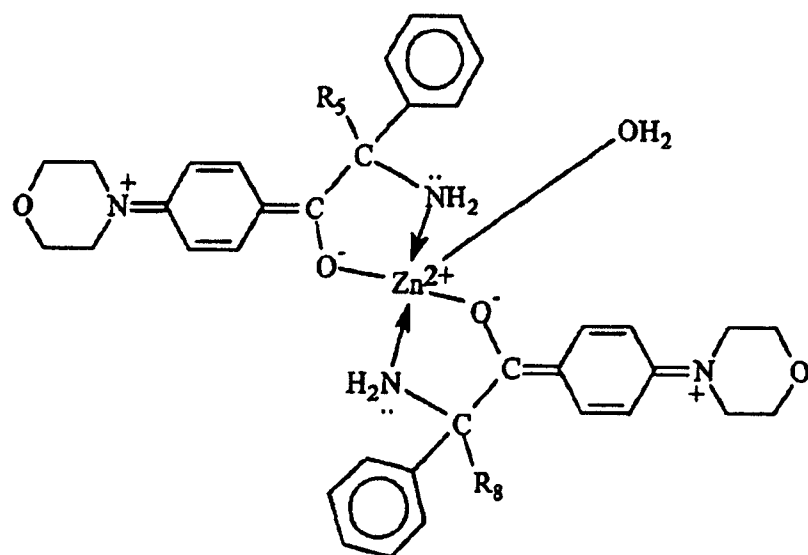
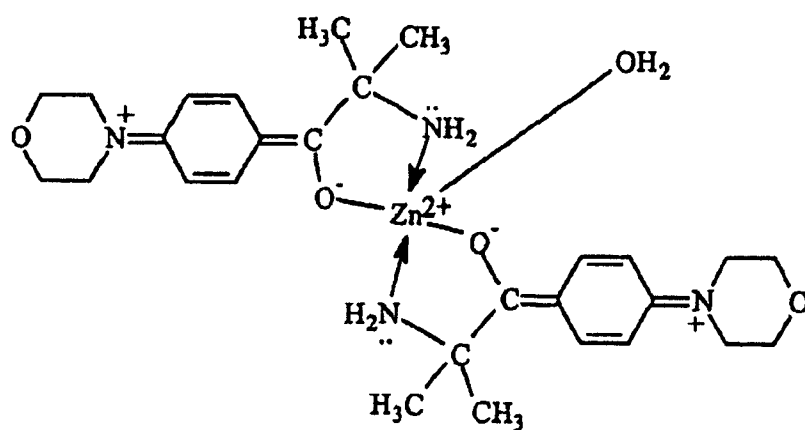
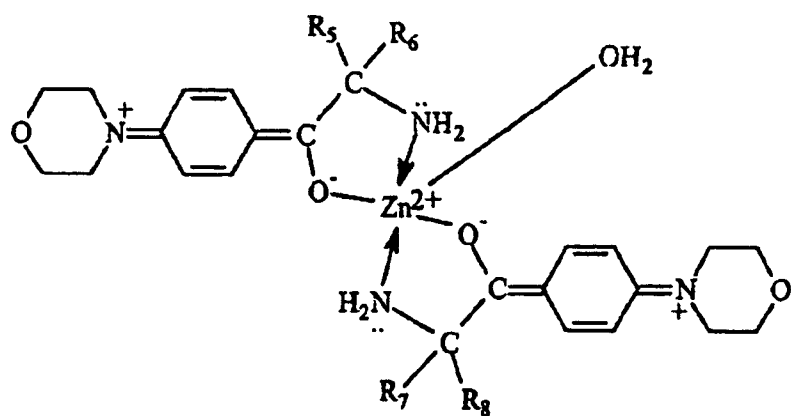


wobei Z jeweils unabhängig voneinander

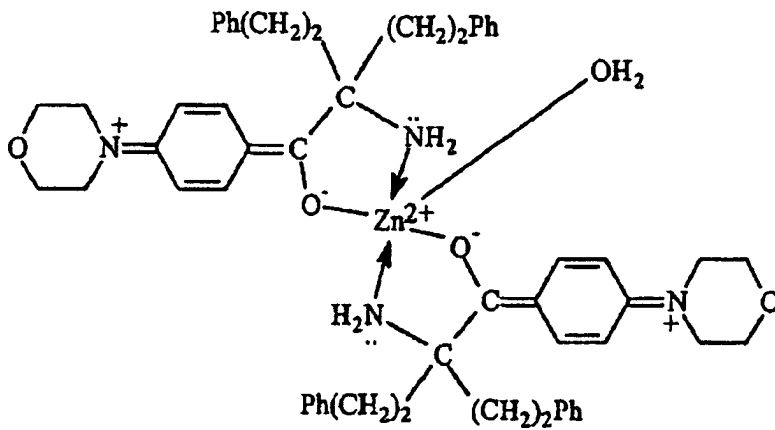


wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe bedeuten; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen bedeuten; wobei R_9 $(R_{10})_2O$ oder $(R_{10})_3N$ bedeutet; wobei R_{10} H oder eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen bedeutet; und wobei R_{11} H, eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeutet.

2. Fotoinitiator nach Anspruch 1, wobei der Fotoinitiator umfasst:



oder

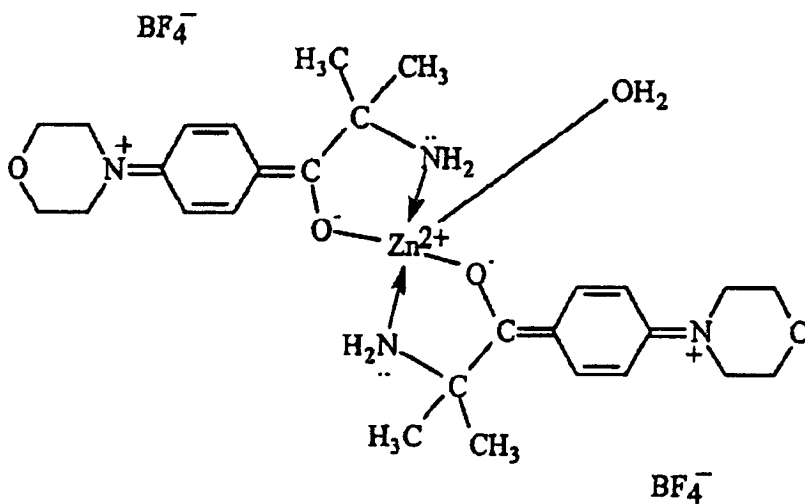


3. Fotoinitiator nach Anspruch 1, wobei der Fotoinitiator mit einem oder mehreren Gegenionen assoziiert ist.

4. Fotoinitiator nach Anspruch 1, wobei das eine oder die mehreren Gegenionen Tetraphenylborat, Tetrachlorborat, Tetrafluorborat, Hexafluorosphat, Perchlorat oder eine Kombination davon umfassen.

5. Fotoinitiator nach Anspruch 4, wobei das eine oder die mehreren Gegenionen Tetraphenylborat oder Tetrafluorborat umfassen.

6. Fotoinitiator nach Anspruch 3, wobei der Fotoinitiator und das eine oder die mehreren Gegenionen



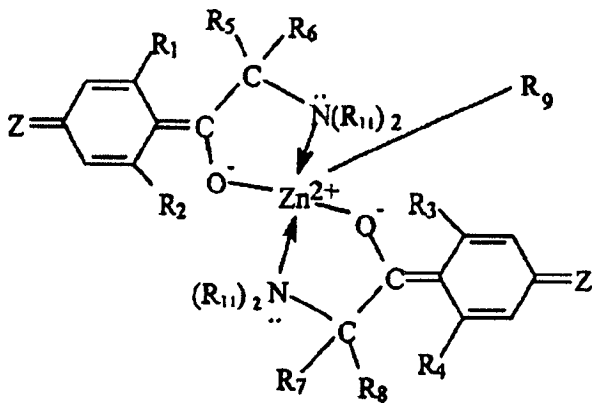
umfassen.

7. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies, umfassend: Bestrahlen des Fotoinitiators nach Anspruch 1 mit Strahlung.

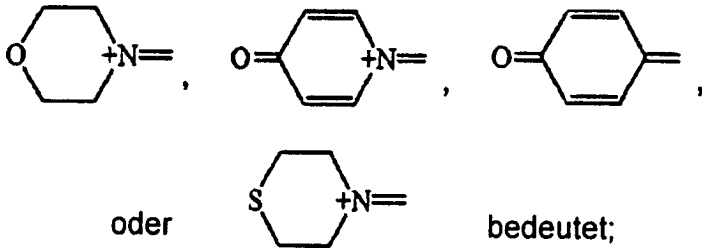
8. Verfahren zum Polymerisieren eines polymerisierbaren Materials, umfassend. Bestrahlen einer Mischung aus einem polymerisierbaren Material und dem Fotoinitiator nach Anspruch 1.

9. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies, umfassend: Bestrahlen eines Fotoinitiators mit Strahlung, wobei wenigstens ein kationisches freies Radikal und wenigstens eine Stickstoffradikalspezies erzeugt werden.

10. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies nach Anspruch 9, wobei der Fotoinitiator die allgemeine Formel aufweist:

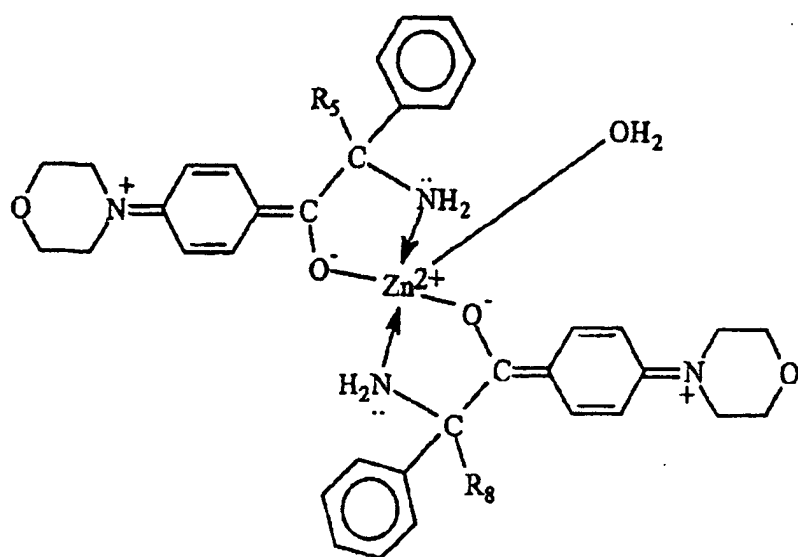
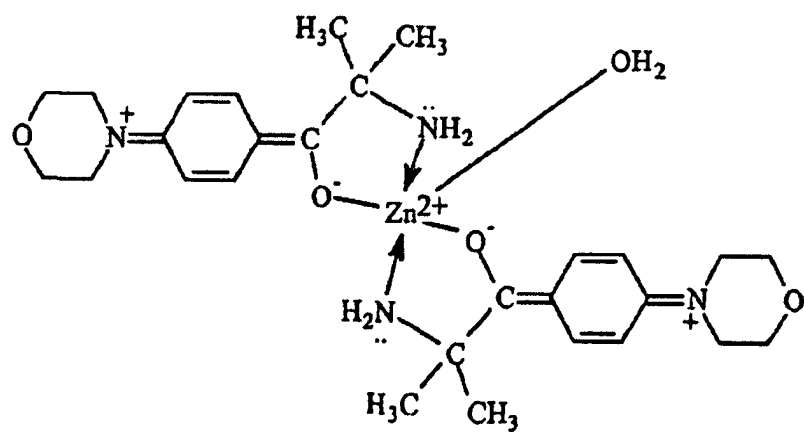
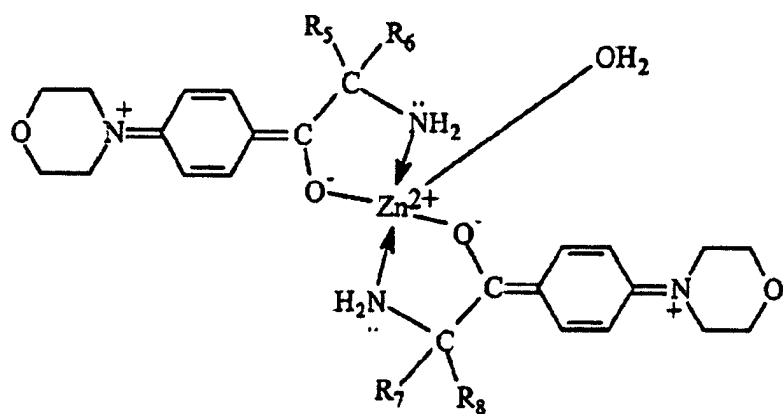


wobei Z jeweils unabhängig voneinander

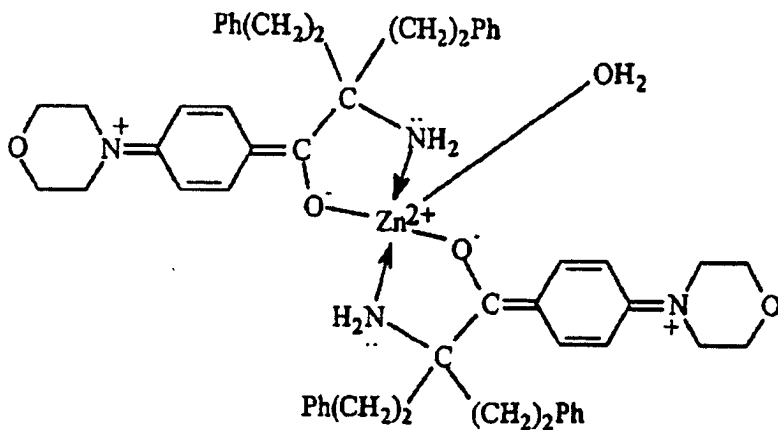


wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe bedeuten; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen bedeuten; wobei R_9 $(R_{10})_2O$ oder $(R_{10})_3N$ bedeutet; wobei R_{10} H oder eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen bedeutet; und wobei R_{11} H, eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeutet.

11. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies nach Anspruch 10, wobei der Fotoinitiator umfasst:



oder

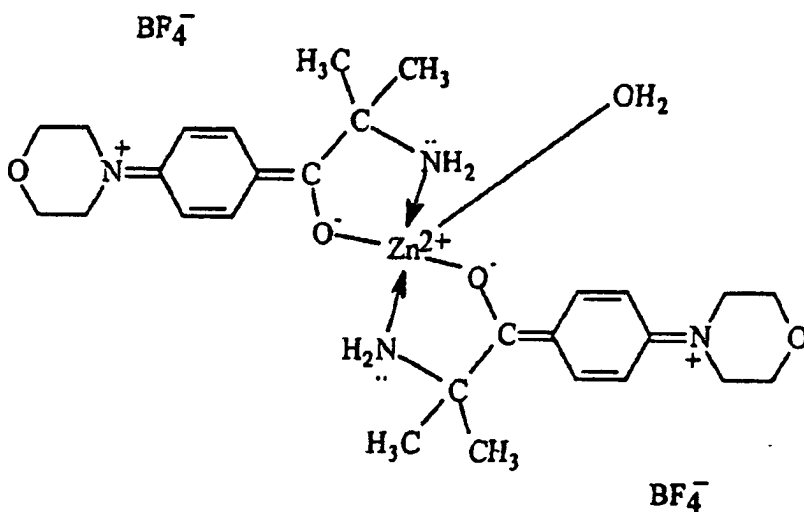


12. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies nach Anspruch 10, wobei der Fotoinitiator mit einem oder mehreren Gegenionen assoziiert ist.

13. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies nach Anspruch 12, wobei das eine oder die mehreren Gegenionen Tetraphenylborat, Tetrachlorborat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Perchlorat oder eine Kombination davon umfassen.

14. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies nach Anspruch 13, wobei das eine oder die mehreren Gegenionen Tetraphenylborat oder Tetrafluorborat umfassen.

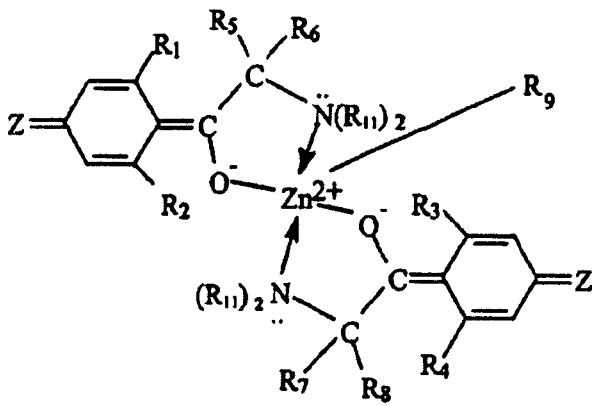
15. Verfahren zum Erzeugen einer reaktiven Spezies nach Anspruch 12, wobei der Fotoinitiator und das eine oder die mehreren Gegenionen



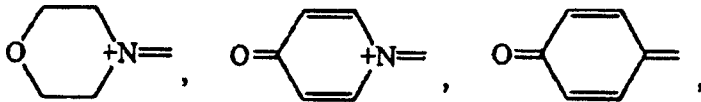
umfassen.

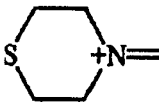
16. Fotoreaktive Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen Fotoinitiator und wenigstens ein Gegenion, wobei die Zusammensetzung imstande ist, wenigstens ein kationisches freies Radikal und wenigstens eine Stickstoffradikalspezies zu erzeugen.

17. Fotoreaktive Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei der Fotoinitiator die allgemeine Formel aufweist:



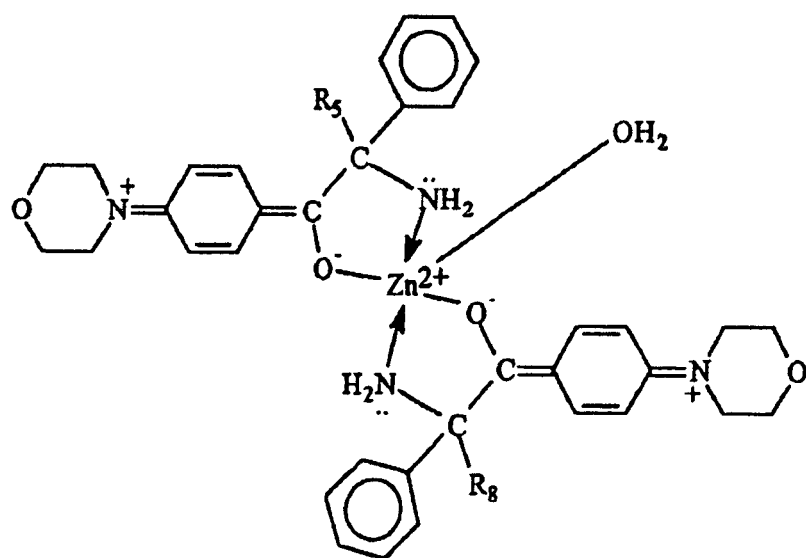
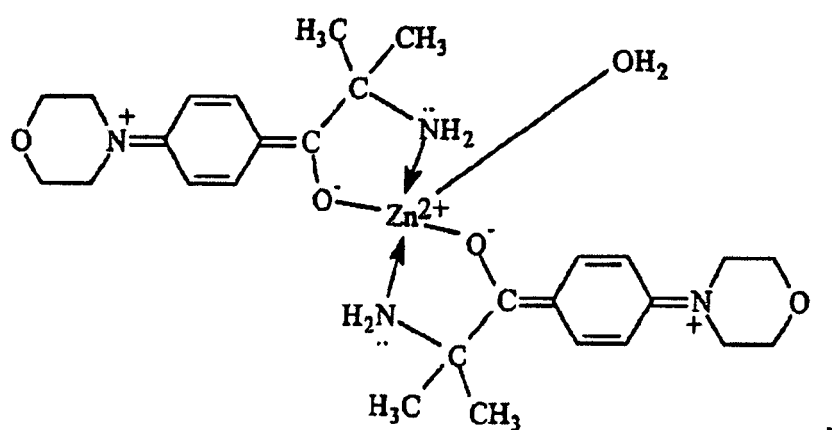
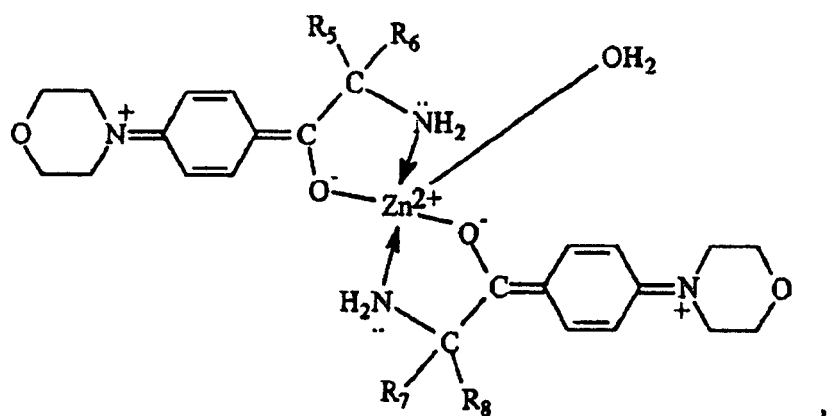
wobei Z jeweils unabhängig voneinander



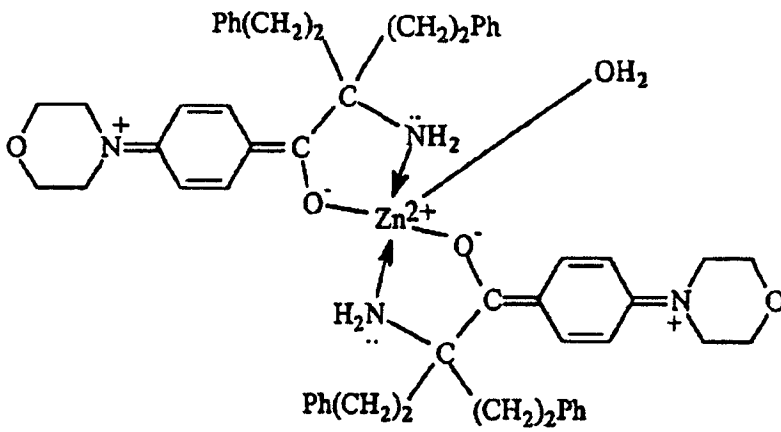
oder  bedeutet;

wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe bedeuten; R_5 , R_6 , R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen bedeuten; wobei R_9 $(R_{10})_2O$ oder $(R_{10})_3N$ bedeutet; wobei R_{10} H oder eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen bedeutet; und wobei R_{11} H, eine Alkylgruppe mit ein bis acht Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeutet.

18. Fotoreaktive Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei der Fotoinitiator umfasst:

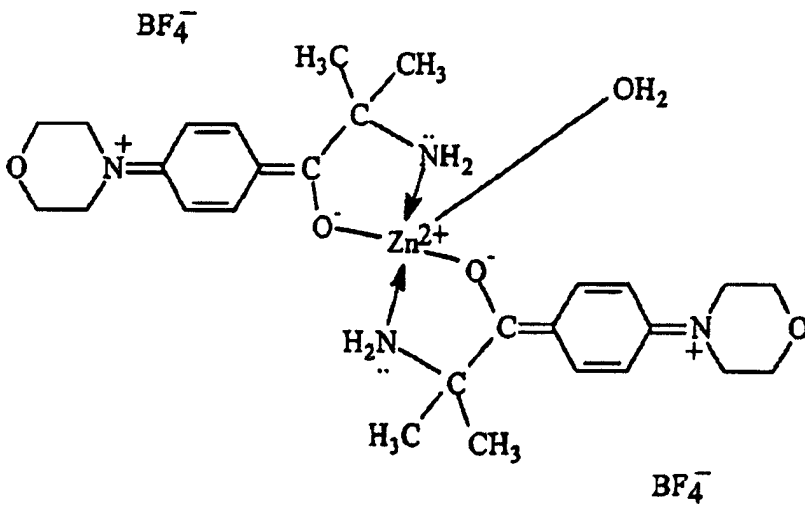


oder



19. Fotoreaktive Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei das wenigstens eine Gegenion Tetraphenylborat, Tetrachlorborat, Tetrafluorborat, Hexafluorphosphat, Perchlorat oder eine Kombination davon umfasst.

20. Fotoreaktive Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei die Zusammensetzung



umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen