



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 32 131 T2** 2007.10.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 177 182 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 32 131.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/03812**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 929 446.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/068218**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **16.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.02.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 295/10** (2006.01)

C07C 323/54 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

C08F 295/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

99810413 **10.05.1999** **EP**

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**YAMATO, Hitoshi, Takarazuka-shi, Hyogo
665-0871, JP; OHWA, Masaki, Kobe-shi, Hyogo
657-0025, JP; ASAKURA, Toshikage, Minoo-shi,
Osaka 562-0001, JP; MATSUMOTO, Akira,
Amagasaki-shi, Hyogo 661-0032, JP**

(54) Bezeichnung: **NEUE PHOTOINITIATOREN UND DEREN ANWENDUNGEN**

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

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

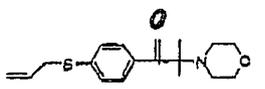
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung bezieht sich auf Photoinitiatorverbindungen, umfassend Kettenübertragungsgruppen vom Additionsfragmentationsmitteltyp (AFA-Typ), Makrophotoinitiatoren, die durch die Polymerisation von Monomeren in Gegenwart von Photoinitiatoren mit den Kettenübertragungsgruppen erhalten werden, und die Photopolymerisation der Makrophotoinitiatoren, um Blockcopolymerer zu erhalten.

[0002] In der europäischen Patentanmeldung Nr. 98810501.1, eingereicht am 29. Mai 1998, werden Photoinitiatorverbindungen, die SH-Substituenten als Kettenüberträger umfassen, offenbart. Y. Yagci et al. in J. Macromol. Sci. Chem., A28(1), S. 129–141 (1991), beschreiben die Verwendung von Azo-benzoinverbindungen als Initiatoren zur Herstellung von Blockcopolymeren, thermische Polymerisation des ersten Monomers mit den Verbindungen und dann photochemische Polymerisation des zweiten Monomers. In J. of Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry, Bd. 34, 3471–3484 (1996), und FR-A 2715653 setzt R. Popielarz Verbindungen mit thermischen Kettenübertragungseinheiten und thermischen Initiierungseinheiten für die Herstellung von Blockcopolymeren ein. Einige geruchlose funktionelle Copolymerer werden durch Verwendung von Kettenüberträgern vom AFA-Typ beispielsweise in WO 88/4304; WO 91/7387; WO 91/7440 und US 5395903 offenbart.

[0003] WO 96/20919 offenbart alpha-Aminoacetophenone, funktionalisiert mit organischen Diisocyanaten, oder alpha-Aminoacetophenone mit ungesättigten polymerisierbaren Seitenketten.

[0004] US 4 582 862 beschreibt Photoinitiatoren mit einer Vinylgruppe wie beispielsweise

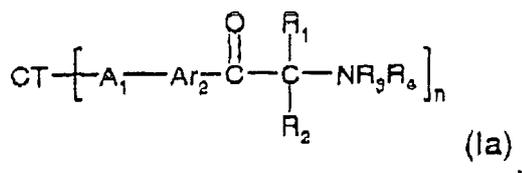


US 5 506 279 beschreibt alpha-Hydroxyacetophenone, funktionalisiert mit Arylamid.

[0005] EP 911350 lehrt die allgemeine Nützlichkeit von Einheiten, abgeleitet von (Meth)acrylsäure oder Styrol als polymerisierbare Gruppen in Photoinitiatoren.

[0006] In der Technik besteht noch Bedarf an reaktiven, leicht herzustellenden, leicht handhabbaren und geruchlosen Photoinitiatorverbindungen, und es besteht Bedarf an leicht kontrollierbaren Herstellungsverfahren für definierte Blockcopolymerer. Mittels der Photopolymerisation mit speziellen Makrophotoinitiatoren sind diese Copolymerer erhältlich.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind deshalb geruchlose Photoinitiatorverbindungen mit Kettenübertragungsgruppen. Die Verbindungen, umfassend Kettenübertragungsgruppen, sind die der Formel Ia



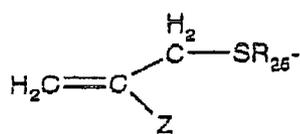
worin n 1 oder 2 ist und

Ar₂

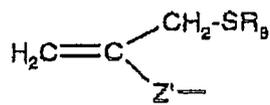


das unsubstituiert oder 1 bis 4 mal durch Halogen substituiert ist, C₁-C₁₂-Alkyl, OH oder -O-C₁-C₁₂-Alkl ist, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, das unsubstituiert oder durch OH substituiert ist, oder C₁-C₄-Alkoxy sind, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl oder Phenyl-C₁-C₃-Alkyl sind, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander -CH=CH₂ oder -CH₂-CH=CH₂ oder -CH₂-Phenyl sind,

R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl ist, oder R₃ C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₃-Alkyl ist, R₄ C₁-C₁₂-Alkyl ist, oder R₃ und R₄ zusammen C₃-C₇-Alkylen sind, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, A₁ eine Direktbindung, -X[(CH₂)_qX']_r-(C₆H₄)_oX''_r-, -O-, -S-, -NH- oder -N(C₁-C₁₂-Alkyl)- ist, wobei X, X' und X'' jeweils unabhängig voneinander eine Direktbindung, -O-, -S-, -NH- oder -N(C₁-C₁₂-Alkyl)- sind, und 1 eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, q eine ganze Zahl von 0 oder 1 ist, o 0, 1 oder 2 ist und r 0, 1 oder 2 ist, CT, wenn n 1 ist, eine Gruppe der Formel IXa oder IXb ist

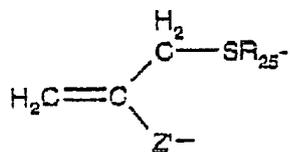


(IXa),



(IXb),

oder, wenn n 2 ist, CT eine Gruppe der Formel XI ist:



(XI),

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist,

Z -COOH, -COO-C₁-C₁₂-Alkyl, -CONR₉R₁₀ oder -Phenyl ist.

[0008]

R₉ und R₁₀ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl sind,

Z' -COOR₂₅- oder -CONR₉R₂₅- ist,

R₂₅ eine Direktbindung oder C₁-C₄-Alkylen ist.

[0009] Die folgenden Erklärungen beziehen sich auf den gesamten Kontext der Anmeldung. C₁-C₁₈-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl und Octadyl.

[0010] Mono- oder polysubstituiertes C₁-C₄-Alkyl ist 1 bis 6 mal, beispielsweise 1 bis 4 mal, speziell ein- oder zweimal substituiert.

[0011] C₂-C₁₂-Alkylen ist lineares oder verzweigtes Alkylen, beispielsweise C₁-C₉-Alkylen, C₁-C₇-Alkylen, C₁-C₆-Alkylen, C₁-C₄-Alkylen, nämlich Methylen, Ethylen, Propylen, 1-Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 2,2-Dimethylpropylen, Butylen, 1-Methylbutylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen oder Hexadecylen.

[0012] Wenn R₃ und R₄ zusammen C₃-C₇-Alkylen sind, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, werden beispielsweise Morpholinogruppen gebildet.

[0013] C₃-C₁₂-Alkenyl, beispielsweise C₃-C₈-Alkenyl- oder C₃-C₆-Alkenylreste, kann mono- oder polyungesättigt sein und kann linear oder verzweigt sein, und ist beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, speziell Allyl.

[0014] C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl sind beispielsweise C₅-C₈- oder C₅-C₆-Cycloalkyl, nämlich Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, speziell Cyclopentyl und Cyclohexyl, bevorzugt Cyclohexyl. C₅-C₆-Cycloalkyl ist Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

[0015] C₁-C₁₂-Alkoxy ist beispielsweise C₁-C₈-Alkoxy, speziell C₁-C₄-Alkoxy, und ist ein linearer oder verzweigter Rest, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, speziell Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Iso-butyloxy oder tert-Butyloxy, bevorzugt Methoxy.

[0016] Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl, speziell Benzyl. Substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist ein- bis viermal, beispielsweise ein-, zwei- oder dreimal, speziell zwei- oder dreimal, an dem Phenylring substituiert.

[0017] Substituiertes Phenyl ist ein- bis viermal, beispielsweise ein-, zwei- oder dreimal, speziell ein- oder zweimal substituiert. Substituenten sind beispielsweise in Stellung 2, 3, 4, 5 oder 6, speziell in Stellung 2, 6 oder 3 des Phenylrings. Mono- oder polysubstituiertes Phenyl ist ein- bis viermal, beispielsweise ein-, zwei- oder dreimal, speziell ein- oder zweimal substituiert.

[0018] Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod, speziell Fluor, Chlor und Brom, bevorzugt Brom und Chlor.

[0019] AFA-Typ-Kettenübertragungsgruppen-enthaltende Photoinitiatorverbindungen werden beispielsweise durch Umsetzen von Thiol-enthaltenden Photoinitiatoren und Kettenüberträgern vom AFA-Typ erhalten. Kettenüberträger vom AFA-Typ werden beispielsweise in WO 88/04304 und US 5395903 offenbart. Spezieller können AFA-Typ-Kettenübertragungsgruppen-enthaltende Photoinitiatoren durch Behandeln von Thiolenhaltenden Photoinitiatoren mit Monomeren, beispielsweise Methyl-2-(brommethyl)acrylat, 2-(Brommethyl)acrylsäure, Ethyl-1,3-dibrompropan-2-carboxylat, 1,3-Dibrompropan-2-carbonsäure oder 2-(Brommethyl)styrol, hergestellt werden. Diese Reaktionen werden in einem Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid (DMF), in Gegenwart einer Base, beispielsweise Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid oder Triethylamin, durchgeführt und werden im allgemeinen bei einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in *Macromolecules* 24, 3689–3695 (1991) beschrieben.

[0020] Ein anderes Herstellungsverfahren ist beispielsweise die Kondensation von Hydroxygruppen- oder Amingruppen-enthaltenden Photoinitiatoren mit der entsprechenden Acrylsäure (z. B. 2-(Butylmercapto-methyl)acrylsäure, 2-(Brommethyl)acrylsäure usw.) unter Verwendung von Kondensationsreagenzien, wie 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (hierin nachstehend „DCC“ genannt). Diese Reaktionen werden beispielsweise in einem Lösungsmittel, wie Dichlormethan, TRF, DMF, Chloroform oder Toluol, bei einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Diese Verfahren werden beispielsweise in *Can. J. Chem.*, 66, 1701–1705 (1988) beschrieben.

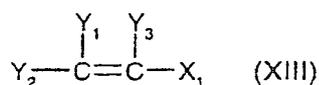
[0021] Die Herstellung von Thiol-enthaltenden Photoinitiatoren, die als Ausgangsmaterialien verwendet werden, um die erfindungsgemäßen Verbindungen herzustellen, ist bekannt und beispielsweise in US 5077402 und GB 2320027 beschrieben. Diese Thiol-enthaltenden Photoinitiatorverbindungen können beispielsweise aus aliphatischen Halogenphenyl-Ketonen durch Behandlung mit einem Überschuß des entsprechenden Dithiols oder Polythiols hergestellt werden. Thiolverbindungen können beispielsweise ebenso aus den entsprechenden Vinyl-, Hydroxy-, Halogen- oder Aminopräkursoren durch bekannte Verfahren erhalten werden. Siehe beispielsweise „*The Chemistry of the Thiol Group*“, Hrsg. S. Patai, John Wiley & Sons, S. 163, New York, 1974. Außerdem können Hydroxygruppen zu Thiolgruppen durch die Umsetzung mit Hydrogensulfid oder Phosphor-pentasulfiden oder über die entsprechenden Halogene umgewandelt werden. Die Veresterung von Alkoholen mit einer Mercapto-carbonsäure, wie Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure, stellt einen anderen günstigen Zugang zu Thiolen bereit. Amine können zu Thiolen durch Alkylierung mit Mercaptohalogeniden oder durch Amidierung mit einer Mercapto-carbonsäure, wie Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure, umgewandelt werden. Die Leistung von solchen Reaktionen und die Reaktionsbedingungen für solche Reaktionen sind dem Fachmann im allgemeinen bekannt.

[0022] Vorzug liegt auf Verbindungen der Formel Ia, worin, wenn n 1 ist, CT eine Gruppe der Formel IXa oder IXb ist, und wenn n 2 ist, CT eine Gruppe der Formel XI ist.

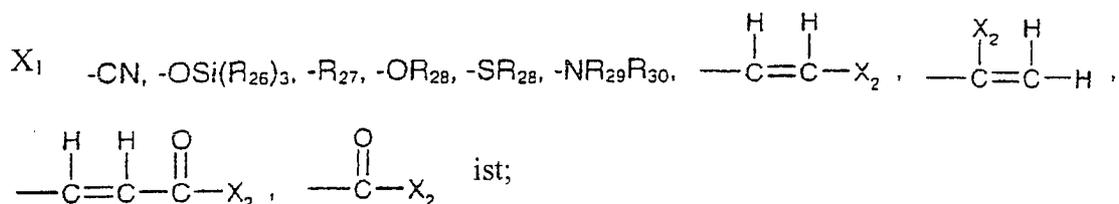
[0023] Die Photoinitiatorverbindungen der Formel Ia und Ib gemäß der Erfindung können als Kettenüberträger verwendet werden.

[0024] Die Makrophotoinitiatoren werden durch thermische Polymerisation eines Monomers und der oben definierten Photoinitiatorverbindung, umfassend eine Kettenübertragungsgruppe vom AFA-Typ, erhalten. Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Makrophotoinitiator, der durch thermische Polymerisation eines Monomers und einer Photoinitiatorverbindung der Formel Ia oder Ib erhalten wurde.

[0025] Geeignete Monomere, um die Makrophotoinitiatoren gemäß der Erfindung herzustellen, weisen die Formel XIII



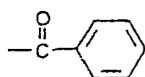
auf, worin



oder X_1 Phenyl oder Benzyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$, Tetrahydropyranyloxy, Tetrahydrofuranlyoxy oder Tetrahydrofurfuryloxy substituiert ist; Y_1 , Y_2 und Y_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, $-\text{CN}$ oder $-\text{COOR}_7$ sind; oder Y_1 und Y_3 zusammen C_3 - C_7 -Alkylen sind, gegebenenfalls unterbrochen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{N}(\text{R}_6)-$, und wobei C_3 - C_7 -Alkylen unsubstituiert oder durch OH, C_1 - C_4 -Alkoxy oder $-\text{COO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiert ist;

X_2 $-\text{OSi}(\text{R}_{26})_3$, $-\text{R}_{27}$, $-\text{OR}_{28}$, $-\text{SR}_{28}$, $-\text{NR}_{29}\text{R}_{30}$ ist;

R_{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_8 -Cycloalkenyl sind, wobei jedes unsubstituiert oder durch F, Cl, Br, CN, $-\text{N}(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-\text{CONH}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ oder durch

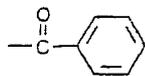


mono- oder polysubstituiert ist;

oder R_{26} 2,3-Epoxypropyl, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ oder $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}_{19}$ ist;

oder R_{26} Phenyl, Pyridinyl, Biphenyl oder Benzoylphenyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, $-\text{COOH}$ oder $-\text{COO}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$ mono- oder polysubstituiert ist; oder R_{26} Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, OR_7 , $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ oder $-\text{NHCOR}_9$ ist;

R_{27} Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_8 -Cycloalkenyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch F, Cl, Br, CN, $-\text{N}(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, Phenyl, Phenoxy, Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-\text{CONH}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ oder durch

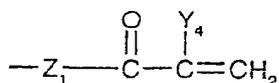


mono- oder polysubstituiert ist;

oder R_{27} 2,3-Epoxypropyl oder $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ist;

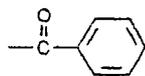
oder R_{27} Phenyl, Pyridinyl, Biphenyl, Benzyl oder Benzoylphenyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$, Tetrahydropyranyloxy, Tetrahydrofuranlyoxy oder Tetrahydrofurfuryloxy mono- oder polysubstituiert ist;

oder R_{27} Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranlyl, Adamantyl, Camphoryl ist; und R_{27} gegebenenfalls einen oder mehrere reaktive Substituenten der Formel



enthält;

R_{28} Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_8 -Cycloalkenyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch F, Cl, Br, CN, $-\text{N}(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, Phenyl, Phenoxy, Piperidino, Morpholino, OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-\text{CONH}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(C_1-C_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ oder durch



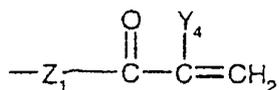
mono- oder polysubstituiert ist;

oder R_{28} 2,3-Epoxypropyl oder $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ist;

oder R_{28} Phenyl, Pyridinyl, Biphenyl, Benzyl oder Benzoylphenyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})$, Tetrahydropyranyloxy, Tetrahydrofuranlyoxy oder Tetrahydrofurfuryloxy mono- oder polysubstituiert ist;

oder R_{28} Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranlyl, Adamantyl, Camphoryl ist; und R_{28} gegebenfalls

nenfalls einen oder mehrere reaktive Substituenten der Formel



enthält;

R₂₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₄-Alkyl sind, wobei jedes durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert ist;

oder R₂₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₃-C₅-Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Adamantyl, Camphoryl-unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl, das durch C₁-C₁₂-Alkyl oder Halogen mono- oder poly-substituiert ist, sind;

oder R₂₉ und R₁₀ zusammen C₂-C₇-Alkylen sind, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, -S- oder -N(R₆)-;

Y₄ Wasserstoff oder CH₃ ist;

Z₁ -O- oder -N(R₂₈)- ist;

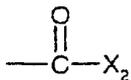
R₆ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, OH-substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, SH-substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder HS-(CH₂)_n-COO-substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₁₂-Alkyl, das durch -O-, -NH- oder -S- unterbrochen ist, ist;

oder R₆ C₃-C₅-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -CH₂CH₂CN, C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, OH-substituiertes C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, SH-substituiertes C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, C₂-C₈-Alkanoyl, OH-substituiertes C₂-C₈-Alkanoyl, SH-substituiertes C₂-C₈-Alkanoyl oder Benzoyl ist; und

n 1 oder 2 ist.

[0026] Folglich ist ein Gegenstand der Erfindung ein Makrophotoinitiator, wobei das Monomer die Formel (XI-II) aufweist.

[0027] Ein bevorzugter Makrophotoinitiator weist die Formel XIII auf, worin X₁ -CN oder



ist;

oder X₁ Phenyl oder Benzyl ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₈-Cycloalkyl, -COOH, -COO(C₁-C₁₂-Alkyl), -O(CO)O(C₁-C₁₂-Alkyl), Tetrahydropyranyloxy, Tetrahydrofuranlyoxy oder Tetrahydrofurfuryloxy substituiert ist;

Y₁ und Y₂ Wasserstoff sind;

Y₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;

X₂ -OR₂₈ oder -NR₂₉R₁₀ ist.

[0028] Geeignete Monomere sind hydrophil, amphiphil oder hydrophob.

[0029] Beispiele von hydrophilen Monomeren sind (Meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Isopropenyl(meth)acrylamid, N-Vinylformamid, (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, n-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)(meth)acrylat, 4-Hydroxystyrol, 4-Hydroxymethylstyrol, p-1-(2-Hydroxybutyl)styrol, p-1-(2-Hydroxypropyl)styrol, p-2-(2-Hydroxypropyl)styrol und Styrolsulfonsäure.

[0030] Beispiele von amphiphilen Monomeren oder Oligomeren sind (Meth)acrylnitril, N-(Meth)acrylmorpholin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylmethylether, Polyethylenglykolmono-(meth)acrylat, Methoxypoly(ethylenglykol)mono-(meth)acrylat, Poly(propylenglykol)mono-(meth)acrylat, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 4-Vinylbenzyltetrahydrofurfurylether und Glycidyl(meth)acrylat. Beispiele von hydrophoben Monomeren sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, 1-Naphtyl(meth)acrylat, 2-Naphtyl(meth)acrylat, Adamantyl(meth)acrylat, Styrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, α-Methoxystyrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 3-Nitrostyrol, 4-Chlormethylstyrol, 4-Aminostyrol, 4-tert-Butylstyrol, 4-tert-Butoxycarbonyloxystyrol, 3-Bromstyrol, 4-Bromstyrol, 2-Chlorstyrol, 3-Chlorstyrol, 4-Chlorstyrol, 4-Cyanostyrol, 4-Cyclohexylstyrol, Dimethylaminomethylstyrol, Pentachlorstyrol, 4-Iodstyrol, β-Methoxystyrol, 2-Methoxystyrol, 4-Methoxystyrol, 1-Vinylnaphtalin, 2-Vinylnaphtalin, Vinylacetat, Vinylpropionat, Isobutylvinylether, Vinylchlorid, 4-Vinylbenzylchlorid, 2-Fluorethyl(meth)acrylat, Perfluorocyclohexyl(meth)acrylat, Perfluorooctyl(meth)acrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,2-Trifluorethyl(meth)acrylat und 3-(Trifluormethyl)benzyl(meth)acrylat. Die Monomere können allein oder in jeglichen gewünschten Gemischen verwendet werden.

[0031] Bevorzugte Monomere werden aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Acrylaten, Methacrylaten und Styrolderivaten.

[0032] Die Makrophotoinitiatoren gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch thermische Polymerisation eines Monomers mit einem Photoinitiator mit einer Kettenübertragungsgruppe, wie oben definiert, hergestellt. Der Fachmann weiß im allgemeinen, wie man die thermische Polymerisation durchführt. Im allgemeinen können thermische Initiatoren eingesetzt werden, beispielsweise Azobisisobutyronitril (AIBN), N-Acetyl-N'- α -cyanoethylidiimid, 2-Cyano-2-propyl-azo-formamid, N-Acetyl-N'- α -cyanocyclopentylidiimid, 3,6-Dicyano-3,6-dimethyl-1,2-diazocyclo-1-pentan, N-Acetyl-N'- α -cyanocycloheptyldiimid, Phenyl-azo-triphenylmethan, 4-Nitrophenyl-azo-triphenylmethan, 4-Methoxyphenyl-azo-2-(methylpropandinitril), Benzoylperoxid, Methyläthylketonperoxid, t-Butylperoxybenzoat oder t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat. Diese Verbindungen werden normalerweise in einer Konzentration von 0,005 mol-% bis 5 mol-%, basierend auf dem Monomer, bevorzugt in einer Konzentration von 0,05 mol-% bis 1 mol-% zugegeben.

[0033] Der Photoinitiator mit einer Kettenübertragungseinheit kann in jedem Verhältnis mit den Monomeren kombiniert werden, um das Molekulargewicht des erhaltenen Polymers zu kontrollieren. Das Molverhältnis von Photoinitiator : Monomer liegt beispielsweise in dem Bereich von 1 : 100.000 bis 1 : 1; bevorzugt von 1 : 50.000 bis 1 : 1.

[0034] Die Polymerisation wird normalerweise in Masse oder in irgendeiner Lösung bei irgendeiner Konzentration durchgeführt. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon; Ether, wie Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isobutylalkohol, 1,2,6-Hexantriolglycerin; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, N,N-Diethylformamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpropionamid; Pyrrolidone, wie 1-Methyl-2-pyrrolidon, Pyrrolidon, ϵ -Caprolactam; Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Tri(methylenglykol), Tri(ethylenglykol), Hexylenglykol, Di(ethylenglykol), Diethylenglykol, Di(propylenglykol), Poly(ethylenglykol); Glykolether, wie 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-(2-Methoxy)ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Di(ethylenglykol)monomethylether, Di(ethylenglykol)monoethylether, Di(ethylenglykol)monobutylether, Tri(ethylenglykol)monoethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Ethoxy-2-propanol, Di(propylenglykol)monomethylether, Di(propylenglykol)monoethylether, Tri(propylenglykol)monomethylether, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol; halogenerter Kohlenwasserstoff, wie Chloroform oder Methylenchlorid. Das Lösungsmittel kann ebenso in Form eines Gemisches aus zwei oder mehreren der obengenannten Lösungsmittel vorliegen.

[0035] Die Polymerisation wird im allgemeinen in inerter Atmosphäre durchgeführt, um die Inaktivierung der erzeugten Radikale zu vermeiden. Beispiele von geeigneten inerten Gasen sind Stickstoff, Helium, Neon, Argon und Xenon.

[0036] Die Polymerisation wird normalerweise bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt, bei der die Monomere polymerisiert werden. Die Temperatur hängt stark von der Wahl des Monomers, Initiators und Lösungsmittels ab. Die Temperatur liegt im allgemeinen in dem Bereich von 40 °C bis 180 °C, bevorzugt von 60 °C bis 130 °C.

[0037] Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte des erhaltenen Makrophotoinitiators werden zweckmäßigerweise durch ein bekanntes Verfahren erhalten, wie beispielsweise (Gelpermeationschromatographie-) GPC-Messung, kalibriert durch das Standardpolystyrol oder/und Poly(methylmethacrylat). Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte des erhaltenen Makrophotoinitiators liegen in dem Bereich von 300 bis 10.000.000, bevorzugt von 500 bis 1.000.000.

[0038] Folglich ist ein Verfahren zur Herstellung eines Makrophotoinitiators, dadurch gekennzeichnet, daß ein Photoinitiator mit einer Kettenübertragungsgruppe, wie oben beschrieben, mit einem Monomer thermisch polymerisiert wird, ein anderer Gegenstand der Erfindung.

[0039] Die Erfindung betrifft ebenso einen Makrophotoinitiator, der durch Umsetzen eines Photoinitiators der Formel Ia, wie oben definiert, mit einem Monomer der Formel XIII erhalten wird.

[0040] Gemäß der Erfindung können die Makrophotoinitiatoren als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder von Gemischen, die diese Verbindungen umfassen, verwendet werden.

[0041] Die Erfindung bezieht sich deshalb auf photopolymerisierbare Zusammensetzungen, umfassend
 (A) zumindest eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 (B) zumindest einen Makrophotoinitiator, wie oben beschrieben.

[0042] Die Zusammensetzung kann zusätzlich zu der Komponente (B) mindestens einen weiteren Photoinitiator (C) und/oder weitere Cointiatoren (D) und/oder andere Additive (E) umfassen.

[0043] Die Photosensibilität der neuen Zusammensetzungen, wie oben beschrieben, kann sich im allgemeinen von etwa 200 nm bis 600 nm (UV-Region) erstrecken.

[0044] Ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindungen, Komponente (A), können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen umfassen. Sie können von niedriger (monomerer) oder höherer (oligomerer) Molekularmasse sein. Beispiele von Monomeren, die eine Doppelbindung enthalten, sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat; Isobornylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Silikonacrylate sind ebenso vorteilhaft. Andere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylether, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

[0045] Beispiele von Monomeren, die zwei oder mehrere Doppelbindungen enthalten, sind die Diacrylate von Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol oder von Bisphenol A, und 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

[0046] Beispiele von polyungesättigten Verbindungen von relativ hoher Molekularmasse (Oligomere) sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Polyester, Polyester, enthaltend Vinylether oder Epoxidgruppen, und ebenso Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele von ungesättigten Oligomeren sind ungesättigte Polyesterharze, die normalerweise aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden, und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3.000 haben. Außerdem ist es möglich, Vinylethermonomere und -oligomere und ebenso Maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten einzusetzen. Von besonderer Nützlichkeit sind Kombinationen von Oligomeren, die Vinylethergruppen tragen, und von Polymeren, wie in WO 90/01512 beschrieben. Jedoch sind Copolymere von Vinylether und Maleinsäure-funktionalisierten Monomeren ebenso geeignet. Ungesättigte Oligomere von dieser Art können ebenso als Vorpolymer bezeichnet werden.

[0047] Besonders geeignete Beispiele sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in den Seitengruppen, beispielsweise ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere davon, Alkydharze, Polybutadien und Butadiencopolymere, Polyisopren und Isoprencopolymere, Polymere und Copolymere, enthaltend (Meth)acrylgruppen in den Seitenketten, und ebenso Gemische aus einem oder mehreren dieser Polymere.

[0048] Beispiele von ungesättigten Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure und ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt.

[0049] Geeignete Polyole sind aromatische und insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele von aromatischen Polyolen sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl und 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan. Beispiele von Polyepoxiden sind die, die auf den obengenannten Polyolen basieren, speziell die aromatischen Polyole, und Epichlorhydrin. Andere geeignete Polyole sind Polymere oder Copolymere, enthaltend Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in den Seitengruppen, wobei Beispiele Polyvinylalkohol und Copolymere davon, Polyhydroxyalkylmethacrylate oder Copolymere davon oder Novolakharze sind. Weitere Polyole, die geeignet sind, sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

[0050] Beispiele von aliphatischen und cycloaliphatischen Polyolen sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerol, Tris(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, etc.

rythritol und Sorbitol.

[0051] Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer Carbonsäure oder mit anderen ungesättigten Carbonsäuren verestert werden, und in Teilstern können die freien Hydroxylgruppen modifiziert werden, beispielsweise verethert oder verestert mit anderen Carbonsäuren.

[0052] Beispiele von Estern sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolethantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritoldiacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritoldiacrylat, Dipentaerythritoltriacrylat, Dipentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, Tripentaerythritoloctaacrylat, Pentaerythritoldimethacrylat, Pentaerythritoltrimethacrylat, Dipentaerythritoldimethacrylat, Dipentaerythritoltetramethacrylat, Tripentaerythritoloctamethacrylat, Pentaerythritoldiitaconat, Dipentaerythritoltris-itaconat, Dipentaerythritolpentaitaconat, Dipentaerythritolhexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbitoltriacrylat, Sorbitoltetraacrylat, Pentaerythritolmodifiziertes Triacrylat, Sorbitoltetramethacrylat, Sorbitolpentaacrylat, Sorbitolhexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glyceroldiacrylat und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bismethacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

[0053] Ebenso geeignet sind die Amide von identischen oder unterschiedlichen, ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, speziell 2 bis 4, Aminogruppen. Beispiele von solchen Polyaminen sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, bevorzugt mit zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette, und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele von solchen ungesättigten Amiden sind Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrismethacrylamidbis(methacrylamidopropoxy)ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat und N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

[0054] Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide werden beispielsweise von Maleinsäure und von Diolen oder Diaminen abgeleitet. Einige der Maleinsäuren können durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Styrol, verwendet werden. Die Polyester und Polyamide können ebenso von Dicarbonsäuren und von ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, speziell von denen mit relativ langen Ketten von beispielsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, abgeleitet werden. Beispiele von Polyurethanen sind die, bestehend aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und aus ungesättigten bzw. gesättigten Diolen.

[0055] Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Beispiele von geeigneten Comonomeren sind Olefine, wie Ethylen, Propen, Buten und Hexen, (Meth)acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenso bekannt. Sie können beispielsweise Reaktionsprodukte von Epoxidharzen sein, basierend auf Novolaken mit (Meth)acrylsäure, oder können Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol oder Hydroxyalkylderivaten davon sein, die mit (Meth)acrylsäure verestert werden, oder können Homo- und Copolymere von (Meth)acrylaten sein, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert werden.

[0056] Die photopolymerisierbaren Verbindungen können allein oder in jeglichen gewünschten Gemischen verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Gemische aus Polyol(meth)acrylaten.

[0057] Bindemittel können ebenso zu den neuen Zusammensetzungen zugegeben werden, und dies ist besonders zweckdienlich, wenn die photopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge an Bindemittel kann beispielsweise 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und speziell 40 bis 90 Gew.-% in bezug auf den Gesamtfeststoffgehalt betragen. Die Wahl an Bindemittel wird in Abhängigkeit des Anwendungsbereiches und der Eigenschaften, die für diesen Bereich erforderlich sind, wie Kapazität für die Entwicklung in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion an Substrate und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff, durchgeführt.

[0058] Beispiele von geeigneten Bindemitteln sind Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5.000 bis 2.000.000, bevorzugt 10.000 bis 1.000.000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere von Acrylaten und Me-

thacrylaten, beispielsweise Copolymere von Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(alkylmethacrylate), Poly(alkylacrylate); Celluloseester und Celluloseether, wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylidencopolymere, Copolymere von Vinylidencchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere, wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), und Polyester, wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat) und Polyimide.

[0059] Die ungesättigten Verbindungen können ebenso als ein Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren, filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können beispielsweise physikalisch trocknende Polymere oder Lösungen davon in organischen Lösungsmitteln sein, beispielsweise Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Sie können ebenso jedoch chemisch und/oder thermisch härtbare (wärmehärtbare) Harze sein, wobei Beispiele Polyisocyanate, Polyepoxide und Melaminharze sind, sowie Polyimidpräkursoren.

[0060] Die Verwendung von wärmehärtbaren Harzen gleichzeitig ist für die Verwendung in Systemen wichtig, die als Hybridsysteme bekannt sind, welche in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe mittels thermischer Nachbehandlung vernetzt werden.

[0061] Die erfindungsgemäßen Makrophotoinitiatoren sind außerdem als Initiatoren zum Härten von oxidativen Trocknungssystemen geeignet, wie beispielsweise in „Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen“, [textbook on varnishes and coatings] Bd. III, 296–328. Verlag W.A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976), beschrieben sind.

[0062] Zusätzlich zu dem Photoinitiator können die photopolymerisierbaren Gemische verschiedene Additive (E) umfassen. Beispiele von diesen sind thermische Inhibitoren, die die vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wobei Beispiele Hydrochinon, Hydrochininderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, sind. Um die Stabilität bei der Lagerung im Dunkeln zu erhöhen, ist es beispielsweise möglich, Kupferverbindungen, wie Kupfernaphtthenat, Stearat oder Octoat, Phosphorverbindungen, beispielsweise Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, Quartärammoniumverbindungen, beispielsweise Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, beispielsweise N-Diethylhydroxylamin, zu verwenden. Um atmosphärischen Sauerstoff während der Polymerisation auszuschließen, ist es möglich, Paraffin oder ähnliche wachsartige Substanzen zuzugeben, die, wobei sie von unzureichender Löslichkeit in dem Polymer sind, zu der Oberfläche zu Beginn der Polymerisation migrieren und eine transparente Oberflächenschicht bilden, welche das Eindringen von Luft verhindert. Es ist ebenso möglich, eine Sauerstoff-undurchlässige Schicht aufzutragen. Lichtstabilisatoren, die in einer kleinen Menge zugegeben werden können, sind UV-Absorber, beispielsweise die des Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typs. Diese Verbindungen können einzeln oder in Gemischen mit oder ohne sterisch gehinderte Aminene (HALS) verwendet werden.

[0063] Beispiele von solchen UV-Absorbern und Lichtstabilisatoren sind

- 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, beispielsweise 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-chlorbenzotriazol, 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, ein Gemisch aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-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-isoctyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenyl]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$, wo R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.
- 2-Hydroxybenzophenone, beispielsweise das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-di-methoxyderivat.
- Ester von substituierten oder unsubstituierten Benzoessäuren, beispielsweise 4-tert-Butylphenylsalicylat,

Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

4. Acrylate, beispielsweise Isooctyl- oder Ethyl- α -cyano- β , β -diphenylacrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Butyl- oder Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- α -carboxymethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, beispielsweise Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexa-methylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitritoltriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 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, das Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexa-methylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropyl-amino)ethan, das Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion und 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalamide, beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-etyloxanilid und sein Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butylloxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- und von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxanaliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyl-oxyphenyl)-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-propyl-oxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl-phenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyl-oxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-Dodecyl/Tridecyl-oxy-(2-hydroxy-propyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythryldiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythryldiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythryldiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Tristearylsorbityltriposphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

[0064] Weitere Additive, die in der Technik bekannt sind, werden zugegeben, wie beispielsweise Fließverbesserer und Adhäsionspromotoren.

[0065] Um die Photopolymerisation zu beschleunigen, ist es möglich, Amine, beispielsweise Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminobenzoat oder Michler-Keton zuzugeben. Die Wirkung der Amine kann durch die Zugabe von aromatischen Ketonen des Benzophenontyps intensiviert werden. Beispiele von Aminen, die als Sauerstoffänger verwendet werden können, sind substituierte N,N-Dialkylaniline, wie in EP 339841 beschrieben. Andere Beschleuniger, Cointiatoren und Antioxidationsmittel sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphoniumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie beispielsweise in EP 438123, in GB 2180358 und in JP Kokai Hei 6-68309 beschrieben.

[0066] Es ist außerdem möglich, Kettenüberträger, die in der Technik üblich sind, zu den erfindungsgemäßen

Zusammensetzungen zuzugeben. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzothiazol.

[0067] Die Photopolymerisation kann ebenso durch Zugabe weiterer Photosensibilisatoren oder Cointiatoren (D) beschleunigt werden, die die spektrale Empfindlichkeit verschieden oder erweitern. Diese sind speziell aromatische Carbonylverbindungen, beispielsweise Benzophenon, Thioxanthon, Anthrachinon und 3-Acyldumarinderivate, und ebenso 3-(Aroylmethylen)thiazoline, Campherchinon, aber ebenso Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

[0068] Das Härtingsverfahren kann insbesondere durch Zusammensetzungen, die pigmentiert werden (beispielsweise mit Titandioxid), und ebenso durch Zugabe einer Komponente, die unter thermischen Bedingungen freie Radikale bildet, beispielsweise eine Azoverbindung wie 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), ein Triazen, Diazosulfid, Pentazadien oder eine Peroxyverbindung, beispielsweise ein Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, beispielsweise t-Butylhydroperoxid, wie beispielsweise in EP 245639 beschrieben, unterstützt werden.

[0069] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weiteres Additiv (D) einen photoreduzierbaren Farbstoff, beispielsweise Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridin-Farbstoffe, und/oder Trihalogenmethylverbindungen, die durch Bestrahlung gespalten werden können, umfassen. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in EP 445624 beschrieben.

[0070] Weitere übliche Additive sind in Abhängigkeit der beabsichtigten Verwendung optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Benetzungsmittel oder Egalisierungsmittel. Um dicke und pigmentierte Beschichtungen zu härten, ist es geeignet, Glasmikrokügelchen oder pulverisierte Glasfasern zuzugeben, wie beispielsweise in US 5013768 beschrieben.

[0071] Die Wahl des Additivs wird in Abhängigkeit des Anwendungsbereiches und den Eigenschaften, die für diesen Bereich erforderlich sind, durchgeführt. Die oben beschriebenen Additive sind in der Technik üblich und werden folglich in Mengen zugegeben, die in der jeweiligen Anwendung normal sind.

[0072] Die Erfindung stellt ebenso Zusammensetzungen bereit, umfassend als Komponente (A) zumindest eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, die in Wasser emulgiert oder gelöst wird. Viele Varianten von diesen strahlungshärtbaren wässrigen Vorpolymerdispersionen sind kommerziell erhältlich. Unter einer Vorpolymerdispersion ist eine Dispersion aus Wasser und zumindest einem darin dispergierten Vorpolymer zu verstehen. Die Konzentration an Wasser in diesen Systemen beträgt beispielsweise 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Die Konzentration des strahlungshärtbaren Vorpolymers oder Vorpolymergemisches beträgt beispielsweise 95 bis 20 Gew.-%, insbesondere 70 bis 40 Gew.-%. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der Prozentangaben, die für Wasser und Vorpolymer angegeben werden, in jedem Fall 100, wobei Hilfsmittel und Additive in variierenden Mengen in Abhängigkeit der beabsichtigten Verwendung zugegeben werden.

[0073] Die strahlungshärtbaren, filmbildenden Vorpolymere, die in Wasser dispergiert und oftmals ebenso gelöst sind, sind wässrige Vorpolymerdispersionen aus mono- oder polyfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Vorpolymeren, die an sich bekannt sind, durch freie Radikale initiiert werden können und beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 mol polymerisierbare Doppelbindungen pro 100 g Vorpolymer und ein mittleres Molekulargewicht von beispielsweise zumindest 400, insbesondere 500 bis 10.000 haben. Vorpolymere mit höheren Molekulargewichten können jedoch ebenso in Abhängigkeit der beabsichtigten Anwendung in Betracht gezogen werden. Gebrauch wird beispielsweise von Polyestern gemacht, enthaltend polymerisierbare C-C-Doppelbindungen und mit einer Säurezahl von nicht mehr als 10, von Polyestern, enthaltend polymerisierbare C-C-Doppelbindungen, von Hydroxylenthaltenden Reaktionsprodukten eines Polyepoxids, enthaltend zumindest zwei Epoxidgruppen pro Molekül, mit zumindest einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, von Polyurethan(meth)acrylaten und von Acrylcopolymeren, die α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthalten, wie in EP 12339 beschrieben. Gemische aus diesen Vorpolymeren können ebenso verwendet werden. Ebenso geeignet sind die polymerisierbaren Vorpolymere, beschrieben in EP 33896, die Thioetheraddukte von polymerisierbaren Vorpolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von zumindest 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 mol an polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen pro 100 g Vorpolymer sind. Andere geeignete wässrige Dispersionen, basierend auf speziellen Alkyl(meth)acrylatpolymeren, sind in EP 41125 beschrieben, und geeignete wasserdispergierbare, strahlungshärtbare Vorpolymere von Urethanacrylaten können in DE 2936039 gefunden werden.

[0074] Weitere Additive, die in diese strahlungshärtbaren wässrigen Vorpolymerdispersionen einbezogen

werden können, sind Dispersionhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidationsmittel, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, beispielsweise Talk, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Egalisierungsmittel, Schmiermittel, Benetzungsmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Antischaummittel und andere Hilfsmittel, die in der Farbtechnologie üblich sind. Geeignete Dispersionshilfsmittel sind wasserlösliche organische Verbindungen, die von hoher Molekularmasse sind und polare Gruppen enthalten, wobei Beispiele Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether sind. Emulgatoren, die verwendet werden können, sind nicht-ionische Emulgatoren und nach Bedarf ebenso ionische Emulgatoren.

[0075] In bestimmten Fällen kann es vorteilhaft sein, Gemische aus zwei oder mehreren der neuen Makrophotoinitiatoren zu verwenden. Es ist natürlich ebenso möglich, Gemische mit bekannten Photoinitiatoren (C) zu verwenden, beispielsweise Gemische mit Benzophenon, Benzophenonderivaten, Acetophenon, Acetophenonderivaten, beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketone oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, z. B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, z. B. Dimethylberzilketal, Phenylglyoxylsäureester und Derivate davon, Dimerphenylglyoxylsäureester, Monoacylphosphinoxide, z. B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, Bis(2,6-Di-methoxy-benzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pentyl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Ferroceniumverbindungen oder Titanocene, z. B. Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-pyrryl-phenyl)titan.

[0076] Wo die neuen Makrophotoinitiatoren in Hybridsystemen eingesetzt werden, wird zusätzlich zu den neuen Radikalhärtern Gebrauch von kationischen Photoinitiatoren, beispielsweise Peroxidverbindungen, wie Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide werden in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17–25 beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodoniumsalze, wie beispielsweise in US 4950581, Spalte 18, Ziele 60 bis Spalte 19, Zeile 10, beschrieben, oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, beispielsweise $(\eta^6\text{-Isopropylbenzol})(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat}$ gemacht.

[0077] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen umfassen im allgemeinen 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, des Makrophotoinitiators, basierend auf der Zusammensetzung. Die Menge bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatoren, wenn Gemische aus Initiatoren eingesetzt werden. Folglich bezieht sich die Menge entweder auf den Photoinitiator (B) oder die Photoinitiatoren (B) + (C).

[0078] Im Stand der Technik ist das bekannteste Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren die anionische Polymerisation. Dieses Verfahren ist jedoch gegenüber Verunreinigungen oder niedriger Polymerisationstemperatur empfindlich, und ist nur für eingeschränkte Arten von Monomeren geeignet. Von mehreren Versuchen, Blockcopolymere mittels Radikalkettenpolymerisation herzustellen, ist berichtet worden. In J. Macromol Sci. Chem., A28(1), S. 129–141 (1991) offenbarten Yagci und seine Mitarbeiter beispielsweise die Herstellung eines Blockcopolymeren unter Verwendung einer Azoverbindung mit photoinitiiierenden Gruppen. Diese Initiatoren weisen jedoch eine schlechte thermische Stabilität auf und sind aufgrund der Azogruppe explosiv. Außerdem verbreiterten die durch das beschriebene Verfahren erhaltenen Makrophotoinitiatoren die Molekulargewichtsverteilung. Popielarz setzte Verbindungen mit thermischen Kettenübertragungseinheiten und thermischen Initiierungseinheiten ein, um ein Blockcopolymer herzustellen. Der Makrophotoinitiator wird durch thermische Polymerisation eines Monomers in Gegenwart einer Verbindung hergestellt, die als ein Kettenüberträger fungiert. Erneut werden Azoverbindungen eingesetzt, die instabil und explosiv sind. Außerdem zersetzen sich einige der Azogruppen sogar während der Herstellung der Makrophotoinitiatoren und verlieren die Eigenschaft zum Polymerisieren des zweiten Monomers. Blockcopolymere sind nicht aus Makrophotoinitiatoren hergestellt worden, die thermisch stabil sind, und haben bisher eine enge Molekulargewichtsverteilung.

[0079] Folglich sind ein anderer Gegenstand der Erfindung Blockcopolymere, die durch die Photopolymerisation der oben beschriebenen Makrophotoinitiatoren mit radikalkettenpolymerisierbaren Monomeren erhalten werden, insbesondere Blockcopolymere, die durch Photopolymerisieren von Monomeren der Formel XIII und einem Makrophotoinitiator, wie oben beschrieben, erhalten werden.

[0080] Monomere, die für die Herstellung der Blockcopolymere nützlich sind, weisen die Formel XIII, wie oben beschrieben, auf.

[0081] Diese Monomere können hydrophil, amphiphil oder hydrophob sein.

[0082] Beispiele von hydrophilen Monomeren sind (Meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Isopro-

penyl(meth)acrylamid, N-Vinylformamid, (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, n-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)(meth)acrylat, 4-Hydroxystyrol, 4-Hydroxymethylstyrol, p-1-(2-Hydroxybutyl)styrol, p-1-(2-Hydroxypropyl)styrol, p-2-(2-Hydroxypropyl)styrol und Styrolsulfonsäure.

[0083] Beispiele von amphiphilen Monomeren oder Oligomeren sind (Meth)acrylnitril, N-(Meth)acrylmorpholin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylmethylether, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxypoly(ethylenglykol)mono(meth)acrylat, Poly(propylenglykol)mono(meth)arylat, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 4-Vinylbenzyltetrahydrofurfurylether und Glycidyl(meth)acrylat. Beispiele von hydrophoben Monomeren sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, 1-Naphthyl(meth)acrylat, 2-Naphthyl(meth)arylat, Adamantyl(meth)acrylat, Styrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, α -Methoxystyrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 3-Nitrostyrol, 4-Chlormethylstyrol, 4-Aminostyrol, 4-tert-Butylstyrol; 4-tert-Butoxycarbonyloxystyrol, 3-Bromstyrol, 4-Bromstyrol, 2-Chlorstyrol, 3-Chlorstyrol, 4-Chlorstyrol, 4-Cyanostyrol, 4-Cyclohexylstyrol, Dimethylaminomethylstyrol, Pentachlorstyrol, 4-Iodstyrol, β -Methoxystyrol, 2-Methoxystyrol, 4-Methoxystyrol, 1-Vinylnaphtalin, 2-Vinylnaphtalin, Vinylacetat, Vinylpropionat, Isobutylvinylether, Vinylchlorid, 4-Vinylbenzylchlorid, 2-Fluorethyl(meth)acrylat, Perfluorocyclohexyl(meth)acrylat, Perfluorooctyl(meth)acrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, 2,2,2-Trifluorethyl(meth)acrylat und 3-(Trifluormethyl)benzyl(meth)acrylat. Die Monomere können allein oder in jeglichen gewünschten Gemischen verwendet werden.

[0084] Folglich werden beispielsweise die folgenden Blockcopolymeren erhalten: Polystyrol-block-polybutadien, Polystyrol-block-polyisobuten, Polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat) oder Polyisoprenblock-poly(tert-butylmethacrylat), das beispielsweise als Schmiermittel oder Öl eingesetzt werden kann; Poly(ethylhexylmethacrylat)-block-poly(methacrylsäure), die beispielsweise als Pigmentdispersionemittel oder ein Emulsionsstabilisator eingesetzt werden kann; Polystyrol-block-polybutadien, Polystyrol-block-poly(methylacrylat), (Polyacrylnitril-statistisches-polystyrol)-block-(polystyrol-statistischespolybutadien), Polybutadien-block-poly(dimethylitaconat), das beispielsweise als thermoplastische Elastomere eingesetzt werden kann; Polystyrol-block-poly(vinylacetat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(vinylacetat), das beispielsweise als polymeres Additiv für Polyesterharz-FRP-Formgebung eingesetzt werden kann; {Poly(butylmethacrylat)-statistisches-poly(methylmethacrylat)}-block-poly(perfluorethylacrylat), Polystyrol-block-poly(hydroxyethylmethacrylat), das beispielsweise als Oberflächenbehandlungsreagens eingesetzt werden kann; Polystyrol-block-poly(tert-butylmethacrylat), Polystyrol-block-poly(methylmethacrylat), Polystyrol-block-poly(tert-butylacrylat), Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin), Polystyrol-block-poly(2-vinylpyridin), Polystyrol-block-poly(tert-butylstyrol), Polybutadien-block-poly(methylmethacrylat), Polyisopren-block-poly(methylmethacrylat), Polybutadien-block-poly(tert-butylacrylat), Polyisopren-block-poly(tert-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(tert-butylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(tert-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-vinylpyridin), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(4-vinylpyridin), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(tert-butylacrylat), Poly(tert-butylacrylat)-block-poly(2-vinylpyridin), Poly(tert-butylacrylat)-block-poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin)-block-poly(4-vinylpyridin) und so weiter.

[0085] Beispiele für amphiphile Blockcopolymeren sind Polystyrol-block-poly(natriummethacrylat), Polystyrol-block-poly(natriumacrylat), Polystyrol-block-poly(methacrylsäure), Polystyrolblock-poly(acrylsäure), Polystyrol-block-poly(N-methyl-4-vinylpyridiniodid), Polystyrolblock-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniodid), Polystyrol-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Polystyrol-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Polystyrol-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Polystyrol-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Polyisopren-block-poly(natriummethacrylat), Polyisopren-block-poly(natriumacrylat), Polyisopren-block-poly(methacrylsäure), Polyisopren-block-poly(acrylsäure), Polyisopren-block-poly(N-methyl-4-vinylpyridiniodid), Polyisopren-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniodid), Polyisopren-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Polyisopren-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Polybutadien-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Polybutadien-block-poly(natriummethacrylat), Polybutadien-block-poly(natriumacrylat), Polybutadien-block-poly(methacrylsäure), Polybutadien-block-poly(acrylsäure), Polybutadien-block-poly(N-methyl-4-vinylpyridiniodid), Polybutadien-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniodid), Polybutadien-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Polybutadien-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Polybutadien-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Polybutadien-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(natriummethacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(natriumacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(methacrylsäure), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(acrylsäure), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(N-methyl-4-vinylpyridiniodid), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniodid), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat) und so weiter.

ly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(natriummethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(natriumacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(methacrylsäure), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(acrylsäure), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly-(N-methyl-4-vinylpyridiniodid), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniodid), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(ethylhexylmethacrylat)-block-poly(acrylsäure), Poly(ethylhexylacrylat)-block-poly(methacrylsäure), Poly(ethylhexylacrylat)-block-poly(acrylsäure).

[0086] Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymers der Formel XV, dadurch gekennzeichnet, daß ein Makrophotoinitiator, wie oben beschrieben, und zumindest ein radikalkettenpolymerisierbares Monomer gemischt und mit Licht bestrahlt werden.

[0087] Die Photopolymerisation kann in Masse oder in jeder Lösung bei jeder Konzentration durchgeführt werden. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon; Ether, wie Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isobutylalkohol-1,2,6-Hexantriolglycerin; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, N,N-Diethylformamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpropionamid; Pyrrolidone, wie 1-Methyl-2-pyrrolidon, Pyrrolidon- ϵ -caprolactam; Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Tri(methylenglykol), Tri(ethylenglykol), Hexylenglykol, Di(ethylenglykol), Diethylenglykol, Di(propylenglykol), Poly(ethylenglykol); Glykolether, wie 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-(2-Methoxy)ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Di(ethylenglykol)monomethylether, Di(ethylenglykol)monoethylether, Di(ethylenglykol)monobutylether, Tri(ethylenglykol)monoethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Ethoxy-2-propanol, Di(propylenglykol)monomethylether, Di(propylenglykol)monoethylether, Tri(propylenglykol)monomethylether, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol; halogenerter Kohlenwasserstoff, wie Chloroform oder Methylenchlorid. Das Lösungsmittel kann ebenso in Form eines Gemisches aus zwei oder mehreren der obengenannten Lösungsmittel vorliegen.

[0088] Es ist geeignet, die Polymerisation in einer inerten Atmosphäre durchzuführen, um die Inaktivierung der erzeugten Radikale zu vermeiden. Beispiele von geeigneten Inertgasen sind Stickstoff, Helium, Neon, Argon und Xenon.

[0089] Die Polymerisation wird normalerweise bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt, bei der die Monomere polymerisiert werden können. Die Temperatur hängt stark von der Wahl des Monomers und Lösungsmittels ab. Sie sollte höher als der Schmelzpunkt der eingesetzten Monomere und Lösungsmittel und niedriger als deren Siedepunkt sein. Die Temperatur wird im allgemeinen in dem Bereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen. Die Photopolymerisation kann ebenso gemäß dem Verfahren, das in WO 98/37105 beschrieben ist, durchgeführt werden, um Oligomere mit einem spezifischen Molekulargewicht herzustellen.

[0090] Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte der erhaltenen Blockcopolymere können durch ein bekanntes Verfahren, wie GPC-Messung bestimmt werden, kalibriert durch Standardstyrol oder/und Methacrylat, und liegen in dem Bereich von 300 bis 10.000.000, bevorzugt 500 bis 1.000.000.

[0091] Blockcopolymere sind im allgemeinen für verschiedene Anwendungen nützlich, und ebenso können die Blockcopolymere gemäß der Erfindung für verschiedene Zwecke eingesetzt werden. Polystyrol-block-polybutadien oder Polystyrol-block-polyisobuten kann beispielsweise eine Schlüsselkomponente für „Tiefemperaturhaftermittel für photographische Materialien“ sein, wie in US 4126464 offenbart.

[0092] Poly(tert-butylmethacrylat)-block-polybutadien oder Poly(tert-butylmethacrylat)-block-polyisopren können beispielsweise als Schmiermittel eingesetzt werden, wie in US 5002676 offenbart. Amphiphile Blockcopolymere, speziell Poly(hydroxyhexylmethacrylat)-block-{poly(methylmethacrylat)-statistische-poly(acrylsäure)} oder Poly(hydroxyhexylmethacrylat)-block-poly(methylmethacrylat), werden beispielsweise als bioverträgliche Polymere für medizinische Materialien eingesetzt, wie in JP 3-223377 A beschrieben. Polystyrol-block-polydien, speziell Polystyrol-block-polybutadien und Polystyrol-block-polyisopren, kann als ein Material für eine Bildresistenzzusammensetzung eingesetzt werden, wie es beispielsweise in US 5318877 offenbart ist. Poly(ethylhexylmethacrylat)-block-poly(methacrylsäure) zeigt eine sehr gute Pigmentdispersierbarkeit und Emulsionsstabilität, wie in einem Artikel in Progress in Organic Coating 27 (1996), 255–260 beschrieben.

[0093] Gemäß Ueda, Kagaku To Kogyo [Chemical Industry Japan], 70(5), 184–190, sind die folgenden Blockcopolymere für viele Zwecke geeignet, beispielsweise als thermoplastische Elastomere: Polystyrol-block-polybutadien, Poly(methylacrylat)-block-polystyrol, (Polyacrylnitril-statistisches-polystyrol)-block-(polystyrol-statistisches-polybutadien), Poly(dimethylitaconat)-block-polybutadien; als polymere Additive für Polyesterharz-FRP-Formgebung: Polystyrol-block-poly(vinylacetat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(vinylacetat); als Oberflächenbehandlungsreagens: {Poly(butylmethacrylat)-statistischespoly(methylmethacrylat)}-block-poly(perfluorethylacrylat), Poly(hydroxyethylmethacrylat)block-polystyrol.

[0094] Folglich ist der Gegenstand der Erfindung die Verwendung von Blockcopolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung für die Herstellung von Pigmentdispersionen, Emulsionsstabilisatoren, plastischen Elastomeren, Antischumpfmitteln, Beschichtungen, Pulverbeschichtungen, medizinischen Materialien, Bildmaterialien, thermischen Transferbilderzeugungsharzen; zur Herstellung von Klebrigmachern für Haftmittel, Grundharze für Heißschmelzhaftmittel, Haftkleber, oder Lösungsmittel-aufgetragene Haftmittel, Laminierhaftmittel für Glas, Haftmittel zum Anhaften eines Polymers; zur Herstellung von Öladditiven zur Rauchunterdrückung, Viskositätsmodifikatoren für Schmieröle, Fließpunkt-Erniedriger für Treibstoffe oder Öle; zur Herstellung von Modifikatoren für Asphalt, Drahtisolierungen oder -ummantelung, Härter für Polyolefine, Tropfhemmer für synthetische Polymere, Additive für Wachskerzen zur Rauchunterdrückung oder Tropfkontrolle, Blas- oder Gießfilme oder -folien, geschäumte Gegenstände, Schläuche, Faservliese, Dacheindeckungsmembranen, Zähigmacher für thermoplastische Kunststoffe oder Duroplasten, innere Weichmacher für Polymere, Capliner-Harze, Fein-Denier-Fasern, Verträglichkeitsvermittler, flexible Beutel, Einwickelpackfolien, als Grundlage für synthetische Schmiermittel; als Grundpolymer für Abdichtungen; als Grundharz für Teppichklebstoffe, als Additiv für thermoplastische Polymere, um die Haftung der Farbe darauf zu verbessern, oder als Klarsichtmittel. Diese Anwendungen werden beispielsweise in US 5880241 beschrieben.

[0095] Um die Photopolymerisation von einer der neuen Zusammensetzungen (umfassend einen Makrophotoinitiator und ein radikalkettenpolymerisierbares Monomer) durchzuführen oder um die Photopolymerisation zur Herstellung der Blockcopolymere gemäß der Erfindung durchzuführen, ist geeignete Bestrahlung, beispielsweise in Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen, erforderlich. Folglich wird eine große Anzahl an sehr unterschiedlichen Typen von Lichtquellen eingesetzt. Sowohl Punktquellen als auch Anordnungen („Lampenteppiche“) sind geeignet. Beispiele sind Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Quecksilberlampen mittleren Drucks, hohen Drucks und niedrigen Drucks, möglicherweise mit Metallhalogenidzusatzstoffen (Metallhalogenlampen), Mikrowellen-stimulierte Metaldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, elektronische Blitze, photographische Flutlichter, Leuchtdioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen der Lampe und dem Substrat, das gemäß der Erfindung belichtet werden soll, kann in Abhängigkeit der beabsichtigten Anwendung und des Typs und der Ausgabeleistung der Lampe variieren, und kann beispielsweise 2 cm bis 150 cm betragen. Laserlichtquellen, beispielsweise Excimer-Laser, wie KrF-Laser zur Belichtung bei 248 nm oder ArF-Laser sind ebenso geeignet. Laser in dem sichtbaren Bereich können ebenso eingesetzt werden. Durch dieses Verfahren ist es ebenso möglich, Leiterplatten in der Elektronik, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten und ebenso photographische Bildaufzeichnungsmaterialien herzustellen.

[0096] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen sowie die Blockcopolymere gemäß der Erfindung können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckertinte, als ein klares Finish, als ein weißes Finish, beispielsweise für Holz oder Metall, als Pulverbeschichtung, als ein Beschichtungsmaterial, unter anderem für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als eine Tageslicht-härtbare Beschichtung zur Herstellung von Gebäuden und Straßenmarkierungen, für photographische Reproduktionstechniken, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungstechniken oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösungsmitteln oder mit wässrigen Alkalien entwickelt werden können, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllzusammensetzungen, als Haftmittel, als Haftkleber, als Laminierharze, als Ätzresists oder Dauerresists, und als Lötmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung dreidimensionaler Gegenstände durch Massenhärten (UV-Härten in transparenten Formen) oder durch die Stereolithographie-technik, wie beispielsweise in US 4575330 beschrieben, zur Herstellung von Verbundstoffmaterialien (beispielsweise Styrolpolyester, die nach Bedarf Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsmittel enthalten können) und andere dickschichtige Zusammensetzungen, zur Beschichtung oder Versiegelung elektronischer Komponenten und Chips, oder als Beschichtungen für optische Fasern.

[0097] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind außerdem für die Herstellung von medizinischer Ausrüstung (beispielsweise Kontaktlinsen), Hilfsmitteln oder Implantaten geeignet. Ferner sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Gelen mit thermotropischen Eigenschaften geeignet, wie beispielsweise in DE 19700064 und EP 678534 beschrieben.

[0098] Folglich ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines Makrophotoinitiators gemäß der Erfindung zur Herstellung pigmentierter und nicht-pigmentierter Farben und Lacke, zur Herstellung klarer und pigmentierter wässriger Dispersionen, Pulverbeschichtungen, Druckertinten, Druckplatten, Haftmitteln, Zahnfüllungszusammensetzungen, Hohlleitern, optischen Schaltern, Farbsicherungssystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Verbundstoffzusammensetzungen, für photographische Reproduktionen, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, für Photoresists für elektronische Leiterplatten, zur Einkapselung elektrischer und elektronischer Komponenten, zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung dreidimensionaler Gegenstände mittels Stereolithographie oder Masehärtung, und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnung.

[0099] Die neuen Makrophotoinitiatoren können außerdem als Initiatoren zur Emulsionspolymerisationen, Perlpolymerisationen oder Suspensionspolymerisationen, als Polymerisationsinitiatoren zum Fixieren geordneter Zustände von flüssig-kristallinen Monomeren und Oligomeren oder als Initiatoren zum Fixieren von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

[0100] Bei Beschichtungsmaterialien werden häufig Gemische aus einem Vorpolymer mit polyungesättigten Monomeren verwendet, die außerdem ebenso ein monoungesättigtes Monomer umfassen können. Es ist hier das Vorpolymer, das in erster Linie die Eigenschaften des Beschichtungsfilms vorschreibt, und durch dessen Variieren kann der Facharbeiter die Eigenschaften des gehärteten Films beeinflussen. Das polyungesättigte Monomer fungiert als ein Vernetzungsmittel, welches den Film unlöslich macht. Das monoungesättigte Monomer fungiert als ein reaktives Verdünnungsmittel, welches verwendet wird, um die Viskosität ohne den Einsatz eines Lösungsmittels zu verringern. Ungesättigte Polyesterharze werden normalerweise in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem monoungesättigten Monomer, bevorzugt mit Styrol verwendet. Für Photoresists werden oftmals spezielle Einkomponentensysteme verwendet, beispielsweise Polymaleimide, Polychalkone oder Polyimide, wie in DE 2308830 beschrieben.

[0101] Der neue Makrophotoinitiator kann ebenso zur Polymerisation von strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen verwendet werden. Die Pulverbeschichtungen können auf festen Harzen und Monomeren, enthaltend reaktive Doppelbindungen, beispielsweise Maleate, Vinylether, Acrylate, Acrylamide und Gemische davon, basieren. Eine radikalisch UV-härtbare Pulverbeschichtung kann durch Mischen ungesättigter Polyesterharze mit festen Acrylamiden (beispielsweise Methylmethacrylamidoglycolat) und einem erfindungsgemäßen Photoinitiator ähnlich den Formulierungen, die beispielsweise in dem Dokument „Radiation Curing of Powder Coating“, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben sind, formuliert. Die Pulverbeschichtungen können ebenso Bindemittel enthalten, wie beispielsweise in DE 4228514 und in EP 636669 beschrieben. Radikalisch UV-härtbare Pulverbeschichtungen können ebenso durch Mischen ungesättigter Polyesterharze mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und mit einem neuen Photoinitiator (oder Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können ebenso Bindemittel umfassen, wie beispielsweise in DE 4228514 und in EP 636669 beschrieben. Die UV-härtbaren Pulverbeschichtungen können außerdem weiße oder gefärbte Pigmente umfassen. Beispielsweise kann bevorzugt Rutiltitandioxid in Konzentrationen von bis zu 50 Gew.-% eingesetzt werden, um eine gehärtete Pulverbeschichtung mit gutem Deckvermögen zu erhalten. Die Verfahrensweise umfaßt normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Sprühen des Pulvers auf das Substrat, beispielsweise Metall oder Holz, Schmelzen des Pulvers durch Erhitzen und, nachdem ein glatter Film gebildet wurde, Strahlungshärten der Beschichtung mit ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht unter Verwendung von beispielsweise Quecksilberlampen mittleren Drucks, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen gegenüber ihren wärmehärtbaren Gegenständen ist, daß die Fließzeit nach dem Schmelzen der Pulverteilchen verzögert werden kann, um die Bildung einer glatten, hochglänzenden Beschichtung zu gewährleisten. Im Gegensatz zu wärmehärtbaren Systemen können die strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen formuliert werden, damit sie bei niedrigeren Temperaturen ohne unerwünschte Wirkung des Verkürzens ihrer Lebenszeit schmelzen. Aus diesem Grund sind sie als Beschichtungen für wärmeempfindliche Substrate, beispielsweise Holz oder Kunststoff, geeignet. Zusätzlich zu dem neuen Photoinitiator können die Pulverbeschichtungsformulierungen UV-Absorber umfassen. Geeignete Beispiele werden in den Abschnitten 1 bis 8 aufgelistet.

[0102] Die neuen photohärtbaren Zusammensetzungen sind beispielsweise als Beschichtungsmaterialien für Substrate aller Art, beispielsweise Holz, Textilien, Papier, Keramiken, Glas, Kunststoffen wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, speziell in Form von Folien, und ebenso Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf die eine Schutzschicht aufgetragen werden soll, oder mittels bildweiser Belichtung, um ein Bild zu erzeugen, geeignet.

[0103] Die Beschichtung der Substrate kann durch Auftragen einer flüssigen Zusammensetzung, einer Lösung oder einer Suspension auf das Substrat durchgeführt werden. Die Wahl der Lösungsmittel und der Konzentration hängt prinzipiell vom Typ der Zusammensetzung und von der Beschichtungstechnik ab. Das Lösungsmittel sollte inert sein, d. h. es sollte keiner chemischen Reaktion mit den Komponenten unterliegen, und sollte nach dem Beschichten im Verlauf des Trocknens erneut entfernt werden können. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylacetone, Isobutylmethylketon, Cyclopentanone, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Ethylacetat, n-Butylacetat und Ethyl-3-ethoxypropionat. Die Lösung wird gleichmäßig auf ein Substrat mittels bekannter Beschichtungstechniken aufgetragen, beispielsweise durch Aufschleudern, Tauchbeschichten, Beschichten mit Rakel, Gießlackieren, Bürsten, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen, und Umkehrwalzenstreichverfahren und ebenso mittels elektrophoretischer Abscheidung. Es ist ebenso möglich, die photoempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger aufzutragen und dann das Endsubstrat, beispielsweise eine kupferbeschichtete Leiterplatte, durch Übertragen der Schicht mittels Laminierung, zu beschichten.

[0104] Die aufgetragene Menge (Beschichtungsdicke) und die Beschaffenheit des Substrats (Schichtträger) sind von dem gewünschten Anwendungsgebiet abhängig. Der Bereich an Beschichtungsdicken umfaßt im allgemeinen Werte von etwa 0,1 µm bis mehr als 100 µm, beispielsweise 20 nm oder 0,02 bis 10 cm, bevorzugt 0,02 bis 2 cm.

[0105] Die Erfindung richtet sich daher ebenso auf ein Substrat, das mit einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung, wie oben beschrieben, beschichtet ist.

[0106] Die neuen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden außerdem Anwendung als negative Resists mit sehr hoher Empfindlichkeit für Licht und können in einem wässrigen alkalischen Medium ohne Quellen entwickelt werden. Sie sind als Photoresists für die Elektronik (elektroplattierende Resist, Ätzmaske, Lötresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckplatten, für die Herstellung von Druckformen für Hochdruck, Flachdruck, Kupfertiefdruck oder von Siebdruckformen, zur Herstellung von Reliefkopien, beispielsweise zur Herstellung von Texten in Blindenschrift, für die Herstellung von Briefmarken, zur Verwendung beim chemischen Mahlen oder als ein Mikroresist bei der Herstellung von integrierten Schaltungen geeignet. Diese möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der Beschichtungssubstrate sind noch unterschiedlich.

[0107] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen finden ebenso Anwendung für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Materialien für die Bildaufzeichnung oder Bildreproduktion (Kopien, Reprographie), die uni- oder polychromatisch sein kann. Außerdem sind die Materialien für Farbprüfsysteme geeignet. In dieser Technologie können Formulierungen, enthaltend Mikrokapseln, angewendet werden, und für die Bilderzeugung kann der Strahlungshärtung eine thermische Behandlung folgen. Diese Systeme und Technologien und ihre Anwendungen werden beispielsweise in US 5376459 offenbart.

[0108] Substrate, die für photographische Informationsaufzeichnungen verwendet werden, umfassen beispielsweise Filme aus Polyester, Celluloseacetat oder Polymer-beschichteten Papieren; Substrate für Offsetdruckformen werden speziell mit Aluminium behandelt, Substrate zur Herstellung von Leiterplatten sind kupferbeschichtete Lamine, und Substrate zur Herstellung von integrierten Schaltungen sind Siliciumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen beträgt im allgemeinen etwa 0,5 µm bis 10 µm, während sie für Leiterplatten 1,0 µm bis etwa 100 µm beträgt.

[0109] Nach der Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel entfernt, im allgemeinen durch Trocknen, um eine Beschichtung des Photoresists auf dem Substrat zu hinterlassen.

[0110] Der Ausdruck „bildweise“ Belichtung umfaßt sowohl Belichtung durch eine Photomaske, umfassend ein vorbestimmtes Muster, beispielsweise einen Objektträger, als auch Exponierung mittels eines Lasers oder Lichtstrahls, der unter Computersteuerung über die Oberfläche des beschichteten Substrats bewegt wird und in dieser Weise ein Bild erzeugt, und Strahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. Es ist ebenso möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu verwenden, die Pixel für Pixel angesprochen werden können, um digitale Bilder zu erzeugen, wie beispielsweise von A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, S. 275–281, und von K.-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, S. 34–37, beschrieben. Nach der bildweisen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es von Vorteil sein, die thermische Behandlung für kurze Zeit durchzuführen. In diesem Fall werden nur die belichteten Abschnitte thermisch gehärtet. Die eingesetzten Temperaturen betragen im allgemeinen 50 bis 150 °C, bevor-

zugt 80 bis 130 °C; die Zeit der thermischen Behandlung liegt im allgemeinen zwischen 0,25 und 10 Minuten. Die photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend den Makrophotoinitiator, sowie die Blockcopolymerem gemäß der Erfindung können in Farbfilterresists (Farbmosaik) verwendet werden.

[0111] Die photohärtbare Zusammensetzung kann außerdem in einem Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten oder Photoresists verwendet werden, wie beispielsweise in DE 4013358 beschrieben. Bei einem solchen Verfahren wird die Zusammensetzung für eine kurze Zeit mit sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von zumindest 400 nm ohne eine Maske vor, gleichzeitig oder nach der bildweisen Bestrahlung belichtet.

[0112] Nach der Belichtung und, wenn implementiert, thermischen Behandlung werden die nicht-belichteten Flächen der photoempfindlichen Beschichtung mit einem Entwickler in einer an sich bekannten Weise entfernt.

[0113] Wie bereits erwähnt, können die neuen Zusammensetzungen durch wässrige Alkalis entwickelt werden. Besonders geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind wässrige Lösungen aus Tetraalkylammoniumhydroxiden oder Alkalimetallsilikaten, Phosphaten, Hydroxiden und Carbonaten. Geringe Mengen an Benetzungsmittel und/oder organischen Lösungsmitteln können ebenso nach Bedarf zu diesen Lösungen zugegeben werden. Beispiele von typischen organischen Lösungsmitteln, die zu den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugegeben werden können, sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton und Gemische aus diesen Lösungsmitteln.

[0114] Photohärten ist von großer Wichtigkeit für Druckereien, da die Trocknungszeit der Tinte ein kritischer Faktor für die Herstellungsrate von graphischen Produkten ist, und sollte in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen. UV-härtbare Tinten sind für Siebdruck und Offsettinten besonders wichtig.

[0115] Wie bereits oben genannt, sind die neuen Zusammensetzungen zur Herstellung von Druckplatten geeignet. Diese Anmeldung nutzt beispielsweise Gemische aus löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien und/oder Styrol/Isoprenkautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten, enthaltend Carboxylgruppen, Polyvinylalkohole oder Urethanacrylate mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamide und/oder Methacrylamide, oder Acrylate und/oder Methacrylate, und einem Photoinitiator. Filme und Platten von diesen Systemen (naß oder trocken) werden über dem Negativ (oder Positiv) des Druckoriginals belichtet, und die nicht-gehärteten Teile werden anschließend unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels oder wässrigen Lösungen ausgewaschen. Ein anderer Bereich, wo das Photohärten eingesetzt wird, ist die Beschichtung von Metallen, in dem Fall beispielsweise der Beschichtung von Metallplatten und -rohren, Dosen oder Flaschendeckeln, und das Photohärten von Polymerbeschichtungen, beispielsweise Boden- oder Wandabdeckungen, basierend auf PVC. Beispiele des Photohärtens von Papierbeschichtungen sind farblose Lacke von Etiketten, Plattenhüllen und Buchdecken.

[0116] Ebenso von Interesse ist die Verwendung der neuen Verbindungen und Photoinitiatorsysteme für das Härten von Formgegenständen aus Verbundstoffzusammensetzungen. Die Verbundstoffverbindung bestehend aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, beispielsweise einem Glasfasergewebe, oder alternativ beispielsweise Pflanzenfasern [cf. K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366–370], welches mit der photohärtenden Formulierung imprägniert wird. Formteile, umfassend Verbundstoffverbindungen, wenn unter Verwendung der neuen Verbindungen hergestellt, erreichen ein hohes Niveau an mechanischer Stabilität und Beständigkeit. Die neuen Verbindungen können ebenso als Photohärtungsmittel beim Formen, Imprägnieren und Beschichten von Zusammensetzungen eingesetzt werden, wie beispielsweise in EP 7086 beschrieben. Beispiele von solchen Zusammensetzungen sind Gelbeschichtungsharze, die strengen Erfordernissen bezüglich der Härtingsaktivität und Vergilbungsbeständigkeit unterliegen, und faserverstärkte Formen, beispielsweise lichtstreuende Platten, die eben sind und Längs- oder Querriffelung aufweisen. Techniken zur Herstellung dieser Formen, wie Handauflegeverfahren, Sprühauflegeverfahren, Schleuderguß oder Heizwicklung, werden beispielsweise von P.H. Seiden in „Glas-faserverstärkte Kunststoffe“, [glass fiber-enforced plastics] Seite 610, Springer Verlag Berlin Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Beispiele von Gegenständen, die durch diese Techniken hergestellt werden können, sind Boote, Faserplatten oder Spanplatten mit einer doppelseitigen Beschichtung von Glasfaser-verstärktem Kunststoff Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele zum Formen, Imprägnieren und Beschichten von Zusammensetzungen sind UP-Harzgelbeschichtungen für Formen, enthaltend Glasfasern (GRP), wie Wellplatten und Papierlaminat. Papierlaminat können auf Harnstoffharzen oder Melaminharzen basieren. Vor der Herstellung des Laminats wird die Gelbeschichtung auf einem Träger (beispielsweise einer Folie) hergestellt. Die neuen photohärtbaren Zusammensetzungen können ebenso zum Gießen von Harzen oder zum Einbetten von Gegenständen, beispielsweise elektronische Komponenten usw., verwendet werden. Die Härtung wird normalerweise unter Verwendung von Quecksilberlampen mittleren Drucks durchgeführt, wie sie bei der UV-Härtung üblich sind. Jedoch besteht ebenso Interesse an weniger intensiven

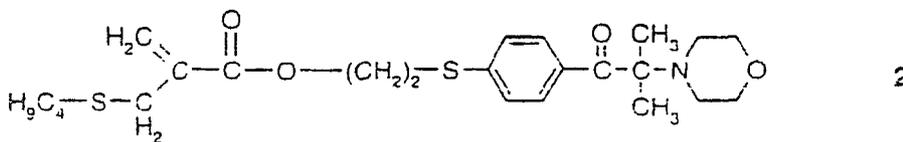
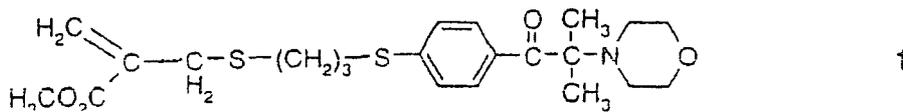
Lampen, beispielsweise vom Typ TL 40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht ungefähr der von Sonnenlicht. Es ist ebenso möglich, direktes Sonnenlicht zum Härten zu verwenden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbundstoffzusammensetzung aus der Lichtquelle in einem teilweise gehärteten, plastischen Zustand entfernt werden kann und mit anschließender vollständiger Härtung geformt werden kann.

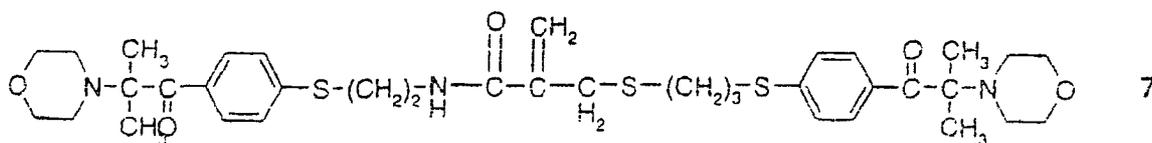
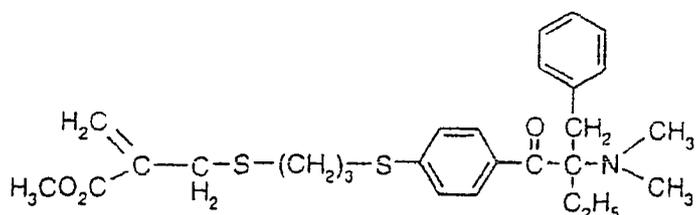
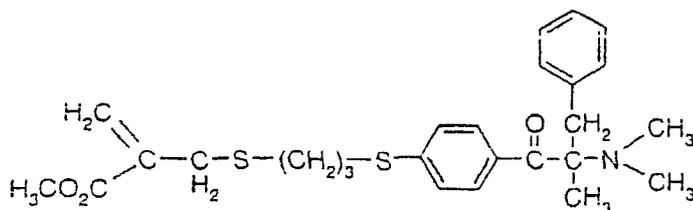
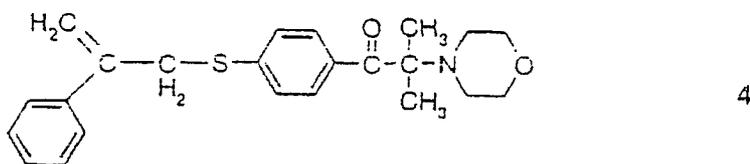
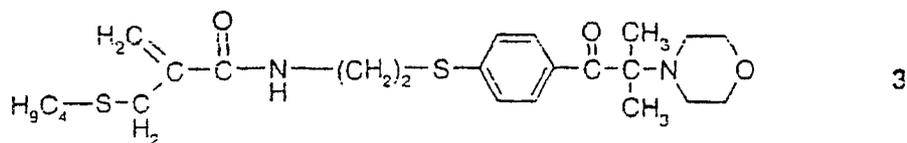
[0117] Die Zusammensetzungen und Verbindungen gemäß der Erfindung können für die Herstellung von Holographien, Hohlleitern, optischen Schaltern verwendet werden, wobei der Vorteil in der Entwicklung eines Unterschieds im Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Flächen liegt.

[0118] Die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Bildaufzeichnungstechniken und für die optische Produktion von Informationsträgern ist ebenso wichtig. Bei solchen Anwendungen, wie bereits oben beschrieben, wird die Schicht (naß oder trocken), die auf den Träger aufgebracht wurde, bildweise bestrahlt, beispielsweise durch eine Photomaske, mit UV- oder sichtbarem Licht, und die nicht-belichteten Flächen der Schicht werden durch Behandlung mit einem Entwickler entfernt. Die Auftragung der photohärtbaren Schicht auf Metall kann ebenso durch Elektroabscheidung durchgeführt werden. Die belichteten Flächen werden durch Vernetzen polymer und sind daher unlöslich und verbleiben auf dem Träger. Geeignete Färbung erzeugt sichtbare Bilder. Wo der Träger eine metallisierte Schicht ist, kann das Metall nach der Belichtung und Entwicklung an den nicht-belichteten Flächen weggeätzt oder durch Elektroplattieren verstärkt werden. In dieser Weise ist es möglich, elektronische Schaltungen und Photoresists herzustellen.

[0119] Die folgenden Beispiele stellen die Erfindung ausführlicher dar. Teile und Prozente werden wie in dem Rest der Beschreibung und in den Ansprüchen durch das Gewicht dargestellt, wenn nicht anders angegeben. Wo Alkylreste mit mehr als drei Kohlenstoffatomen ohne jegliche Erwähnung von spezifischen Isomeren bezeichnet werden, sind in jedem Fall die n-Isomere gemeint.

[0120] In den folgenden Beispielen werden die folgenden Photoinitiatoren mit Kettenübertragungsgruppen verwendet, um die erfindungsgemäßen Makrophotoinitiatoren herzustellen:





[0121] In den folgenden Beispielen

MMA = Methylmethacrylat (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. Tokyo Japan) und Styrol (Wako Pure Chemical Industries, Osaka Japan) werden gereinigt und unter Vakuum noch vor der Polymerisation destilliert.

Toluol (Wako Pure Chemical Industries, Osaka Japan) wird zur Reinigung destilliert.

AIBN = 2,2'-Azobisisobutyronitril (Nacalai Tesques, Kyoto Japan) wird verwendet, wie vom Anbieter erhalten.

GPC-Messung = Gelpermeationschromatographie (Verfahren unten beschrieben) fq

A) Herstellung von Photoinitiatoren mit Kettenübertragungsgruppen

Beispiel 1: 2-{3-[4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylsäuremethylester (1)

1.1 2-(4-Fluorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxyoxiran

[0122] 100,32 g (0,41 mol) 2-Brom-1-(fluorphenyl)-2-methylpropan-1-on, hergestellt durch Bromierung von 1-(4-Fluorphenyl)-2-methylpropan-1-on analog zu EP 3002, wurden in 80 ml trockenem Methanol gelöst. 24,3 g (0,45 mol) Natriummethoxid in einem Lösungsmittelgemisch aus 60 ml trockenem Methanol und 120 ml Chlorbenzol wurden tropfenweise bei 20 °C zugegeben. Das Methanol wurde dann abdestilliert und der Rest in Chlorbenzol aufgenommen. Das Salz wurde abfiltriert und die Chlorbenzollösung konzentriert. Das flüssige Rohprodukt, 90,8 g, wurde weiter durch Destillation 60 °C bei 0,2 mmHg gereinigt.

1.2 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

[0123] 69,3 g (0,35 mol) 2-(4-Fluorphenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxyoxiran und 200 ml trockenes Morpholin wurden gemischt, und das Gemisch wurde auf Rückflußtemperatur (etwa 130 °C) erhitzt. Nach 26 h wurde der Überschuß an Morpholin abdestilliert. Der Rest wurde in Toluol aufgenommen und mit Wasser und gesättigter

Natriumchloridlösung nacheinander gewaschen. Die Toluollösung wurde mit MgSO_4 getrocknet und konzentriert. Der Rest, 88,1 g, kristallisierte aus Ethanol mit einem Schmelzpunkt von 63 bis 66 °C.

1.3 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

[0124] 52,8 g (0,488 mol) 1,3-Propanedithiol wurden in 100 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und die Lösung wurde auf etwa 40 °C zusammen mit 22,0 g Kaliumcarbonat erhitzt. 20,0 g (0,08 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on in 50 ml trockenem Dimethylacetamid wurden tropfenweise über 14 h zugegeben. Die Suspension wurde für weitere 5 h gerührt, dann wurde der Feststoff abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Der Überschuss an 1,3-Propanedithiol und Toluol wurden abdestilliert. Der Rest wurde in Ethylacetat gelöst und die resultierende Lösung wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und konzentriert. Der Rest wurde aus Ethanol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt wies einen Schmelzpunkt von 67 bis 68 °C auf.

[0125] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): δ 1,31 (s, 6H), 1,39 (t, 1H), 2,00 (m, 2H), 2,57 (t, 4H), 2,70 (q, 2H), 3,13 (t, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,28 (d, 2H), 8,50 (d, 2H) bestätigt.

1.4 2-{3-[4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acryl-säuremethylester

[0126] 3,0 g (8,8 mmol) 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on wurden in 150 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden nacheinander 1,89 g (10,6 mmol) Methyl-2-(brommethyl)acrylat und 1,22 g (8,8 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, und über MgSO_4 getrocknet. Nach der Abdestillierung des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 3) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0127] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): δ 1,31 (s, 6H), 1,97 (m, 2H), 2,57 (m, 4H), 2,62 (t, 2H), 3,10 (t, 2H), 3,39 (s, 2H), 3,72 (m, 4H), 3,79 (s, 3H), 5,64 (s, 1H), 6,21 (s, 1H), 7,27 (d, 2H), 8,50 (d, 2H) bestätigt.

Beispiel 2: 2-Butylthiomethyl-acrylsäure-2-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)phenyl-thio]-ethylester (2)

2.1 1-[4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

[0128] 3,0 g (11,9 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 0,93 g (11,9 mmol) 2-Mercaptoethanol wurden in 10 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und die Lösung wurde auf etwa 50 °C zusammen mit 3,29 g Kaliumcarbonat über Nacht erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rest wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 3) als Elutionsmittel gereinigt.

[0129] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): δ 1,31 (s, 6H), 1,98 (t, 1H), 2,57 (m, 4H), 3,22 (t, 2H), 3,69 (m, 4H), 3,85 (q, 2H), 7,33 (d, 2H), 8,50 (d, 2H) bestätigt.

2.2 2-Butylthiomethyl-acrylsäure-2-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-ethylester

[0130] 1,0 g (3,2 mmol) 1-[4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl]-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 0,56 g (3,2 mmol) 2-(Butylthiomethyl)acrylsäure wurden in 20 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Zu der Lösung wurden 0,68 g (3,54 mmol) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimidhydrochlorid in 5 ml trockenem Dimethylacetamid zugegeben. Das Gemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zu dem Gemisch wurde Ethylacetat zugegeben. Das Gemisch wurde dann mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 2) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten. Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): δ 0,91 (t, 3H), 1,31 (s, 6H), 1,35–1,42 (m, 2H), 1,51–1,59 (m, 2H), 2,45 (t, 2H), 2,57 (m, 4H), 3,30 (t, 2H), 3,35 (s, 2H), 3,70 (m, 4H), 4,41 (t, 2H) 5,65 (s, 1H), 6,18 (s, 1H), 7,35 (d, 2H), 8,51 (d, 2H) behandelt.

Beispiel 3: 2-Butylthiomethyl-N-{2-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylsulfanyl]-ethyl}-acrylamid
(3)

3.1 1-[4-(2-Amino-ethylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on

[0131] 3,0 g (11,9 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 2,76 g (35,8 mmol) 2-Aminoethanthiol wurden in 30 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und die Lösung wurde auf etwa 70 °C zusammen mit 3,29 g Kaliumcarbonat über Nacht erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nachdem die organische Phase mit Wasser gewaschen wurde, wurde die Aminverbindung mit Salzsäurelösung (pH 1) extrahiert und mit Ethylacetat gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Natriumhydroxidlösung neutralisiert und mit Ethylacetat extrahiert. Diese organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde das gewünschte Produkt erhalten.

[0132] Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), δ 1,31 (s, 6H), 2,57(m, 4H), 3,01 (t, 2H), 3,17 (t, 2H), 3,69 (m, 4H), 7,30 (d, 2H), 8,50 (d, 2H) bestätigt.

3.2 2-Butylthiomethyl-N-{2-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylsulfanyl]-ethyl}acrylamid

[0133] 0,45 g (1,5 mmol) 1-[4-(2-Amino-ethylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 0,26 g (1,5 mmol) 2-(Butylthiomethyl)acrylsäure wurden in 15 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Zu der Lösung wurden 0,268 g (1,7 mmol) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid in 5 ml trockenem Dimethylacetamid, enthaltend 1% Methylenchlorid, zugegeben. Das Gemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zu dem Gemisch wurde Ethylacetat zugegeben und mit 1 N Salzsäurelösung, enthaltend Natriumchlorid, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 1) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0134] Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), δ 0,91 (t, 3H), 1,31 (s, 6H), 1,41 (m, 2H), 1,55 (m, 2H), 2,45 (t, 2H), 2,57 (m, 4H), 3,22 (t, 2H), 3,37 (s, 2H), 3,62 (q, 2H), 3,69 (m, 4H), 5,39 (s, 1H), 5,89 (s, 1H), 7,00 (br, 1H), 7,35 (d, 2H), 8,51 (d, 2H) bestätigt.

Beispiel 4: 2-Methyl-2-morpholin-4-yl-1-[4-(2-phenyl-allylsulfanyl-phenyl)]-propan-1-on (4)

4.1 (1-Brommethyl)benzol

[0135] 100 g N-Bromsuccinimid wurden zu dem Gemisch aus 250 ml α-Methylstyrol und 40 ml Kohlenstofftetrachlorid zugegeben. Das resultierende Gemisch wurde auf Rückfluß für 5 min erhitzt und in einem Eiswasserbad abgekühlt. Die Filtration und Konzentration ergaben die gewünschte Verbindung, 1-Brom-2-phenylpropan, und ein Isomer davon (65 : 35).

4.2 2-Phenyl-prop-2-en-1-thiol

[0136] 19,2 g Kaliumthioessigsäureacetat in 100 ml getrocknetem Dimethylacetamid wurden tropfenweise zu 25,5 g (1-Brommethyl-vinyl)benzol bei Raumtemperatur zugegeben. Nach dem Rühren für 16 h wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die Ethylacetatlösung wurde über MgSO₄ getrocknet und konzentriert, wodurch ein Rohöl erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Hexan gereinigt. 5,1 g des gereinigten Produktes wurden in 50 ml Ethanol gelöst. Zu der Lösung wurden 15 ml 2N Natriumhydroxidlösung zugegeben und das resultierende Gemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. 15 ml 2N Salzsäurelösung wurden zugegeben und das Ethanol wurde abdestilliert. Das Produkt wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung nacheinander gewaschen und dann über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 99) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0137] Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), δ 1,60 (t, 1H), 3,65 (d, 2H), 5,31 (s, 1H), 5,37 (s, 1H), 7,30–7,46 (m, 5H) bestätigt.

4.3 2-Methyl-2-morpholin-4-yl-1-[4-(1-phenyl-vinylthio)-phenyl]-propan-1-on

[0138] 3,18 g (12,7 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on und 1,84 g (12,2 mmol) 2-Phenyl-prop-2-en-1-thiol wurden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und die Lösung wurde mit 3,49 g Kaliumcarbonat über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rest wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (10 : 90) als ein Elutionsmittel gereinigt.

[0139] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), δ 1,31 (s, 6H), 2,56 (m, 4H), 3,70 (m, 4H), 4,13 (s, 2H), 5,38 (s, 1H), 5,45 (s, 1H), 7,26–7,48 (m, 7H), 8,49 (d, 2H) bestätigt.

Beispiel 5: 2-{3-[4-(2-Dimethylamino-2-methyl-3-phenyl-propionyl)-phenylthio]-propyl-thiomethyl}-acrylsäuremethylester (5)

5.1 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

[0140] 11,2 g Natriumhydrid (66% in Öl) wurden mit Hexan gewaschen, um Öl zu entfernen, und zu 200 ml trockenem Dimethylacetamid zugegeben. 50,0 g (0,256 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylaminopropan-1-on, hergestellt durch das in US 5534629 beschriebene Verfahren, wurden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und zu der obigen Lösung tropfenweise zugegeben. Danach wurden 48,2 g (0,282 mol) Benzylbromid langsam tropfenweise unter Rühren zugegeben, und bis auf 105 °C erwärmt. Nachdem das Gemisch bei 105 °C über Nacht gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rest wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 20) als Elutionsmittel gereinigt.

[0141] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), δ 1,17 (s, 3H), 2,33 (s, 6H), 2,96 (d, 1H), 3,39 (d, 1H), 6,87 (m, 2H), 7,03–7,13 (m, 5H), 8,55 (m, 2H) bestätigt.

5.2 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on

[0142] 22,8 g (0,21 mol) 1,3-Propanedithiol wurden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und die Lösung wurde auf etwa 50 °C zusammen mit 4,8 g Kaliumcarbonat erhitzt. 10,0 g 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-propan-1-on in 50 ml trockenem Dimethylacetamid wurden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde bei 50 °C über Nacht gerührt, dann wurde der Feststoff abfiltriert. Die Überschüsse an 1,3-Propanedithiol und Dimethylacetamid wurden abdestilliert. Zu dem Rest wurde Toluol zugegeben, dann wurde der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Toluol abdestilliert wurde, wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 9) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0143] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), δ 1,16 (s, 3H), 1,40 (t, 1H), 2,02 (m, 2H), 2,34 (s, 6H), 2,71 (q, 2H), 2,96 (d, 1H), 3,14 (t, 2H), 3,68 (d, 1H), 6,88 (m, 2H), 7,12 (m, 3H), 7,29 (d, 2H), 8,44 (d, 2H) bestätigt.

5.3 2-{3-[4-(2-Dimethylamino-2-methyl-3-phenyl-propionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylsäuremethylester

[0144] 1,5 g (4,0 mmol) 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropan-1-on wurden in 100 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden nacheinander 0,86 g (4,8 mmol) Methyl-2-(brommethyl)acrylat und 0,55 g (4,0 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, und das resultierende Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu Wasser zugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 7) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0145] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), δ 1,16 (s, 3H), 1,98 (m, 2H), 2,34 (s, 6H), 2,63 (t, 2H), 2,96 (d, 1H), 3,11 (t, 2H), 3,39 (s, 2H), 3,41 (d, 1H), 3,78 (s, 3H), 5,64 (s, 1H), 6,21 (s, 1H), 6,88 (m, 2H), 7,12 (m, 3H), 7,27 (d, 2H), 8,44 (d, 2H) bestätigt.

Beispiel 6: 2-{3-[4-(2-Benzyl-2-dimethylamino-butyryl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylsäuremethylester (6)

6.1 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on

[0146] 11,2 g Natriumhydrid (66% in Öl) wurden mit Hexan gewaschen, um Öl zu entfernen, und zu 200 ml trockenem Dimethylacetamid zugegeben. 50,0 g (0,256 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylaminopropan-1-on, hergestellt durch das in US 5534629 beschriebene Verfahren, wurden in 50 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und zu der obigen Lösung tropfenweise zugegeben. Danach wurden 34,1 g (0,282 mol) Benzylbromid langsam tropfenweise unter Rühren zugegeben, und bis auf 105 °C erwärmt. Nachdem das Gemisch bei 105 °C über Nacht gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser gegossen und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rest wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 9) als Elutionsmittel gereinigt.

[0147] Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), 1,19 (s, 3H), 2,28 (s, 6H), 2,42 (m, 1H), 2,70 (m, 1H), 4,79–4,93 (m, 2H), 5,51 (m, 1H), 7,05 (m, 2H), 8,53 (m, 2H) bestätigt.

6.2 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on

[0148] 25,0 g (0,23 mol) 1,3-Propanedithiol wurden in 80 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst, und 6,0 g Kaliumcarbonat wurden zugegeben. 10,0 g 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on in 20 ml trockenem Dimethylacetamid wurden tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde bei 50 °C über Nacht gerührt, dann wurde der Feststoff abfiltriert. Die Überschüsse von 1,3-Propanedithiol und Dimethylacetamid wurden abdestilliert. Zu dem Rest wurde Toluol zugegeben, dann wurde der Niederschlag abfiltriert. Nachdem Toluol abdestilliert wurde, wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 10) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0149] Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), 1,18 (s, 3H), 1,39 (t, 1H), 2,00 (m, 2H), 2,27 (s, 6H), 2,42 (m, 1H), 2,66–2,72 (m, 3H), 3,12 (t, 2H), 4,83–4,93 (m, 2H), 5,52 (m, 1H), 7,26 (d, 2H), 8,38 (d, 2H) bestätigt.

6.3 2-{3-[4-(2-Benzyl-2-dimethylamino-butyryl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylsäuremethyl

[0150] 1,88 g (4,8 mmol) 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-dimethylamino-2-methylpent-4-en-1-on wurden in 30 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung wurden nacheinander 1,03 g (5,8 mmol) Methyl-2-(brommethyl)acrylat und 0,66 g (4,8 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (1 : 7) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten. Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), δ 0,68 (t, 3H), 1,18 – 1,86 (m, 1H), 1,98 (m, 2H), 2,03–2,09 (m, 1H), 2,36 (s, 6H), 2,61 (t, 2H), 3,09 (t, 2H), 3,19 (s, 2H), 3,38 (s, 2H), 3,78 (s, 3H), 5,63 (s, 1H), 6,20 (s, 1H), 7,17–7,26 (m, 7H), 8,26 (d, 2H) bestätigt.

Beispiel 7:

N-{2-[4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-ethyl}-2-{3-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylamid (7)

7.1 2-{3-[4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylsäure

[0151] 3,0 g (8,8 mmol) 1-[4-(3-Mercaptopropylthio)phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on wurden in 70 ml Ethanol gelöst. Zu der Lösung wurden nacheinander 1,75 g (10,6 mmol) 2-(Brommethyl)acrylsäure und 2,44 g (17,6 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 7 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit 2% Salzsäurelösung neutralisiert, dann mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde die gewünschte Verbindung erhalten.

N-{2-[4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-ethyl}-2-{3-[4-(2-methyl-2-morpholin-4-ylpropionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylamid

[0152] 1,27 g (4,1 mmol) 1-[4-(2-Amino-ethylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholin-4-yl-propan-1-on, 1,75 g (4,1 mmol) 2-{3-[4-(2-Methyl-2-morpholin-4-yl-propionyl)-phenylthio]-propylthiomethyl}-acrylsäure und 0,69 g (4,5 mmol) 1-Hydroxy-1H-benzotriazolmonohydrat wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zu der Lösung wurden tropfenweise 0,70 g (4,5 mmol) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid in 10 ml Methylenchlorid für 1 h zugegeben. Das Gemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach dem Abdestillieren des Methylenchlorids wurde Ethylacetat zu dem Rest zugegeben. Das Gemisch wurde dann mit 2% Salzsäurelösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Ethylacetats wurde der Rest mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Ethylacetat-Hexan (2 : 1) als Elutionsmittel gereinigt, und ein öliges Produkt wurde erhalten.

[0153] Die Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), δ 1,31 (s, 12H), 1,97 (m, 2H), 2,57 (m, 8H), 2,62 (t, 2H), 3,10 (t, 2H), 3,21 (t, 2H), 3,38 (s, 2H), 3,60 (q, 2H), 3,69 (m, 8H), 5,38 (s, 1H), 5,81 (s, 1H), 6,79 (br, 1H), 7,26 (d, 2H), 7,33 (d, 2H), 8,48–8,52 (m, 4H) bestätigt.

Bestimmung der Kettenübertragungsrate der Photoinitiatoren:

[0154] Eine Lösung aus 3 mM 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) in Monomer wurde hergestellt. Proben, umfassend 2,00 ml AIBN-Lösung in einer 2-ml-Glasampulle und 0,1850, 0,0925, 0,0370, 0,0185 oder 0 mmol Photoinitiator, wurden durch Lösen des Photoinitiators in der AIBN-Lösung hergestellt. Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und die Polymerisation wurde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 h durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 100 ml Hexan gegossen, wodurch nicht-umgesetztes Monomer entfernt wurde, das gebildete Polymer wurde durch Filtration gesammelt und unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Kettenüberträgerkonstante des Photoinitiators wurde durch die Daten des zahlenmittleren Molekulargewichts (M_n) berechnet, bestimmt durch GPC-Messung (Gelpermeationschromatographie); kalibriert mit Standardpolystyrolen. Dieses Verfahren wird beispielsweise in J. Chromatogr., 83, 111 (1973) beschrieben. Die Standards der verschiedenen Photoinitiatoren wurden in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Molekulargewicht (M_w) wurde ebenso durch die obengenannte GPC-Messung bestimmt. M_w/M_n wird üblicherweise als ein Index für die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymere und Copolymere verwendet.

Tabelle 1: Kettenübertragungsrate (Ctr) der Photoinitiatoren für die Polymerisation von MMA und Styrol

Verbindung	Ctr für MMA	Ctr für Styrol
1	0,53	0,94
2	0,62	
4	0,91	0,68
7	0,28	

B) Herstellung von Makrophotoinitiatoren

Beispiel 8: Synthese von Makrophotoinitiator 1 (MPI-1)

2,1 ml MMA,
0,4 ml Toluol, enthaltend 0,925 M Verbindung 1, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol und
2,0 ml Toluol wurden in einer 5-ml-Ampulle gemischt.

[0155] Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und in einem Wasserbad bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 21 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen, wodurch nicht-umgesetzte Monomere entfernt wurden. Das ausgefällte Polymer wurde durch Filtration gesammelt und bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute betrug 1430 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) wurde als 23100 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; $M_w/M_n = 1,78$.

Beispiel 9: Synthese von Malaophotoinitiator 2 (MPI-2)

2,1 ml MMA,
1 ml Toluol, enthaltend 0,925 M Verbindung 4, hergestellt wie in Beispiel 4 beschrieben,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol und
1,4 ml Toluol wurden in einer 5-ml-Ampulle gemischt.

[0156] Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und in einem Wasserbad bei 60 °C für 21 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen, wodurch nicht-umgesetzte Monomere entfernt wurden. Das ausgefällte Polymer wurde durch Filtration gesammelt und bei 30 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute betrug 735 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 13300 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 1,50.

Beispiel 10: Synthese von Makrophotoinitiator 3 (MPI-3)

1,3 ml MMA.
2,0 ml Toluol, enthaltend 0,925 M Verbindung 7, hergestellt wie in Beispiel 7 beschrieben,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol und
1,2 ml Toluol wurden in einer 5-ml-Ampulle gemischt.

[0157] Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und in einem Wasserbad bei 60 °C für 21 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen, wodurch nicht-umgesetzte Monomere entfernt wurden. Das ausgefällte Polymer wurde durch Filtration gesammelt und bei 30 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute betrug 775 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 11300 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 1,47.

Beispiel 11: Synthese von Makrophotoinitiator 4 (MPI-4)

2,1 ml Styrol,
0,4 ml Toluol, enthaltend 0,925 M Verbindung 1, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol und
2,0 ml Toluol wurden in einer 5-ml-Ampulle gemischt.

[0158] Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und in einem Wasserbad bei 60 °C für 21 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen, wodurch nicht-umgesetzte Monomere entfernt wurden. Das ausgefällte Polymer wurde durch Filtration gesammelt und bei 30 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute betrug 407 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 6400 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 1,55.

Beispiel 12: Synthese von Makrophotoinitiator 5 (MPI-5)

2,1 ml Styrol,
0,2 ml Toluol, enthaltend 0,925 M Verbindung 5, hergestellt wie in Beispiel 5 beschrieben,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol und
2,2 ml Toluol wurden in einer 5-ml-Ampulle gemischt.

[0159] Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und in einem Wasserbad bei 60 °C für 21 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen, wodurch nicht-umgesetzte Monomere entfernt wurden. Das ausgefällte Polymer wurde durch Filtration gesammelt und bei 30 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute betrug 505 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 10700 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 1,72.

Beispiel 13: Synthese von Makrophotoinitiator 6 (MPI-6)

2,1 ml Styrol,
0,4 ml Toluol, enthaltend 0,925 M Verbindung 6, hergestellt wie in Beispiel 6 beschrieben,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol und
2,0 ml Toluol wurden in einer 5-ml-Ampulle gemischt.

[0160] Die Ampulle wurde unter Argonstrom verschlossen und in einem Wasserbad bei 60 °C für 21 h erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen, wodurch nicht-umgesetzte Monomere entfernt wurden. Das ausgefällte Polymer wurde durch Filtration gesammelt und bei 30 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute betrug 372 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 7800 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 1,58.

C) Herstellung von Blockcopolymeren

Beispiel 14: Synthese von Blockcopolymer 1 (BC-1)

[0161] 50 mg MPI-2, hergestellt wie in Beispiel 9 beschrieben (Mn = 13300), wurden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wurde unter Argonstrom verschlossen und für 1 Stunde mit UV-Lampen : zwölf Fluoreszenzlampen (Chemical lamp FL15BL, hergestellt von Toshiba (360 nm, 5,8 mW/cm²)) bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen. Das ausgefällte Blockcopolymer wurde durch Filtration gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 85 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 26500 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 1,83.

Beispiel 15: Synthese von Blockcopolymer 2 (BC-2)

[0162] 50 mg MPI-3, hergestellt wie in Beispiel 10 beschrieben (Mn = 11300), wurden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wurde unter Argonstrom verschlossen und für 1 Stunde mit UV-Lampen (360 nm, 5,8 mW/cm²) bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen. Das ausgefällte Blockcopolymer wurde durch Filtration gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 87 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 36900 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 2,30.

Beispiel 16: Synthese von Blockcopolymer 3 (BC-3)

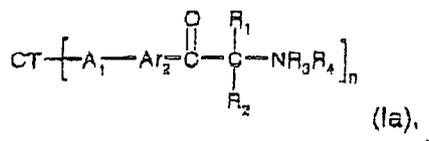
[0163] 50 mg MPI-4, hergestellt wie in Beispiel 11 beschrieben (Mn = 6400), wurden in 1 ml MMA in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wurde unter Argonstrom verschlossen und für 1 Stunde mit UV-Lampen (360 nm, 5,8 mW/cm²) bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde in Hexan gegossen. Das ausgefällte Blockcopolymer wurde durch Filtration gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 342 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 28000 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 4,37.

Beispiel 17: Synthese von Blockcopolymer 4 (BC-4)

[0164] 50 mg MPI-5, hergestellt wie in Beispiel 12 beschrieben (Mn = 10700), wurden in 1,0 ml MMA in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wurde unter Argonstrom verschlossen und für 1 Stunde mit UV-Lampen (360 nm, 5,8 mW/cm²) bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde in Methanol gegossen. Das ausgefällte Blockcopolymer wurde durch Filtration gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 293 mg. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) wurde als 33200 durch GPC-Messung bestimmt, kalibriert mit Standardpolystyrolen; Mw/Mn = 3,51.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel Ia



worin

n 1 oder 2 ist und

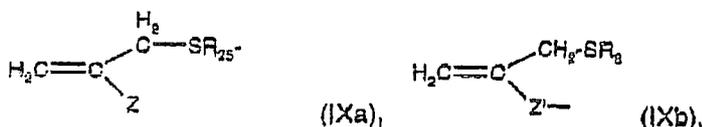
Ar₂



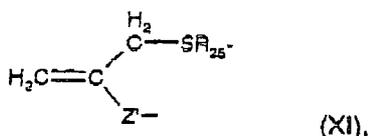
das unsubstituiert oder 1 bis 4 mal durch Halogen substituiert ist, C₁-C₁₂-Alkyl, OH oder -O-C₁-C₁₂-Alkyl ist, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, das unsubstituiert oder durch OH substituiert ist, oder

C₁-C₄-Alkoxy sind, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl oder Phenyl-C₁-G₃-Alkyl sind, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander -CH=CH₂ oder -CH₂-CH=CH₂ oder -CH₂-Phenyl sind,

R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl ist, oder R₃ C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₃-Alkyl ist, R₄ C₁-C₁₂-Alkyl ist, oder R₃ und R₄ zusammen C₃-C₇-Alkylen sind, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, A₁ eine Direktbindung, -X[(CH₂)_qX']_q[(C₆H₄)_oX'']_r, -O-, -S-, -NH- oder -N(C₁-C₁₂-Alkyl)- ist, wobei X, X' und X'' jeweils unabhängig voneinander eine Direktbindung, -O-, -S-, -NH- oder -N(C₁-C₁₂-Alkyl)- sind, und 1 eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, q eine ganze Zahl von 0 oder 1 ist, o 0, 1 oder 2 ist und r 0, 1 oder 2 ist, CT, wenn n 1 ist, eine Gruppe der Formel IXa oder IXb ist



oder, wenn n 2 ist, CT eine Gruppe der Formel XI ist:



R₆ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist,

Z -COOH, -COO-C₁-C₁₂-Alkyl, -CONR₉R₁₀ oder -Phenyl ist,

R₉ und R₁₀ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl sind,

Z' -COOR₂₅⁻ oder -CONR₉R₂₅⁻ ist,

R₂₆ eine Direktbindung oder C₁-C₄-Alkylen ist.

2. Makrophotoinitiator, erhältlich durch thermische Polymerisation eines Monomers und einer Photoinitiatorverbindung der Formel Ia nach Anspruch 1.

3. Verwendung eines Photoinitiators der Formel Ia nach Anspruch 1 als Kettenüberträger.

4. Verwendung eines Makrophotoinitiators nach Anspruch 2, zur Herstellung pigmentierter und nicht-pigmentierter Farben und Lacke, zur Herstellung klarer und pigmentierter wässriger Dispersionen, Pulverbeschichtungen, Druckertinten, Druckplatten, Haftmitteln, Zahnfüllzusammensetzungen, Hohlleitern, optischen Schaltern, Farbsicherungssystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Verbundstoffzusammensetzungen, für photographische Reproduktionen, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, für Photoresists für elektronische Leiterplatten, zur Einkapselung elektrischer und elektronischer Komponenten, zur Herstellung magnetischer Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung dreidimensionaler Gegenstände mittels Stereolithographie oder Masehärtung, und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnung.

5. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

(A) zumindest eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(B) zumindest einen Makrophotoinitiator nach Anspruch 2.

6. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 5, die zusätzlich zu Komponente (B) mindestens einen weiteren Photoinitiator (C) und/oder weitere Coinitiatoren (D) und/oder andere Additive (E) umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen