

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 362/97

(51) Int.Cl.⁶ : C07F 9/53
C08F 2/50, C08K 5/5397, C08J 3/28,
G03F 7/029, C09D 4/00, A61K 6/02

(22) Anmeldetag: 3. 3.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1998

(45) Ausgabetag: 25. 2.1999

(30) Priorität:

4. 3.1996 CH 558/96 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4231579A1 EP 262629A2 EP 189095A2 EP 615980A
EP 446175A

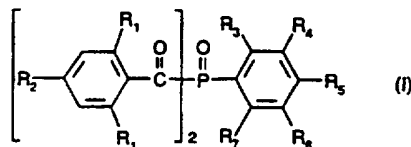
(73) Patentinhaber:

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

(54) ALKYLPHENYLBISACYLPHOSPHINOXIDE UND PHOTOINITIATORMISCHUNGEN

(57) Verbindungen der Formel I

worin R₁ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ ungleich Wasserstoff ist und mit der Massgabe, dass, wenn R₁ und R₂ Methyl bedeuten, R₃ und R₆ nicht Methyl sind, sowie Mischungen solcher Verbindungen mit α -Hydroxyketonen, Benzophenonen und α -Aminoketonen, sind geeignet als Photoinitiatoren.

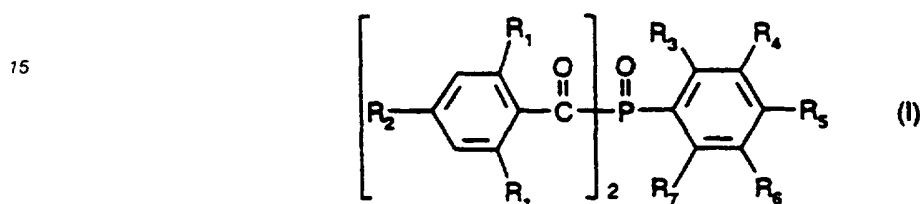


Die Erfindung betrifft Alkylphenylbisacylphosphinoxide sowie spezielle Mischungen von Bisacylphosphinoxid-Verbindungen mit weiteren Photoinitiatoren.

Bisacylphosphinoxidverbindungen sind als Photoinitiatoren beispielsweise aus der EP 184095 A bekannt. Alkyl-bisacylphosphinoxide, sowie Mischungen dieser Verbindungen mit α -Hydroxyketonen oder Benzophenonverbindungen sind in der GB 2259704 A offenbart. In der EP 446175 A sind Mischungen aus drei Komponenten, namentlich Mono- oder Bisacylphosphinoxid, α -Hydroxyketon und Benzophenon beschrieben.

In der Technik besteht ein Bedarf an wirksamen Photoinitiatoren und Photoinitiatormischungen, welche fähig sind photopolymerisierbare Zusammensetzungen effektiv ohne extreme Vergilbungserscheinungen zu härten.

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel I

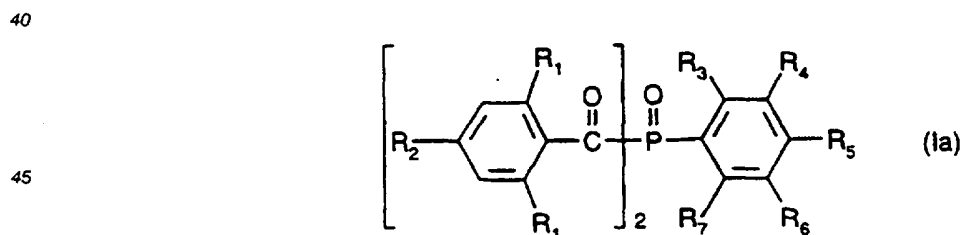


worin

R_1 C₁-C₄-Alkyl bedeutet,
 R_2 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und
 R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R_3, R_4, R_5, R_6 oder R_7 ungleich Wasserstoff ist und mit der Massgabe, dass, wenn R_1 und R_2 Methyl bedeuten, R_3 und R_6 nicht Methyl sind, sich als sehr gute Photoinitiatoren eignen.

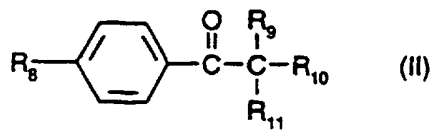
Ausserdem wurde gefunden, dass die Photoinitiatoren der Formel Ia in Kombination mit Verbindungen der Formel II, III oder/und IV Initiatorgemische (Blends) mit guten Härteigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Oberflächen- und Durchhärtung von polymerisierbaren Zusammensetzungen aufweisen. Die gehärteten Zusammensetzungen zeigen auch sehr vorteilhafte Eigenschaften im Zusammenhang mit der Vergilbung.

Gegenstand dieser Anmeldung ist daher eine Photoinitiatormischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (Ia)



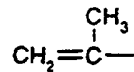
worin

R_1 C₁-C₄-Alkyl bedeutet;
 R_2 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und
 R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen;
 und mindestens eine Verbindung der Formel (II)

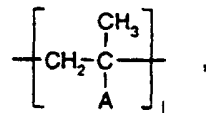


worin

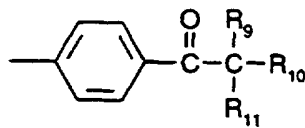
10 R_8 Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₁₂, eine Gruppe



oder eine Gruppe



25 worin 1 eine Zahl von 2 bis 10 bedeutet und A ein Rest



ist;

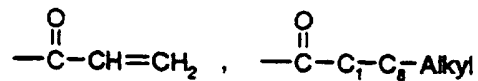
35 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy, OSiR₁₃R₁₄R_{14a} oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 20 steht, bedeuten oder

R_9 und R_{10} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

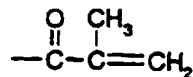
R_{11} Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt;

wobei R_9 , R_{10} und R_{11} nicht alle gleichzeitig für C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl stehen;

40 R_{12} Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl,

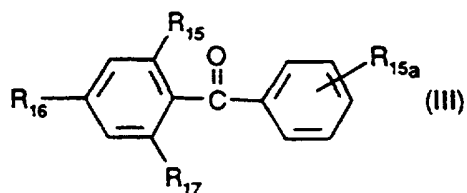


oder



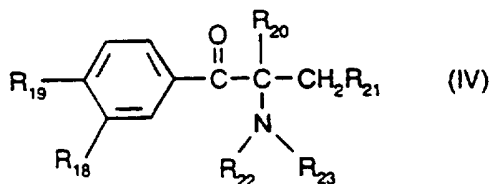
bedeutet und

55 R_{13} , R_{14a} und R_{14} unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (III)



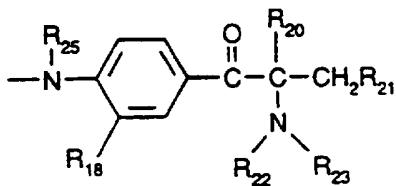
10 worin

R_{15} , R_{15a} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, -COOH, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, oder eine Gruppe $-OCH_2CH_2OR_{12}$ oder $-SCH_2CH_2OR_{12}$ bedeuten, worin R_{12} wie in Formel II definiert ist; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel (IV)



25 worin

R_{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen oder eine Gruppe $N(R_{22})_2$ steht; R_{19} eine der für R_{18} gegebenen Bedeutungen hat oder die Gruppe



35 (IVa) darstellt, wobei in diesem Falle der Rest R_{18} aus der Formel IV und der Rest R_{19} dieser Gruppe (IVa) zusammen für eine direkte Bindung stehen und die anderen Reste wie unten definiert sind;

R_{20} C_1 - C_8 -Alkyl bedeutet;

40 R_{21} Wasserstoff, $-CH=CHR_{24}$, unsubstituiertes oder ein- bis dreimal mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl ist;

oder R_{20} und R_{21} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder

45 R_{22} und R_{23} zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, welcher durch -O-, -NH- oder -N(CH₃)- unterbrochen sein kann,

R_{24} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet; und

R_{25} Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist.

50 C_1 - C_{20} -Alkyl kann linear oder verzweigt sein und bedeutet beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl oder Icosyl. Bevorzugt sind C_1 - C_{18} - z.B. C_1 - C_{12} - oder C_1 - C_8 -, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl. C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl können die gleichen Bedeutungen haben wie oben angegeben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

55 Durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl ist beispielsweise 1-5, z.B. 1-3 oder 1 oder 2 mal durch -O- unterbrochen. Es ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie $-O(CH_2)_2OH$, $-O(CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, mit $y = 1-5$, $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$.

Der Rest $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl steht für 1 bis 20 aufeinanderfolgende Ethylenoxid-Einheiten, deren Kette mit einem $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl beendet ist. Bevorzugt ist q 1 bis 10, z.B. 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6. Die Ethylenoxid-Einheiten-Kette ist mit einem $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, z.B. $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, insbesondere mit einem $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, terminiert. $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl kann dabei die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome haben.

$\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenyl kann linear oder verzweigt sein und es können mehr als eine ungesättigte Bindung im Molekül vorhanden sein. Beispiele sind Vinyl, Allyl, Methylvinyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Dodecenyl.

$\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy kann linear oder verzweigt sein und bedeutet beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt sind z.B. $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_8$, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy. $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy und $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy können die gleichen Bedeutungen haben wie oben angegeben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

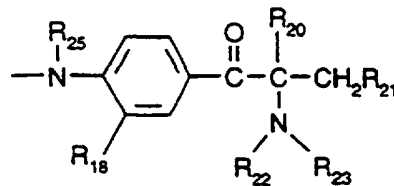
$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio kann linear oder verzweigt sein und ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio oder tert.-Butylthio, insbesondere Methylthio.

Durch Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl bedeutet z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

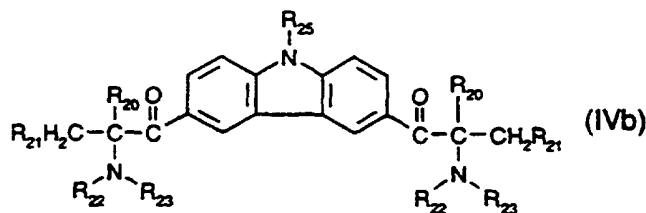
Substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert. Die Substitution erfolgt z.B. in 2-, 3-, 4-, 5-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Stellung des Phenylrings. $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl- und $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituenten können die oben angegebenen Bedeutungen haben. Beispiele für substituiertes Phenyl sind Toly, Xylyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-Dimethoxyphenyl, Ethylphenyl, 4-Alkoxy-2-methylphenyl.

Halogen steht beispielsweise für Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Chlor.

Wenn R_{19} die Gruppe (IVa)

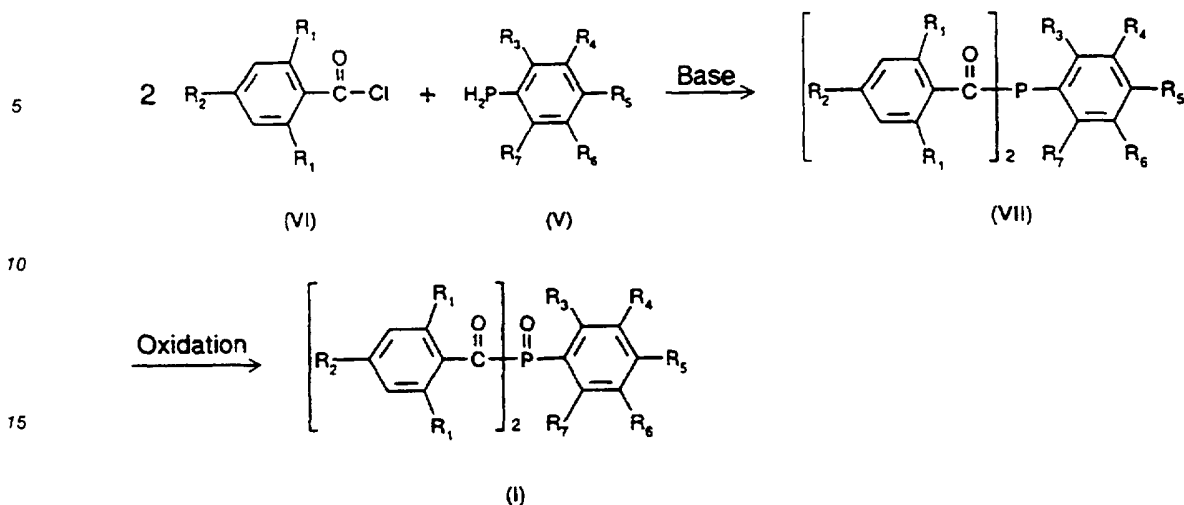


darstellt, wobei der Rest R_{18} aus der Formel IV und der Rest R_{18} dieser Gruppe zusammen für eine direkte Bindung stehen, so werden dadurch Strukturen der Formel IVb erhalten



Wenn R_{22} und R_{23} zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Ring bilden, der ausserdem durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$ oder $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ unterbrochen sein kann, so handelt es sich bei dem gebildeten Ring z.B. um einen Morpholino-, Piperidino- oder Methylpiperidinoring.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I (und Ia) können z.B. hergestellt werden durch doppelte Acylierung eines primären Phosphins (V) mit mindestens 2 Äquivalenten eines Säurechlorids (VI) in Gegenwart von mindestens zwei Äquivalenten einer Base und anschliessende Oxidation des erhaltenen Diacylphosphins (VII) nach dem Schema:



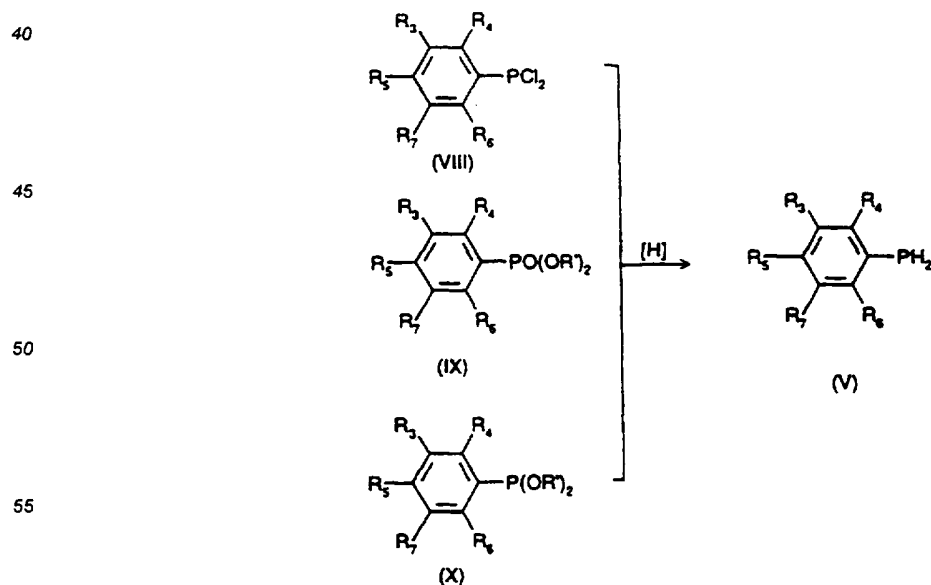
20 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ haben die in Anspruch 8 angegebenen Bedeutungen.

Als Base eignen sich z.B. tertiäre Amine, Pyridin, Alkalimetalle, Lithiumdiisopropylamid, Butyllithium, Erdalkalimetallcarbonate, Alkalialkoholate oder Alkalihydride. Die erste Reaktionsstufe geschieht vorzugsweise in Lösung. Als Lösemittel sind vor allem Kohlenwasserstoffe geeignet, wie z.B. Alkane und Alkangemische, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol. Die Reaktion wird je nach Lösemittel und verwendeten Edukten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Bei der Verwendung von Basen, wie Lithiumdiisopropylamid oder Butyllithium, ist es z.B. zweckmässig bei -40-0 °C zu arbeiten. Die Reaktionen mit tert-Aminen, Alkalimetallen oder Alkalihydriden als Basen werden z.B. zweckmässig bei 10-120 °C, vorzugsweise 20-80 °C, ausgeführt. Nach Abtrennen des gebildeten Basenchlorides kann das Phosphin (VII) durch Eindampfen isoliert werden. Das rohe Reaktionsprodukt kann ohne Reinigung weitergeführt oder aber z.B. durch Kristallisation gereinigt werden. Die zweite Reaktionsstufe kann jedoch auch ohne Isolierung von (VII) mit der Lösung des Rohproduktes durchgeführt werden.

Als Oxidationsmittel für die zweite Stufe zur Herstellung der Oxide eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure, Luft oder reiner Sauerstoff.

Die Reaktionsprodukte können nach allgemein üblichen Methoden, wie z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

Die Phosphine der Formel (V) sind beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden Dichloride (VIII), Phosphonsäureester (IX) oder Phosphonigsäureester (X) herzustellen:

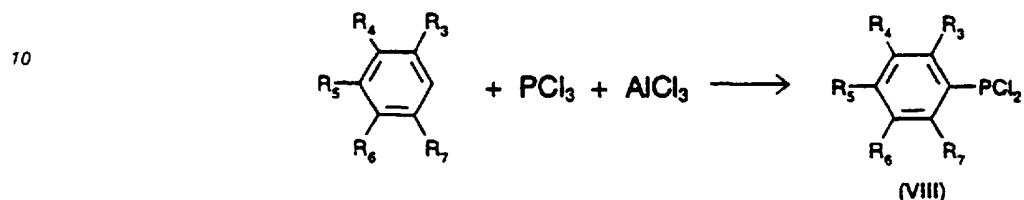


R' ist z.B. Methyl oder Ethyl.

Üblicherweise werden Reduktionen durchgeführt mit LiAlH₄; SiHCl₃; Ph₂SiH₂; a) LiH b) H₂O; a) Li/Tetrahydrofuran b) H₂O oder a) Na/Toluol b) H₂O.

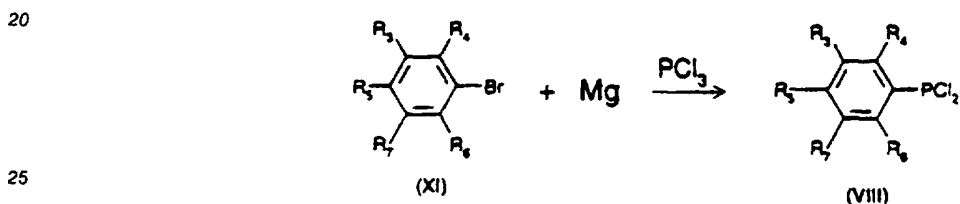
Die Hydrierung mit LiAlH₄ ist z.B. auch Helv. Chim. Acta 1966, Nr.96, Seite 842 zu entnehmen.

- 5 Die Dichlorphosphinverbindungen der Formel VIII können beispielsweise durch die Umsetzung eines entsprechenden Aromaten mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid erhalten werden.



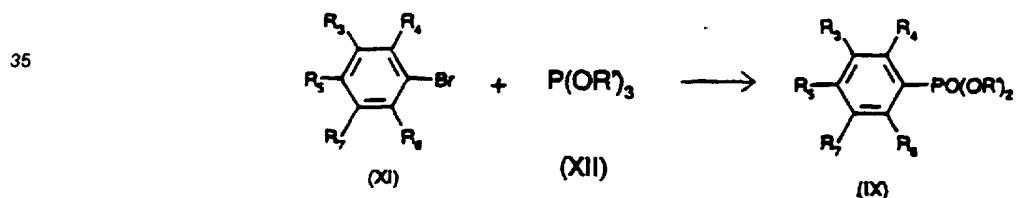
15

Die Dichloride (VIII) können z.B. auch durch Grignard-Reaktion der entsprechenden bromierten Aromaten (XI) mit PCl₃ erhalten werden (vgl. z.B. Helv.Chim. Acta 1952, Nr 35, Seite 1412):

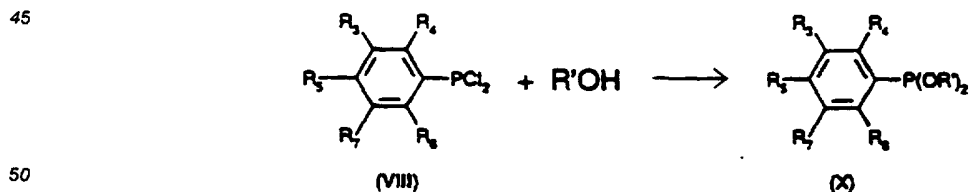


R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ sind wie in Anspruch 8 definiert.

- 30 Die Diester der Formel (IX) können beispielsweise durch die Umsetzung der bromierten Aromaten (XI) mit einem Trisphosphorigsäureester (XII) hergestellt werden. Derartige Reaktionen sind beispielsweise in DE 1810431 C beschrieben.



Die Phosphonigsäureester (X) können z.B. durch Umsetzung eines Phosphordichlorids (VIII) mit einem Alkohol erhalten werden:



- 55 Die bromierten Aromaten (XI) werden durch im Stand der Technik bekannte Bromierungsreaktionen, wie beispielsweise durch Umsetzung von alkoxylierten Aromaten mit N-Bromsuccinimid oder Brom/Essigsäure erhalten.

Die Herstellung der Säurechloride der Formel (VI) erfolgt nach allgemein bekannten Methoden aus dem Stand der Technik.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln II und III ist allgemein bekannt und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel II ist beispielsweise in der EP 161 463 A beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel III ist z.B. der EP 209 831 A zu entnehmen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel IV ist beispielsweise der EP 3002 A oder der EP 284 561 A zu entnehmen. Einige Verbindungen der Formel IV sind ausserdem im Handel erhältlich.

Erfindungsgemässe Verbindungen sind z.B.:

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.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen erfolgt z.B. durch Vermischen, Vermahlen, Aufschmelzen oder Lösen der einzelnen Komponenten, wobei z.B. flüssige Komponenten als Lösungsmittel für die jeweiligen Kombinationspartner dienen können. Es ist jedoch auch möglich die Komponenten in einem inerten Lösungsmittel zusammenzugeben.

Die Photoinitiatormischungen enthalten beispielsweise 2-90%, z.B. 5-50%, 5-40% insbesondere 5-25%, Verbindungen der Formel Ia und 98-50%, z.B. 95-60%, insbesondere 95-75%, Verbindungen der Formel II, III oder/und IV. Weitere interessante Mischungen sind solche, worin der Anteil an Verbindungen der Formel Ia im Gemisch mit Verbindungen der Formeln II oder/und III oder/und IV 30 bis 70% beträgt.

Bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formeln II und III sind 1-Benzoylcyclohexanol, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

Beispiele für erfindungsgemässe Photoinitiatormischungen (Blends) sind

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-4-tert.-butyl-2,6-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

5% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,6-Dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoylcyclohexanol;

5% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on;

25% Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid und 75% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan.

5 Besonders interessant sind Photoinitiatorgemische, die durch Lösen von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid in einer flüssigen Hydroxyketonverbindung erhalten werden. Bevorzugt werden mehr als 2, insbesondere 3, Komponenten in der Mischung verwendet. Zweckmässig werden die Gemische aus drei Komponenten durch Mischen der jeweiligen Bestandteile und leichtes Erwärmen, z.B. auf 50-60 °C, hergestellt.

10 Gegenstand der Erfindung sind auch Photoinitiatormischungen enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia und zwei Verbindungen der Formel II.

Bevorzugt sind z.B. 3-Komponenten-Mischungen aus 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, 70% 1-Benzoylcyclohexanol und

15 5% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan; oder 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, 60% 1-Benzoylcyclohexanol und

15% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan; oder

25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid,

20 50% 1-Benzoylcyclohexanol und

25% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Allyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Chlor bedeuten.

25 Weitere interessante Verbindungen der Formel I und Ia sind solche, worin R₃, R₄ und R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, oder Phenyl bedeuten.

Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I und Ia, worin R₆ und R₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I und Ia bevorzugt, worin R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

30 Ausserdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I und Ia, worin R₁ Methyl bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und Ia, worin R₁ und R₂ gleich sind.

Interessant sind auch Verbindungen der Formel I und Ia, worin R₁ und R₂ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten.

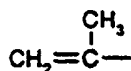
35 Bevorzugt werden Verbindungen der Formel Ia in den erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen verwendet, worin R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Wasserstoff sind.

Weitere bevorzugt verwendete Verbindungen der Formel Ia sind solche, worin R₃ und R₆ Methyl bedeuten.

Interessante Photoinitiatormischungen sind auch solche, worin in den Verbindungen der Formel Ia R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Wasserstoff sind.

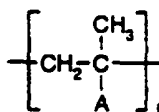
40 Weitere bevorzugte Photoinitiatormischungen sind die, enthaltend Verbindungen der Formel Ia und Verbindungen der Formel II, worin R₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂OR₁₂, eine Gruppe

45



oder eine Gruppe

50



55

bedeutet; R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, oder -O-(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₈-Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 10 steht, bedeuten oder R₉ und R₁₀ zusammen

mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden; R_{11} Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-O(CH_2CH_2O)_q$ - C_1 - C_8 -Alkyl darstellt; oder/und Verbindungen der Formel III, oder/und Verbindungen der Formel IV, worin R_{18} Wasserstoff oder Methoxy ist; R_{19} Methoxy, Methylthio, Morpholino oder eine Gruppe der Formel IVa darstellt; R_{20} Methyl oder Ethyl bedeutet; R_{22} und R_{23} gleich sind und Methyl sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Ring bilden, welcher durch -O- unterbrochen sein kann; und R_{25} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl darstellt.

Ebenfalls interessant ist eine Photoinitiatormischung, enthaltend Verbindungen der Formel II, worin R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-OCH_2CH_2OR_{12}$ bedeutet; R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Methyl, Methoxy sind oder R_9 und R_{10} zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden; und R_{11} für Hydroxy oder Methoxy steht.

Andere bevorzugte Photoinitiatormischungen sind solche, worin die Verbindung der Formel III 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 oder 4(2-Hydroxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton ist. Bevorzugt sind auch Photoinitiatormischungen, worin die Verbindung der Formel II 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1-Benzoylcyclohexanol, 4[(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethan oder 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ist.

Weiterhin bevorzugt sind Photoinitiatormischungen, worin die Verbindung der Formel IV 1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol ist.

Interessant sind ausserdem Photoinitiatormischungen, worin die Verbindung der Formel Ia Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid, Bis[2,6-dimethyl-4(2-methylpropyl)benzoyl]-phenyl-phosphinoxid, Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid ist.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen enthalten als Verbindung der Formel Ia vorzugsweise Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid.

Bevorzugt sind Mischungen ohne Benzophenon.

Bevorzugt sind Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel II.

Interessant sind auch Photoinitiatormischungen enthaltend als Verbindung der Formel Ia 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 oder/und Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,3,5,6-tetramethylphenylphosphinoxid.

Insbesondere bevorzugt ist eine Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoylcyclohexanol. Ebenfalls bevorzugt ist eine Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid und 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan.

Interessant sind auch Photoinitiatormischungen enthaltend mehrere Verbindungen der Formel Ia, oder Mischungen von Verbindungen der Formel Ia mit anderen Bisacylphosphinoxiden oder/und Monacylphosphinoxiden und Verbindungen der Formeln II oder/und III, wie beispielsweise eine Kombination von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(1,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid, 1-Benzoyl-cyclohexanol oder z.B. von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(1,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan oder z.B. von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan und/oder 1-Benzoyl-cyclohexanol, von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan und/oder 1-Benzoyl-cyclohexanol oder von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan und/oder 1-Benzoyl-cyclohexanol.

Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I und die Mischungen (Blends) aus Verbindungen der Formel Ia mit Verbindungen der Formel II oder/und III oder/und IV als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden. Diese Verwendung kann auch in Kombination mit anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder eine wie oben beschriebene Photoinitiatormischung, wobei die Zusammensetzung neben der Komponente (b) noch weitere Additive enthalten kann.

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

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

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

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

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

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

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

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

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, Dipentaerythrit-tetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritocta-acrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythritrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetra-methacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 5 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis-10 (methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen 15 ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acryl-nitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere 20 mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt 25 werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt 30 je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2000000, bevorzugt 10000-1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copoly- 35 mere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly- 40 (hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren 45 Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthal- 50 ten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfermaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie 55 z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente

Obeflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenylbenzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch

5 gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)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-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2, 2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperzinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodesyl-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.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-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-di-

methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenydialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isocetyl-oxy-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-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Erfindungsgegenstand sind daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I oder eine wie oben beschriebene Photoinitiatormischung, sowie einen UV-Absorber aus der Klasse der Hydroxyphenyl-s-triazine und/oder Hydroxyphenylbenztrazole und/oder sterisch gehinderten Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-Piperidinen.

Bevorzugt ist eine Zusammensetzung enthaltend eine Photoinitiatormischung aus Verbindungen der Formeln Ia, insbesondere Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, und Verbindungen der Formel II, insbesondere 1-Benzoylcyclohexanol und 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, sowie eine Mischung aus 85% 4,6-Di(2,4-dimethylphenyl)-2-[2-hydroxy-4-(Mischung aus dodecyl-oxy und tridecyl-oxy)(2-hydroxy)propyl-3-oxyphenyl]-1,3,5-triazin und 15% 1-Methoxy-2-propanol als UV-Absorber.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Wenn erfindungsgemässe Mischungen, welche Verbindungen der Formel III enthalten, eingesetzt werden, ist eine Verbesserung der Reaktivität durch den Zusatz von Aminen zu erreichen. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-Dialkylaniline, wie sie in der EP 339 841 A beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438 123 A und GB 2 180 358 A beschrieben.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydro-peroxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245 639 A beschrieben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridin-farbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethyl-erbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445 624 A beschrieben.

Weitere übliche Zusätze sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Veriauffhmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US 5,013,768 A beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z.B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiierebare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres

Molekulargewicht von z.B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

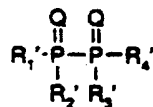
Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxygruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acryleste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP 12 339 A beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP 33 896 A beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP 41 125 A beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE 29 36 039 A zu entnehmen.

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

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator oder die Photoinitiatorsmischung (b) zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z.B. Benzoylperoxid, aromatische Sulfonium- oder Iodonium-Salze oder Cyclopenildienylaren-eisen(II)-Komplexsalze verwendet.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, neben den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Photoinitiatorgemischen weitere Initiatoren zu verwenden. Zum Beispiel können Phosphine oder Phosphoniumsalze oder beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel



(beschrieben in US 5,436,280 A oder JP Hei 6 263809 A) worin Q für S oder O steht und R_1' , R_2' , R_3' und R_4' z.B. Alkyl, Alkenyl oder Aryl bedeuten, und Phosphite als Zusätze verwendet werden.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärter Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photogrammische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrigalkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists und als Lötstoppsmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US 4,575,330 A beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Photoinitiatorsmischungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet. Da Prepolymere ist hierbei in

erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 23 08 830 A beschrieben sind.

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen können auch z.B. in Lacken, die in organischen Lösemitteln und/oder Wasser oder lösemittelfrei vorliegen verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z.B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z.B. Methacrylamidoglycolatmethylester) und einem erfindungsgemässen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem erfindungsgemässen Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z.B. in der DE 42 28 514 A und der EP 636 669 A beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten. So kann z.B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z.B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht, z.B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, dass die Fliesszeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z.B. Holz oder Kunststoffe. Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemässen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.-8. aufgeführt.

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

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

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

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 0,1 µm bis mehr als 10 µm.

Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwellungsfrei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Aetzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 μm bis 10 μm , für gedruckte Schaltungen 0,4 μm bis ca. 2 μm .

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

Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

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

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists, wie es z.B. in der DE 40 13 358 A beschrieben wird, verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmässigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet.

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt

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

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

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

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 A beschrieben sind,

einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtingsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z.B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z.B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z.B. von P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z.B. Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z.B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Giessharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z.B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z.B. vom Typ TL 40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständige Aushärtung.

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

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel vom UV-Gebiet (ca. 200 nm) bis ca. 600 nm und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemässen zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.

Die bildmässige Belichtung kann dabei durch eine Maske, aber auch mit Hilfe eines geseuerten Lasers (ohne Maske) erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

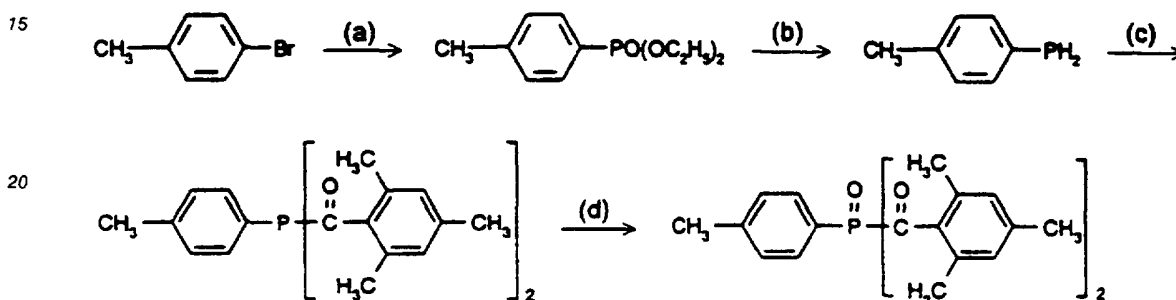
Die Verbindungen der Formel I und Ia sind lichtempfindliche in der Regel gelbe Feststoffe, die z.B. in Estern, Aromaten, Alkoholen und Chlorkohlenwasserstoffen löslich sind.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatormischungen (Blends) weisen eine gute Löslichkeit im zu härtenden Substrat auf. Dabei ist die Löslichkeit der Blends im zu härtenden Substrat in der Regel besser als die Löslichkeit der einzelnen Komponente. Im Blend wirkt eine Komponente als Löslichkeitsvermittler für die andere.

- 5 Bei der Härtung mit den erfindungsgemässen Blends ist ein optimales Verhältnis zwischen der Härtung der Oberfläche des Substrats und dessen Durchhärtung zu erzielen. Die Photoinitiatormischungen sind reaktiv und es lassen sich bei der Härtung niedrige Vergilbungswerte erreichen

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts
10 anderes angegeben ist.

Beispiel 1: Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenyl-phosphinoxid



(a) 4-Methylphenyldiethylphosphonat

- 30 In einem Hickmannapparat werden 51.3 g 4-Bromtoluol mit 3.9 g Nickel-(II)-chlorid auf 160 °C erhitzt. Während einer Stunde werden tropfenweise 74.8 g Triethylphosphit zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann während 2 Stunden auf 160 °C erhitzt. Danach werden 22 g Ethylbromid abdestilliert. Nach der Destillation bei 90 °C/10⁻² mbar werden 38.6 g 4-Methylphenyldiethylphosphonat erhalten.

35 (b) 4-Methylphenylphosphin

- 8.23 g Lithiumaluminiumhydrid werden in 180 ml trockenem Diethylether vorgelegt und bei -10 °C mit 16.43 g 4-Methylphenyldiethylphosphonat veretzt. Die Suspension wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach sorgfältig mit 8 ml Wasser bei 0 °C und 5 °C gewaschen und mit 8 g 15%iger NaOH-Lösung und 24 ml Wasser hydrolysiert, wobei ein voluminöser weisser Niederschlag entsteht. Es wird unter Argon abfiltriert, mit 50 ml Ether nachgewaschen und das Lösungsmittel unter Argon abdestilliert. Es werden 9.0 g 4-Methylphenylphosphin erhalten, welches ohne weitere Reinigung für die Herstellung der
40 nächsten Stufe verwendet wird.

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

- Eine Lösung von 16.2 g Diisopropylamin in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) wird auf -10 °C abgekühlt. Es werden 100 ml Butyllithium in Hexan (1.6 M) zugetropft. Dann werden bei -40 °C zunächst 9.0 g 4-Methylphenylphosphin und danach eine Lösung von 29.22 g 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in 150 ml THF
50 zugegeben. Die Lösung wird 1.5 Stunden gerührt und danach das Lösungsmittel unter erniedrigtem Druck entfernt. Es werden 28.0 g Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin als gelbes Pulver erhalten.

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

- 28.0 g Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-4-methylphenylphosphin werden in 100 ml Toluol gelöst und auf 50 °C erwärmt. 8.2 g 30%iges Wasserstoffperoxid werden während einer Stunde zugetropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen lassen, und die entstehenden Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit 30 ml Wasser, 30 ml 10%iger Natriumbicarbonatlösung und

Wasser bis zur Neutralität gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es werden 24.5 g eines gelben Öles erhalten. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Petrolether werden 12.1 g des Titelproduktes als gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 151-152 °C erhalten.

5

Elementaranalyse:			
ber.: C:	74.98%	gef.: C:	74.90%
H:	6.76%	H:	6.75%

10

Beispiele 2-9:

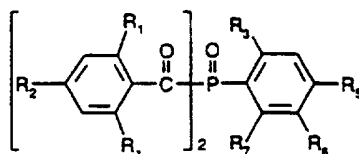
15

Die Verbindungen der Beispiele 2 bis 9 werden analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Methode unter Verwendung der entsprechend substituierten Edukte erhalten. Die Verbindungen und ihre physikalischen Daten sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

20

Tabelle 1

25



30

Bei- spiel	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	Smp [°C]	Elementar- analyse	
								[%] berechnet	[%] gefunden
								C	H
1	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	152	74.90 74.98	6.75 6.76
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	132	74.81 74.98	6.80 6.76
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	163	75.47 75.63	7.30 7.22
4	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	H	160	76.17 76.47	7.92 7.82
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	146	76.58 76.47	8.03 7.82
6	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	Harz	76.22 76.47	8.02 7.82
7	CH ₃	H	H	H	H	H	93	73.61 73.81	6.02 5.94
8	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	132	74.63 74.67	6.50 6.52
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	122	75.04 75.32	6.97 7.00

50

* Der Verschiebungswert δ im ³¹P-NMR-Spektrum beträgt 7.50 ppm.

** Der Verschiebungswert δ im ³¹P-NMR-Spektrum beträgt 14.95 ppm.

55

Beispiel 10: Herstellung und Härtung eines Klarlacks

Es wird ein UV-härtbarer Klarlack hergestellt durch Mischen von
 99.5 Teilen ®Roskydal 502 (= 66% ungesättigtes Polyesterharz und 34% Styrol; Fa. Bayer)
 5 0.5 Teilen ®Byk 300 (= Verlaufshilfsmittel, Fa. Byk-Mallinckrodt).
 In diese Formulierung werden 2 Teile einer Mischung aus 95% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 5%
 des Photoinitiators aus Beispiel 8 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 200 µm-Spaltrakel auf eine
 Spanplatte aufgetragen und anschliessend gehärtet. Die Härtung erfolgt, indem die Probe auf einem
 Förderband, welches mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min bewegt wird, unter zwei Quecksilbermittel-
 10 drucklampen vom Typ 120 W/cm Fusion H (Fusion Systems, USA) und 80 W/cm Hanovia (Canrad-Hanovia,
 USA) durchgeführt wird. Die Pendelhärte nach König (DIN 53157) der wischfesten Beschichtung beträgt 52
 Sekunden.

Beispiel 11: Herstellung und Härtung eines Weisslackes

15 Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von
 67.5 Teilen ®Ebecryl 830 (Polyesteracrylat der Fa. UCB, Belgien)
 5.0 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat
 2.5 Teilen Trimethylolpropantriacyrylat und
 20 25.0 Teilen ®R-TC2 (Rutil-Titandioxid, Fa. Tioxide)
 In diese Lackformulierung werden 3 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-
 methylethan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 8 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 100 µm-
 Spaltrakel auf ein coil coated Aluminiumbleche aufgetragen und auf einem Förderband mit einer 80 W/cm
 Quecksilbermitteldrucklampe (Canrad-Hanovia, USA) belichtet. Die maximale Bandgeschwindigkeit, um eine
 25 wischfeste und durchgehärtete Schicht zu erhalten, ist ein Mass für die Reaktivität der Photoinitiatormi-
 schung. Eine Schicht, die bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min gehärtet wurde, hat eine Pendelhärte
 nach König (DIN 53157) von 159 Sekunden.

Beispiel 12: Herstellung und Härtung eines Weisslackes

30 In analoger Weise wurden in der in Beispiel 11 beschriebenen Formulierung jeweils 3 Teile einer
 Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan und 25 % der Photoinitiatoren aus den
 Beispielen 2, 4 und 7 getestet. Die entsprechenden Weisslackschichten sind ebenfalls bei einer Bandge-
 schwindigkeit von 15 m/min gehärtet.

Beispiel 13: Herstellung und Härtung eines hochpigmentierten Weisslackes

Es wird ein UV-härtbarer Weisslack hergestellt durch Mischen von
 45 Teilen ®Ebecryl 830
 40 3 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat
 2 Teilen Trimethylolpropantriacyrylat
 50 Teilen ®R-TC2 (Rutil-Titandioxid)
 In diese Lackformulierung werden 4 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-
 cyclohexan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 8 eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 150 µm-
 45 Spaltrakel auf coil coated Aluminiumbleche aufgetragen und unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldruck-
 lampe (Aetek, USA) auf einem Förderband gehärtet. Bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min wird eine
 wischfeste und durchgehärtete Schicht erhalten, deren Pendelhärte nach König (DIN 53157) 85 Sekunden
 beträgt.
 4 Teile einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxy-cyclohexan und 25% des Photoinitiators
 50 aus Beispiel 3 ergeben ebenfalls eine wischfeste Oberfläche und durchgehärtete Schicht bei einer
 Bandgeschwindigkeit von 10 m/min und eine Pendelhärte von 79 Sekunden.

Beispiel 14: Härtung einer schichtförmigen Verbundmasse

55 Es wird eine Formulierung bereitet aus
 99 Teilen ®Vestopal X7231 (ungesättigter Polyester der Fa. Hüls, Deutschland) und
 1 Teil einer Photoinitiatormischung aus 75% Benzildimethylketal und 25% des Photoinitiators aus
 Beispiel 8

AT 404 729 B

Eine Schicht aus 4 Lagen einer Glasfasermatte (chopped strand-Material) und die obige Formulierung werden mit einer transparenten Mylar-Folie abgedeckt und fest gepresst. Dann wird 10 Minuten unter 5 Lampen des Typs TL40W/03 (Philips) im Abstand von 15 cm bestrahlt. Es wird eine stabile Verbundschicht erhalten, die eine Shore Härte D (nach DIN 53505; bestimmt mit einem Härungsprüfer der Otto Wolpert Werke, Ludwigshafen, Deutschland) von 65 aufweist.

Beispiel 15: Herstellung und Härtung eines aminogruppenhaltigen Klarlacks

2 Teile einer Photoinitiatormischung aus 45% Benzophenon, 45% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 10% des Photoinitiators aus Beispiel 8 werden mit 98 Teilen eines aminogruppenhaltigen Polyetheracrylates (Laromer PO84 F, BASF) vermischt. Der Lack wird mit einer 100 µm-Spalt rakel auf Spanplatten aufgetragen und bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min mit zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen (Aetek, USA) gehärtet. Die wischfeste Schicht hat eine Pendelhärte nach König (DIN 53157) von 65 Sekunden.

Beispiel 16: Herstellung und Härtung eines Pulverlacks

Es wird ein UV-härtbarer Pulverlack hergestellt aus

56 Teilen	ZA 3125 (DSM, Holland)
11 Teilen	ZA 3126 (DSM, Holland)
33 Teilen	R-TC2 (Rutil-Titandioxid)
1 Teil	Resiflow PV5 (E.H. Worlee, Deutschland)
0.5 Teilen	Worlee Add 900 (E.H. Worlee, Deutschland)
3 Teilen	einer Photoinitiatormischung aus 75% 4(2-Hydroxyethoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 8

Alle Komponenten werden bei 80 °C in einem Extruder vermischt. Es wird eine homogene weisse Farbe erhalten. Nach dem Abkühlen wird die feste Masse gemahlen und gesiebt. Das Pulver mit einer Partikelgrösse von < 90 µm wird mittels einer elektrostatischen Sprühmethode in einer Schichtdicke von 60-90 µm auf ein Aluminiumblech aufgetragen. Das beschichtete Blech wird während 3 Minuten im Ofen auf 125 °C erhitzt. Dabei schmilzt das Pulver und es wird ein homogener Film gebildet. Der noch heisse Film wird bei einer Bandgeschwindigkeit von 7.5 m/min unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen bestrahlt. Nach 30 Minuten Bestrahlung wird eine Pendelhärte nach König von 105 Sekunden gemessen.

Beispiel 17:

Es wird ein pastellfarbener Lack hergestellt durch Mischen von

75,5 Teilen	Ebecryl® 830 (Polyesteracrylat-Oligomer)
9,0 Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat (HDODA)
4,5 Teilen	Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)

Dazu werden 3% (3 Teile) einer Photoinitiatormischung aus 75% Benzildimethylketal und 25% des Photoinitiators aus Beispiel 1 gegeben. Es wird eine Lackschicht von 100 µm auf eine Holzplatte aufgetragen und bei einer Bandgeschwindigkeit von 3m/min unter zwei 80W/cm Quecksilbermitteldrucklampen (Aetek, USA) belichtet. Es wird eine wischfeste und durchgehärtete Schicht, deren Pendelhärte nach König (DIN 53157) 115 Sekunden beträgt, erhalten.

Beispiel 18:

Es wird ein gelber Lack hergestellt aus

83,0 Teilen	Ebecryl® 830 (Polyesteracrylat-Oligomer)
9,5 Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat (HDODA)
4,0 Teilen	Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)
3,0 Teilen	Irgazin® Gelb GLTN

Dazu werden 3 Teile der Photoinitiatormischung aus Beispiel 17 gegeben. Es wird wie in Beispiel 17 beschrieben aufgetragen und mit einer 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampe (Canrad-Hanovia, USA) bei einer Bandgeschwindigkeit von 3m/min belichtet. Die Pendelhärte der wischfesten und durchgehärteten Schicht beträgt 142 Sekunden.

Beispiel 19:

UV-Stabilisierung eines Klarlackes:

5 Es wird ein Klarlack hergestellt durch Mischen von
 99,5 Teilen Roskydal® 502 (= 66% ungesättigter Polyester mit 34% Styrol, BAYER), und
 0,5 Teilen Byk® 300 (Verlaufshilfsmittel, Fa. Byk-Mallinckrodt)

Durch Erhitzen einer Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 25% des
 Photoinitiators aus Beispiel 1 auf 50 °C und Zugabe der gleichen Gewichtsmenge einer Mischung aus 85%
 10 4,6-Di(2,4-dimethylphenyl)-2-[2-hydroxy-4-(Mischung aus dodecyloxy und tridecyloxy)(2-hydroxy)propyl-3-
 oxyphenyl]-1,3,5-triazin und 15% 1-Methoxy-2-propanol wird eine flüssige 3-Komponenten-Mischung herge-
 stellt. Von dieser flüssigen Mischung werden 4 Teile in den Klariack eingearbeitet. Mit einer 150 µm
 Spaltrakel werden Schichten auf Holz (heller Untergrund) aufgetragen und mit zwei 80 W/cm Quecksilber-
 mitteldrucklampen bei 3m/min Bandgeschwindigkeit belichtet. Die Pendelhärten (PH) und Yellownessindizes
 15 (YL) (nach ASTM D 1925) werden direkt nach der Härtung, sowie nach 4 Stunden Nachbelichtung unter TL
 20W/05 Fluoreszenzlampen (Philips) gemessen.

Die Probe mit der flüssigen 3-Komponenten-Mischung lässt sich problemlos härten und gibt eine
 ausreichende Lichtschutzwirkung (UV-Stabilisierung), wie die Werte in der Tabelle 2 zeigen.

20

Tabelle 2

Zusätze	nach Härtung		4 Stunden TL 20W/05	
	PH	YI	PH	YI
25 4 Teile flüssiges 3-Komponenten-Gemisch	88	9,8	134	9,5

Beispiel 20:

30

Einarbeitung einer flüssigen Mischung in eine wässrigpigmentierte Formulierung:

Es wird eine pigmentierte, wässrige Formulierung durch Vermischen folgender Komponenten hergestellt.

50 Teile Roskydal® 850 W (ungesättigter Polyester, BAYER)

50 Teile Laromer® PE 55 W (Emulsion eines Polyesteracrylates in Wasser, BASF)

35 10 Teile Titandioxid R-TC2 (Rutil-Typ)

20 Teile Wasser

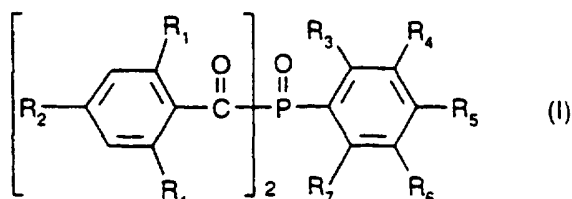
Die Photoinitiatormischung aus 75% 1-Benzoyl-1-hydroxycyclohexan und 25% des Photoinitiators aus
 Beispiel 1 wird bei 50 °C verflüssigt und 3 Teile davon werden in die obige Formulierung unter Rühren bei
 Raumtemperatur eingearbeitet. Es werden 150 µm dicke Schichten auf Holz aufgetragen, 4 Minuten bei
 40 80 °C getrocknet und dann unter zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen bei 3 m/min belichtet. Die
 Beschichtung mit dem verflüssigten Photoinitiatorgemisch ergibt eine Pendelharte von 50 Sekunden, einen
 Yellownessindex von 4,3 und Glanzwerte (bei 20° und 60° Messwinkel) von 75/87.

Patentansprüche

45

1. Verbindungen der Formel

50



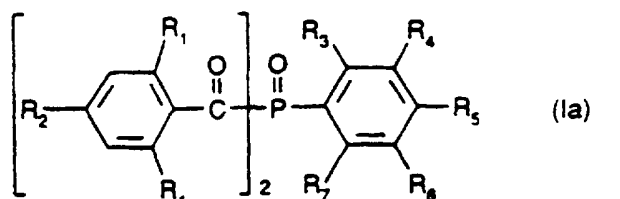
55

worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

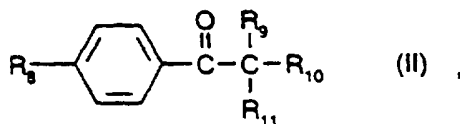
R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und
 R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl,
 Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch
 Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-
 C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R₃,
 R₄, R₅, R₆ oder R₇ ungleich Wasserstoff ist und mit der Massgabe, dass, wenn R₁ und R₂ Methyl
 bedeuten oder R₁ Methyl ist und R₂ Wasserstoff bedeutet, R₃ und R₆ nicht beide gleichzeitig
 Methyl sind, und mit der Massgabe, dass, wenn R₁ und R₂ Methyl bedeuten oder R₁ Methyl ist und
 R₂ Wasserstoff bedeutet, R₅ kein Methyl ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Allyl,
 Benzyl, Cyclohexyl oder Chlor bedeuten.
3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₃, R₄ und R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten.
4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁ Methyl bedeutet.
5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁ und R₂ gleich sind.
6. Photoinitiatormischung enthaltend
 mindestens eine Verbindung der Formel



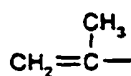
worin

R₁ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ist und
 R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclopentyl,
 Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch
 Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-
 C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen;
 und mindestens eine Verbindung der Formel

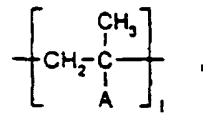


worin

R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₁₂, eine Gruppe



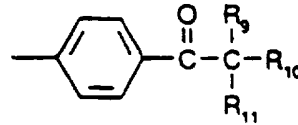
oder eine Gruppe



5

worin I eine Zahl von 2 bis 10 bedeutet und A ein Rest

10



15

ist;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy, OSiR₁₃R₁₄R_{14a} oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 20 steht, bedeuten oder

20

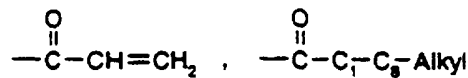
R₉ und R₁₀ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

R₁₁ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt;

wobei R₉, R₁₀ und R₁₁ nicht alle gleichzeitig für C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₁₆-Alkyl stehen;

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl,

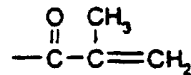
25



30

oder

35

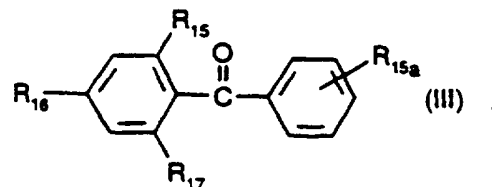


bedeutet und

40

R₁₃, R_{14a} und R₁₄ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel

45

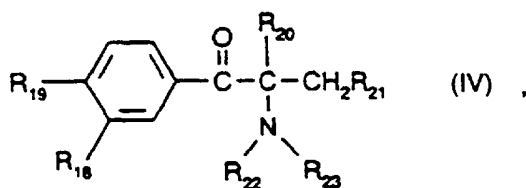


50

worin

55

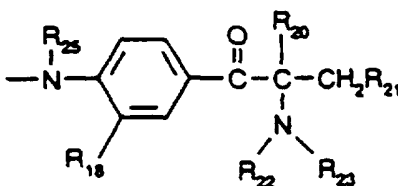
R₁₅, R_{15a}, R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, -COOH, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder eine Gruppe -OCH₂CH₂OR₁₂ oder -SCH₂CH₂OR₁₂ bedeuten, worin R₁₂ wie in Formel II definiert ist; oder/und mindestens eine Verbindung der Formel



10 worin

R₁₈ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Halogen oder eine Gruppe N(R₂₂)₂ steht

R₁₉ eine der für R₁₈ gegebenen Bedeutungen hat oder die Gruppe



(IVa) darstellt, wobei in diesem Falle der Rest R₁₈ aus der Formel IV und der Rest R₁₈ dieser Gruppe (IVa) zusammen für eine direkte Bindung stehen und die anderen Reste wie unten definiert sind;

25 R₂₀ C₁-C₈-Alkyl bedeutet;

R₂₁ Wasserstoff, -CH=CHR₂₄, unsubstituiertes oder ein- bis dreimal mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl ist;

30 oder R₂₀ und R₂₁ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

R₂₂ und R₂₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl bedeuten oder

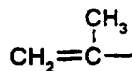
R₂₂ und R₂₃ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, welcher durch -O-, -NH- oder -N(CH₃)- unterbrochen sein kann,

35 R₂₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet; und

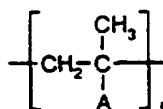
R₂₅ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist.

7. Photoinitiator Mischung nach Anspruch 6, enthaltend Verbindungen der Formel Ia und Verbindungen der Formel II, worin

40 R₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂OR₁₂, eine Gruppe



oder eine Gruppe



55 bedeutet; R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₈-Alkyl, worin q für eine Zahl von 1 bis 10 steht, bedeuten oder R₉ und R₁₀ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden; R₁₁ Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₈-Alkyl darstellt;

- oder/und Verbindungen der Formel III,
 oder/und Verbindungen der Formel IV, worin R₁₈ Wasserstoff oder Methoxy ist; R₁₉ Methoxy,
 Methylthio, Morpholino oder eine Gruppe der Formel IVa darstellt; R₂₀ Methyl oder Ethyl bedeutet; R₂₂
 und R₂₃ gleich sind und Methyl sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden
 5 sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Ring bilden, welcher durch -O- unterbrochen sein
 kann; und R₂₅ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl darstellt.
8. Photoinitiatormischung nach Anspruch 6, worin die Verbindung der Formel III Benzophenon, 2,4,6-
 10 Trimethylphenyl-phenyl-ke-ton, 4-Methylphenyl-phenyl-ke-ton, (3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-(3-methyl-
 phenyl)-ke-ton, 4[(4-Methylphenylthio)-phenyl]-phenyl-ke-ton, 2-Carboxyphenyl-phenyl-ke-ton oder 4(2-Hy-
 droxyethoxy)phenyl-phenyl-ke-ton ist; die Verbindung der Formel II 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-
 ethan, 1-Benzoylcyclohexanol, 4[(2Hydroxyethoxy)-bezoyl]-1-hydroxy-1-methyl-ethan, 1(4-Isopropylben-
 15 zoyl)-1-hydroxy-1 - methyl-ethan oder 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on ist;
 die Verbindung der Formel IV 1(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propan, 1(4-Methylthio-
 benzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, 1(4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder
 3,6-Bis(2-methyl-2-morpholino-propan-1-on)-9-octyl-carbazol ist; und
 die Verbindung der Formel Ia Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-diisopropylphenyl-phosphinoxid, Bis[2,6-
 20 dimethyl-4(2-methylpropyl)benzoyl]-phenyl-phosphinoxid, Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphin-
 oxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphe-
 nyl-phosphinoxid ist.
9. Photoinitiatormischung nach Anspruch 6 enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia und
 zwei Verbindungen der Formel II.
- 25 10. Photoinitiatormischung enthaltend 25% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid und 75% 1-
 Benzoylcyclohexanol.
11. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend
 (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 30 (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder eine
 Photoinitiatormischung nach Anspruch 6.
12. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen nach Anspruch 11, enthaltend als Photoinitiator minde-
 35 stens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder eine Photoinitiatormischung nach einem der
 Ansprüche 6-10, sowie einen UV-Absorber aus der Klasse der Hydroxyphenyl-s-triazine und/oder
 Hydroxyphenylbenzotriazole und/oder sterisch gehinderten Amine auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-
 Piperidinen.
13. Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,
 40 **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 11 mit Licht im Bereich von
 200 bis 600 nm bestrahlt wird.
14. Verwendung von Verbindungen der Formel I oder Photoinitiatormischungen nach Anspruch 6 zur
 Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.
 45
15. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben,
 Druckplatten, Dentalmassen, Resist-materialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für
 holographische Aufzeichnungen.
- 50 16. Verfahren nach Anspruch 13 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen,
 Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen.
17. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach
 Anspruch 11 beschichtet ist.
 55
18. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes
 Substrat nach Anspruch 17 bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem
 Lösemittel entfernt werden.