



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 261 T2** 2004.09.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 086 145 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 261.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/03458**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 926 340.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/062961**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.05.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 2/50**

**G03F 7/031, G03F 7/033, A61K 6/083,
C09J 123/00, G03C 9/08, G02B 1/04,
C09D 7/12, C09D 11/02**

(30) Unionspriorität:

98810501 29.05.1998 EP

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI

(72) Erfinder:

**ASAKURA, Toshikage, Minoo-shi, Osaka 562, JP;
OHWA, Masaki, Kobe City 657, JP; YAMATO,
Hitoshi, Takarazuka, Hyogo 665, JP; ITO, Asako,
Hyogo 679-4161, JP**

(54) Bezeichnung: **Photoinitiatoren und ihre Verwendungen**

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 Erfindung betrifft Makrophotoinitiatoren, die erhalten werden durch Polymerisation von Photoinitiatoren mit Kettentransfergruppen und die Photopolymerisation dieser Makrophotoinitiatoren zur Erzielung von Blockcopolymeren.

[0002] Einige SH-Substituenten aufweisende Photoinitiatorverbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden zum Beispiel in US-Patenten 4 582 862 offenbart. Weitere SH-substituierte Photoinitiatoren mit SH-Substitution werden in der im Zeitintervall liegenden GB-A-2 320 027 beschrieben. Diese Verbindungen sind nicht als Kettentransfermittel bekannt. EP-A-341 560 lehrt die Herstellung und die Verwendung von Photoinitiator-Copolymeren. Y. Yagci et al. in J. Macromol. Sci. Chem., A28(1), Seiten 129–141 (1991) beschreiben die Verwendung von Azobenzoinverbindungen als Initiatoren für die Herstellung von Blockcopolymeren durch thermische Polymerisation des ersten Monomeren mit den Verbindungen und die anschließende Polymerisation des zweiten Monomeren auf photochemische Weise. In J. of Polym., Sci., Teil A, Polymer Chemistry, Bd. 34, 3471–3484 (1996) und FR-A-2 715 653 verwendet R. Popielarz Verbindungen mit thermalen Kettentransfereinheiten und thermal initiierenden Einheiten zur Herstellung von Blockcopolymeren.

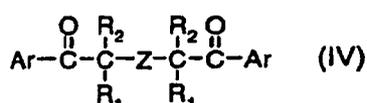
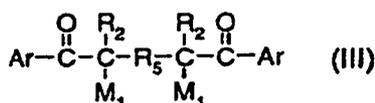
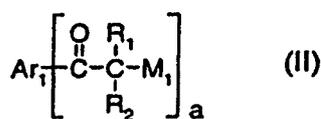
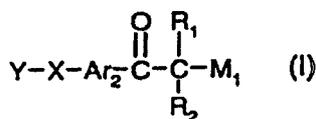
[0003] Die TIT-Inifer-Methode der Synthese von Blockcopolymeren, R. Popielarz, Journal of Polymer Science: Teil A, Polymer Chemistry, Bd. 34, 1996, 3471–3484, offenbart die Synthese von Blockcopolymeren über die TIT-Inifer-Methode. Thermale Initiatoren/Reaktionen werden eher als Photoinitiatoren offenbart.

[0004] EP-341 560 A offenbart einen Photoinitiator, der erhältlich ist durch Copolymerisation von zumindest zwei verschiedenen monomeren Einheiten. Jedoch offenbart EP-341 560 A nicht den Photoinitiator, der eine Kettentransfergruppe umfasst.

[0005] In der Technik steht ein Bedürfnis nach einfach kontrollierbaren Herstellungsmethoden für definierte Blockcopolymeren. Mit Hilfe einer Photopolymerisation mit spezifischen Makrophotoinitiatoren sind derartige Copolymeren erhältlich.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind daher Makrophotoinitiatoren mit einem zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 10 000 000, bestimmt durch Gelpermationschromatographie, worin die Makrophotoinitiatoren erhältlich sind durch thermische Polymerisation einer Photoinitiatorverbindung, die zusätzlich zu der photoinitiierenden Gruppe eine Kettentransfergruppe aufweist.

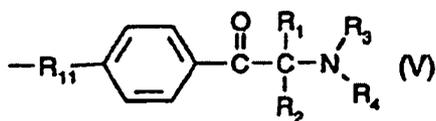
[0007] Photoinitiatoren, die Kettentransfergruppen aufweisen, sind solche der Formel I, II, III oder IV,



worin

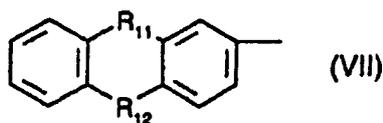
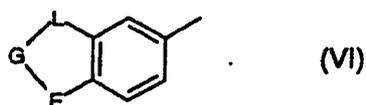
a die ganze Zahl 1, 2 oder 4 bedeutet,

Ar Phenyl, Biphenyl oder Benzoylphenyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₆-alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄-alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄-alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉, oder durch eine Gruppe der Formel V

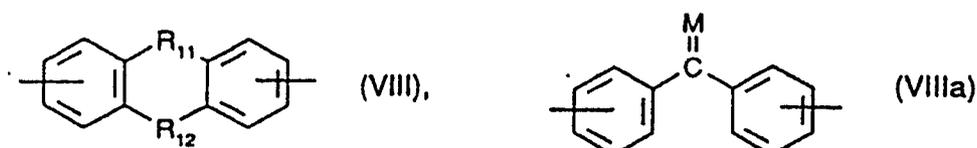


bedeutet,

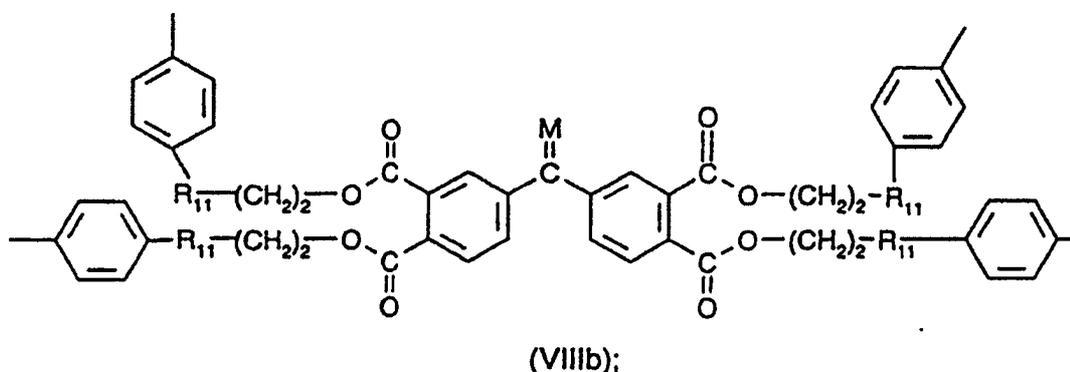
oder Ar eine Gruppe der Formel VI oder VII ist,



Ar₁, wenn a für 1 steht, die für Ar angegebenen Bedeutungen besitzt, wenn a für 2 steht, Ar₁ ein zweiwertiger, aromatischer Rest der Formel VIII oder VIIIa ist,



wenn a für 4 steht, Ar₁ ein vierwertiger, aromatischer Rest der Formel VIIIb ist,

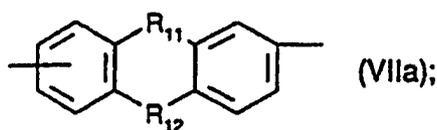
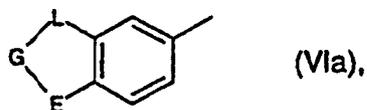


Ar₂ für



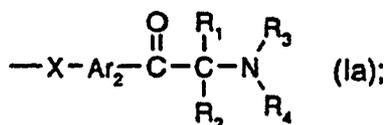
steht, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄-alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄-alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄-alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉ oder durch eine Gruppe der Formel V wie vorstehend definiert,

oder Ar₂ eine Gruppe der Formel VIa oder VIIa ist,

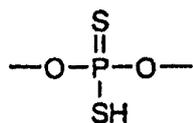


X für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -N(R₆)- steht,

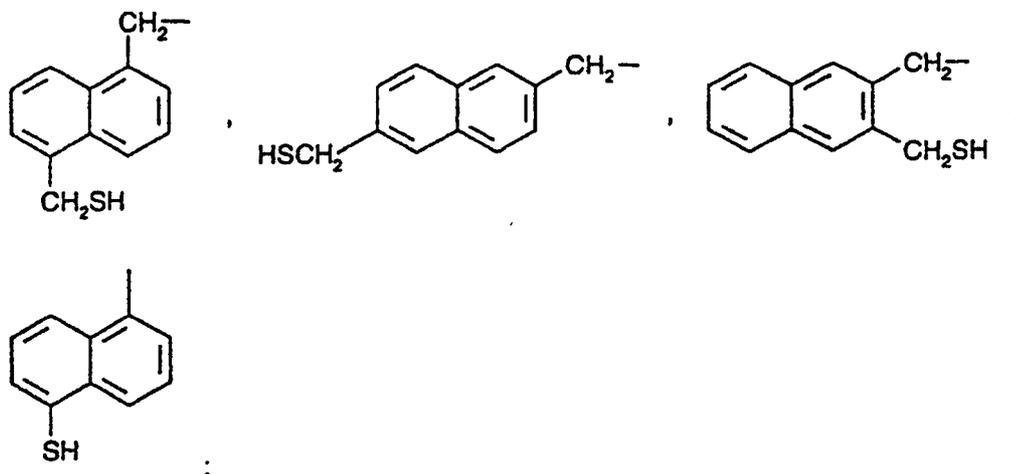
Y für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 OH, OR₆, COOR₆, SH, N(R₆)₂, Halogen oder durch eine Gruppe der Formel Ia steht,



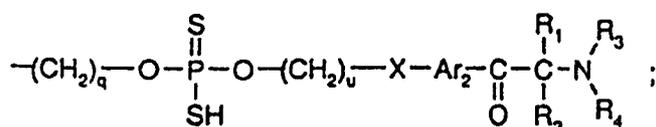
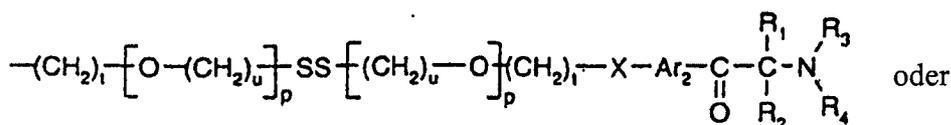
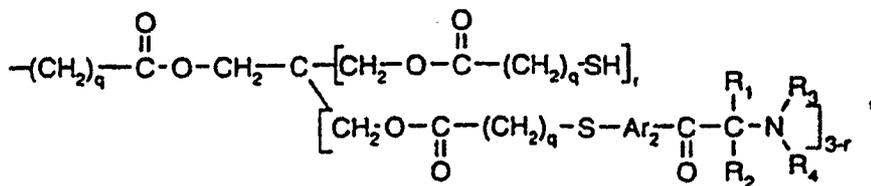
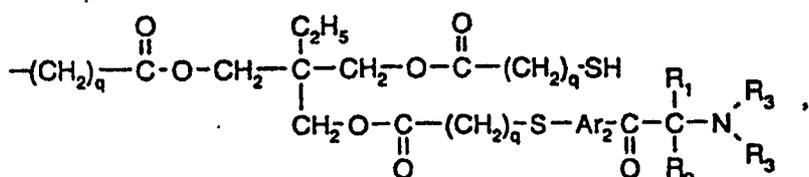
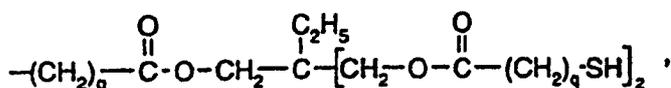
oder Y C₂-C₂₀-Alkyl ist, das unterbrochen ist durch 1 bis 9 -O-, -N(R₆)-, -S-, -SS-, -X- C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X- oder



worin das unterbrochene C₂-C₂₀-Alkyl unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH; oder Y Benzyl ist, das unsubstituiert oder einfach oder zweifach substituiert ist durch -CH₂SH und dieses Benzyl zusätzlich substituiert sein kann durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkyl, oder Y für Ar (wie vorstehend definiert) steht, eine Gruppe



ein heterozyklischen 5- bis 7-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, der 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome umfasst, ein 8- bis 12-gliedriges bicyklisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, das 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome umfasst, steht, wobei diese mono- oder bicyklischen Ringe unsubstituiert oder substituiert sind durch SH oder 1- bis 5-fach durch eine Gruppe der Formel Ia; oder Y für eine Gruppe



steht,

q für 1 oder 2 steht,

r für 1, 2 oder 3 steht,

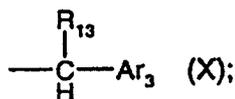
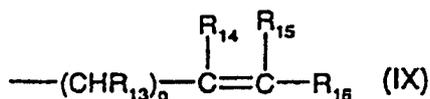
p für 0 oder 1 steht,

t für 1 bis 6 steht,

u für 2 oder 3 steht,

M₁ für -NR₃R₄ oder -OH steht,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, SH, CN, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -OCO(C₁-C₄-Alkyl) oder -N(R₃)(R₄) bedeuten, oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl, R₇-O-Phenyl, R₈-S-Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl bedeuten, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH; oder R₁ und R₂ gemeinsam C₂-C₉-Alkylen, C₃-C₉-Oxaalkylen oder C₃-C₉-Azaalkylen bedeuten, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH; oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel IX oder X sind,



R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet, oder R₃ C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist,

R₄ C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₄ C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl bedeutet; oder Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-alkyl) bedeutet; oder R₄ gemeinsam mit R₂ für C₁-C₇-Alkylen, Phenyl-C₁-C₄-alkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen, C₂-C₃-Oxaalkylen oder C₂-C₃-Azaalkylen steht;

oder R₃ und R₄ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen sind, das unterbrochen sein kann durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)- und das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl);

R₅ C₁-C₆-Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 5 SH, bedeutet; oder R₅ eine direkte Bindung ist;

R₆ Wasserstoff; C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, SH oder HS-(CH₂)_q-(CO)O-; C₂-C₁₂-Alkyl, das unterbrochen ist durch -O-, -NH- oder -S-, bedeutet; oder R₆ C₃-C₅-Alkenyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, CH₂CH₂CH; C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH oder SH; C₂-C₈-Alkanoyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH oder SH, bedeutet; oder R₆ Benzoyl ist; Z ein zweiwertiger Rest der Formel



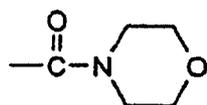
-N(R₁₇)-, -N(R₁₇)-R₁₉-N(R₁₇)- ist;

G für C₁-C₇-Alkylen steht;

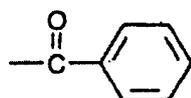
L und E unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -N(R₆)- sind, mit der Maßgabe, dass L und E nicht beide gleichzeitig eine direkte Bindung bedeuten;

M für O, S oder N(R₆) steht;

R₇ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl; C₁-C₄-Alkyl, das mono- oder polysubstituiert ist durch Cl, Br, CN, SH, -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, Piperidino, Morpholino, OH, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-alkyl), -OOR₁₉, -COOH, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -CONH(C₁-C₄-Alkyl), -CON(C₁-C₄-Alkyl)₂,

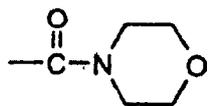


-CO(C₁-C₄-Alkyl), oder



bedeutet; oder R₇ 2,3-Epoxypropyl, -(CH₂CH₂O)_mH; Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₇ Phenyl-C₁-C₃-Alkyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranlyl, -COOR₁₉, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -CONH(C₁-C₄-Alkyl), -CON(C₁-C₈-Alkyl)₂, -Si(R₂₀)(R₂₁)₂ oder -SO₂R₂₂ bedeutet;

R₈ C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl; C₁-C₄-Alkyl, das mono- oder polysubstituiert ist durch Cl, Br, CN, SH, -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, Piperidino, Morpholino, OH, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), -O(CO)R₁₉, -COOH, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -CON(C₁-C₈-Alkyl),



-CO(C₁-C₄-Alkyl) oder Benzoyl bedeutet; oder R₈ 2,3-Epoxypropyl, Phenyl-C₁-C₃-Alkyl, Phenyl-C₁-C₃-hydroxyalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch Halogen, SH, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder

R₈ 2-Benzothiazyl, 2-Benzimidazolyl, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-SH oder -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-SH bedeutet;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₃-C₅-Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch C₁-C₁₂-Alkyl oder Halogen bedeuten; oder R₉ und R₁₀ gemeinsam für C₂-C₇-Alkylen stehen, das unterbrochen sein kann durch -O-, -S- oder -N(R₆)-;

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)- sind, mit der Maßgabe, dass R₁₁ und R₁₂ nicht gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

R₁₃ Wasserstoff; C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH, bedeutet;

R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder SH-substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten;

R₁₇ Wasserstoff, unsubstituiertes oder SH-substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder unsubstituiertes oder SH-substituiertes Phenyl bedeutet;

R₁₈ C₂-C₁₆-Alkylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 Gruppen SH und das unterbrochen sein kann durch 1 bis 6 -O-, -S- oder -N(R₁₇)-, bedeutet;

R₁₉ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Phenyl ist;

R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind;

R₂₂ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Phenyl substituiert durch C₁-C₁₄-Alkyl ist;

Ar₃ Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, SH, OH, C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, Halogen, SH, -N(R₁₇)₂, C₁-C₁₂-Alkoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl),

-CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder -OCO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder diese Reste substituiert sind durch C₁-C₁₂-Alkoxy; C₁-C₄-Alkoxy, das substituiert ist durch -COO(C₁-C₁₈-Alkyl) oder -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃; oder diese Reste substituiert sind durch -(OCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C₁-C₈-Alkylthio; Phenoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl, bedeutet;

n für 1 bis 20 steht;

m für 2 bis 20 steht,

mit der Maßgabe, dass zumindest einer der Reste Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ oder Y durch 1 bis 5 SH-Gruppen substituiert ist, oder mit der Maßgabe, dass Y zumindest eine Gruppe -SS- enthält.

[0008] C₁-C₂₀-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist zum Beispiel C₁-C₁₈-, 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, Octadecyl und Icosyl.

[0009] C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₄-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₄-Alkyl haben die gleichen Bedeutungen wie vorstehend für C₁-C₂₀-Alkyl angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen.

[0010] Mono- oder polysubstituiertes C₁-C₄-Alkyl ist 1- bis 6-fach, zum Beispiel 1- bis 4-fach, insbesondere einfach oder zweifach, substituiert.

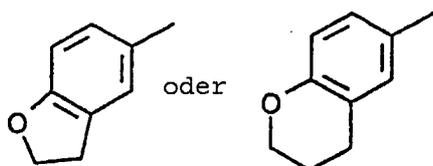
[0011] C₂-C₄-Hydroxyalkyl ist lineares oder verzweigtes C₂-C₄-Alkyl, das durch OH substituiert ist. C₂-C₄-Alkyl besitzt die gleichen Bedeutungen wie vorstehend für C₁-C₂₀-Alkyl angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl der C-Atome. Beispiele sind Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl.

[0012] C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl ist C₂-C₁₀-Alkyl, das unterbrochen ist durch ein O-Atom. C₂-C₁₀-Alkyl besitzt die gleiche Bedeutung wie vorstehend für C₁-C₂₀-Alkyl angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen. Beispiele sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl.

[0013] C₂-C₂₀-Alkyl unterbrochen durch 1 bis 9, 1-5, 1-3 oder 1 oder 2 -O-, -N(R₂)-, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X- ergibt zum Beispiel Struktureinheiten wie -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]y-, -[CH₂CH₂O]y-CH₂-, worin y = 1-5, -CH₂CH₂O₅CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₂)-O-CH₂-CH(CH₃)- oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₂-. Bevorzugt ist un-

- terbrochenes C₂-C₁₂-Alkyl, wobei die Definitionen vorstehend angegeben sind, bis hin zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen.
- [0014] C₁-C₁₆-Alkylen ist lineares oder verzweigtes Alkylen, zum Beispiel C₁-C₇-Alkylen, C₁-C₆-Alkylen, C₁-C₄-Alkylen, nämlich Methylen, Ethylen, Propylen, 1-Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 2,2-Dimethylpropylen, Butylen, 1-Methylenbutylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen oder Hexadecylen.
- [0015] C₁-C₇-Alkylen und C₁-C₆-Alkylen besitzen die gleichen Bedeutungen wie vorstehend für C₂-C₁₆-Alkylen angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen.
- [0016] Wenn R₁ und R₂ gemeinsam für C₂-C₉-Alkylen zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, stehen, werden zum Beispiel Propyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylringe gebildet. Wenn R₁ und R₂ gemeinsam C₃-C₉-Oxaalkylen oder C₃-C₉-Azaalkylen sind, sind diese Ringe durch O- oder N-Atome unterbrochen. Sie sind somit zum Beispiel Piperidin-, Azolidin-, Oxolan- oder Oxanringe.
- [0017] Wenn R₃ und R₄ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)-, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, bedeuten, werden zum Beispiel Morpholino- oder Piperidinogruppen gebildet.
- [0018] Wenn R₉ und R₁₀ gemeinsam C₂-C₇-Alkylen, gegebenenfalls unterbrochen durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₁₈)-, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, bedeuten, werden zum Beispiel Morpholino- oder Piperidinogruppen gebildet.
- [0019] C₃-C₁₂-Alkenyl, zum Beispiel C₃-C₆-Alkenyl- oder C₃-C₅-Alkenylreste, können mono- oder polyungesättigt sein und können linear oder verzweigt sein und sind zum Beispiel Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, insbesondere Allyl. C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₅-Alkenyl und C₂-C₄-Alkenyl besitzen die gleichen Bedeutungen wie vorstehend für C₃-C₁₂-Alkenyl angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen.
- [0020] C₂-C₈-Alkanoyl ist zum Beispiel C₂-C₆-, C₂-C₄- oder C₂-C₃-Alkanoyl. Diese Reste sind linear oder verzweigt und sind zum Beispiel Ethanoyl, Propanoyl, 2-Methylpropanoyl, Hexanoyl oder Octanoyl. C₂-C₃-Alkanoyl besitzt die gleiche Bedeutung wie für C₂-C₈-Alkanoyl angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl von C-Atomen.
- [0021] C₅-C₁₂-Cycloalkyl ist zum Beispiel C₅-C₈- oder C₅-C₆-Cycloalkyl, nämlich Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl. C₅-C₆-Cycloalkyl ist Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- [0022] C₁-C₁₂-Alkoxy ist zum Beispiel C₁-C₈-Alkoxy, insbesondere C₁-C₄-Alkoxy, und ist ein linearer oder verzweigter Rest, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutoxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy oder tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.
- [0023] C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₄-Alkoxy besitzen die gleichen Bedeutungen wie für C₁-C₁₂-Alkoxy angegeben bis hin zu der entsprechenden Anzahl von C-Atomen.
- [0024] C₁-C₈-Alkylthio, zum Beispiel C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkylthio, ist linear oder verzweigt und ist zum Beispiel Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, Pentylthio, Hexylthio oder Octylthio, vorzugsweise Methylthio oder Butylthio.
- [0025] C₃-C₅-Alkenoxyreste können einfach oder zweifach ungesättigt sein und sind zum Beispiel Allyloxy, Methallyloxy, 1,1-Dimethylallyloxy, 1-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 2-Butenyloxy oder 1,3-Pentadienyloxy, insbesondere Allyloxy.
- [0026] Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist zum Beispiel Benzyl, Phenylethyl, α-Methylbenzyl oder α,α-Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist einfach bis vierfach, zum Beispiel einfach, zweifach oder dreifach, insbesondere zweifach oder dreifach, an dem Phenylring substituiert.
- [0027] Ein heterozyklischer 5- bis 7-gliedriger aliphatischer oder aromatischer Ring, der 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome umfasst, ist zum Beispiel Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Pyrazinyl, Pyranyl, Benzoxazolyl, Dioxolanyl, Dioxanyl, Thiazolyl, Oxazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, Azolyl oder Diazolyl.
- [0028] Ein 8- bis 12-gliedriges, bicyklisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, umfassend 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome, ist zum Beispiel Benzofuranlyl, Isobenzofuranlyl, Indolyl, Indozolyl, Chinolinyl, Chinoxalyl oder Isochinolinyl. "Ringsystem" in diesem Zusammenhang bedeutet hierbei Monozyklen sowie zwei oder mehr kondensierte Ringe.
- [0029] Substituiertes Phenyl ist einfach bis vierfach substituiert, zum Beispiel einfach, zweifach oder dreifach, insbesondere einfach oder zweifach. Substituenten sind zum Beispiel in Position 2, 3, 4, 5 oder 6, insbesondere in Position 2, 6 oder 3 des Phenylrings. Mono- oder polysubstituiertes Phenyl ist einfach bis vierfach substituiert, zum Beispiel einfach, zweifach oder dreifach, insbesondere einfach oder zweifach. Chlorphenyl ist durch Chlor substituiertes Phenyl. Camphoryl ist vorzugsweise Camphor-10-yl.
- [0030] Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Brom und Chlor.

[0031] Beispiele für Ar als Gruppe der Formel VI sind



worin L für O steht, G für C₂- oder C₃-Alkylen steht und E eine direkte Bindung ist.

[0032] Die Herstellung derartiger Photoinitiatorverbindungen ist bekannt und wird zum Beispiel in US-5 077 402 und der im Intervall liegenden GB-A-2 320 027 beschrieben.

[0033] Die Thiolverbindungen der Formel I können zum Beispiel aus Halophenyl-aliphatischen Ketonen durch Behandlung mit einem Überschuss des entsprechenden Dithiols oder Polythiols hergestellt werden.

[0034] Thiolverbindungen der Formeln I, II, III und IV können auch aus den entsprechenden Vinyl-, Hydroxy-, Halogen- oder Amino-Vorläufern mit Hilfe bekannter Methoden erhalten werden. Vergleiche zum Beispiel "The Chemistry of the Thiol Group", Hrsg. S. Patai, John Wiley & Sons, Seite 163, New York, 1974-

[0035] Die Vinylgruppe kann in die Thiolgruppe direkt durch Schwefelwasserstoffaddition oder durch Thioessigsäureaddition und anschließende Hydrolyse übergeführt werden. Halogengruppen können direkt in Thiole durch Reaktion mit Metallhydrogensulfiden umgewandelt werden. Andere Wege zu Thiolgruppen umfassen die Umwandlung von Bunte-Salzen, Xanthaten, Isothiuroniumsalzen, Phosphorthiorat und Thioestern.

[0036] Weiterhin können Hydrogruppen in Thiolgruppen direkt durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder Phosphorpentasulfiden oder über die entsprechenden Halogene unter Verwendung einer der vorstehend beschriebenen Methoden übergeführt werden. Die Veresterung von Alkoholen mit Mercaptoessigsäure, wie Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure, liefert einen weiteren zweckmäßigen Zugang zu Thiolen.

[0037] Amine können in Thiole durch Alkylierung mit Mercaptohalogeniden wie 3-Chlor-1-propanthiol oder durch Amidierung mit einer Mercaptoessigsäure wie Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure übergeführt werden.

[0038] Disulfide der Formel I gemäß der Erfindung können auch mit Hilfe bekannter Verfahren erhalten werden, siehe zum Beispiel "Organic Functional Group Preparations", S. R. Sandler, Academic Press, Seite 586, New York, 1983. Zum Beispiel werden die gewünschten Disulfidverbindungen hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit Natriumdisulfid. Die Oxidation der Thiole ist auch eine geeignete Methode, um Disulfide herzustellen. Zum Beispiel können Wasserstoffperoxid, Iod in Ethanol und alkalische Iodlösung als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Asymmetrische Disulfide können durch Umsetzung von Natriumthiolaten mit einem Alkylthiosulfat wie n-Butylthiosulfat oder mit einem Arylthiosulfat hergestellt werden.

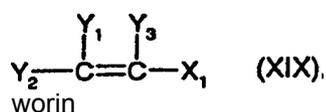
[0039] Die Leistungsfähigkeit derartiger Reaktionen und die Reaktionsbedingungen für solche Reagenzien sind dem Fachmann allgemein bekannt.

[0040] Vorzugsweise wird die Reaktion in einem polaren Lösungsmittel, zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid durchgeführt. Die Reaktion kann auch in einem gemischten Lösungsmittelsystem, zum Beispiel aus einem der vorstehend genannten polaren Lösungsmittel, und einem inerten aprotischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Chloroform oder Methylenchlorid, durchgeführt werden. Ein großer Dithiolüberschuss ist ratsam für die Reaktion, um die Bildung der dimeren Form zu minimieren. Die für die Reaktion verwendete Dithiolmenge beträgt zum Beispiel 1 bis 10 Äquivalente auf das Substrat, vorzugsweise 2 bis 6 Äquivalente. Die Reaktion kann zum Beispiel bei Raumtemperatur bis zu 150°C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis zu 100°C, durchgeführt werden. Die Reaktion kann mit oder ohne Rühren erfolgen, jedoch ist Rühren bevorzugt, um den Fortschritt der Reaktion zu beschleunigen.

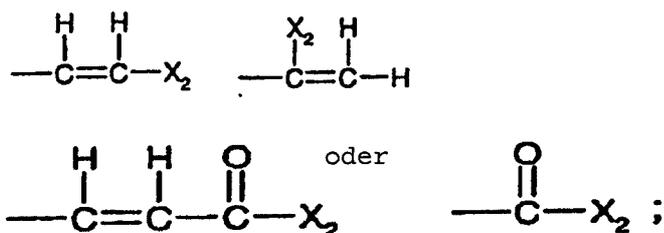
[0041] Methoden für die Herstellung von aliphatisch aromatischen α -Aminoketonverbindungen, die in SH-substituierte oder -SS-enthaltende Verbindungen gemäß der Erfindung mit Hilfe der vorstehend angegebenen Methoden übergeführt werden können, werden zum Beispiel in US-4 315 807, Spalte 9, Zeile 42 bis Spalte 11, Zeile 23, und Spalte 13, Zeile 53 bis Spalte 16, Zeile 54, beschrieben. Die Herstellung eines α -Aminoketonvorläufers für die Addition einer Thiolgruppe, worin R₁ oder R₂ Alkenyl, insbesondere Allyl oder Benzol sind, durch C-Allylierung oder C-Benzoylierung, wird zum Beispiel in US-5 077 402, Spalte 16, Zeile 17 bis Spalte 18, Zeile 31, beschrieben. Weitere Beschreibungen der Herstellung von aliphatisch aromatischen α -Aminoketonverbindungen finden sich in US-4 582 862, US-4 992 547 und US-5 077 402.

[0042] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der vorstehend definierten Verbindungen der Formel I, II, III oder IV mit Kettentransfergruppen als Kettentransfermittel.

[0043] Geeignete Monomere für die Herstellung der Makrophotoinitiatoren der Erfindung sind diejenigen der Formel (XIX)



X_1 -CN, -OSi(R₂₃)₃, -R₂₄, -OR₂₄, -SR₂₄, -NR₂₅R₂₆,



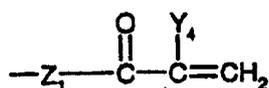
bedeutet,

Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, -CN oder -COOR₂₄ sind; oder Y₁ und Y₃ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) und das unterbrochen sein kann durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)-;

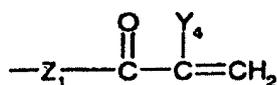
X₂ für -OSi(R₂₃)₃, -R₂₄, -OR₂₄, -SR₂₄, -NR₂₅R₂₆ steht;

R₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein aliphatischer, alizyklischer, aromatischer oder gemischter aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, mit der Maßgabe, dass zumindest ein Rest R₂₃ nicht Wasserstoff ist;

R₂₄ Wasserstoff; oder ein aliphatischer, alizyklischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, und gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatom(e) innerhalb von dessen aliphatischen Segmenten enthält, und gegebenenfalls einen oder mehrere reaktive Substituent(en) der Formel



enthält, bedeutet; oder R₂₄ ein polymerer Rest mit zumindest 20 Kohlenstoffatomen der gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatom(e) innerhalb seiner aliphatischen Segmente enthält, und gegebenenfalls einen oder mehrere reaktive Substituent(en) der Formel



enthält, ist;

Y₄ Wasserstoff oder CH₃ ist;

Z₁ O oder NR₂₅ ist;

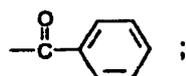
R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl sind; und

R₆ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, SH oder HS-(CH₂)_q-(CO)O- ist; oder R₆ C₂-C₁₂-Alkyl, das unterbrochen ist durch -O-, -NH- oder -S- ist; oder R₆ C₃-C₅-Alkenyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, CH₂CH₂CH ist; C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH oder SH; C₂-C₈-Alkanoyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH- oder SH, bedeutet; oder R₆ Benzyl ist; und

q für 1 oder 2 steht.

[0044] Demzufolge ist ein Gegenstand der Erfindung ein Makrophotoinitiator, worin das Monomere die Formel (XIX) besitzt.

[0045] Vorzugsweise ist R₂₃ Wasserstoff; C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₈-Cycloalkenyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch F, Cl, Br, CN, -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, Piperidino, Morpholino, OH, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), -O(CO)R₁₉, -COOH, -(CO)O(C₁-C₈-Alkyl), -CONH(C₁-C₄-Alkyl), -CON(C₁-C₄-Alkyl)₂, -CO(C₁-C₄-Alkyl) oder durch

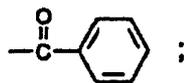


oder R₂₃ Phenyl, Pyridinyl, Biphenyl oder Benzoylphenyl ist, von denen ein jedes unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₈-Cycloalkyl, -COOH oder -(CO)O(C₁-C₁₂-Alkyl); oder R₂₃ 2,3-Epoxypropyl, -(CH₂CH₂O)_mH oder -(CH₂CH₂O)_mR₁₉, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, OR₇, -NR₉R₁₀ oder NHCOR₉ ist; und

m, R₇, R₉, R₁₀ und R₁₉ wie vorstehend definiert sind.

[0046] R₂₄ ist insbesondere Wasserstoff; C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₈-Cycloalkenyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch F, Cl, Br, CN, -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, Phenyl, Phenoxy, Piperidino, Morpholino, OH, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl),

$-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$, $-\text{COOH}$, $-(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl})$, $-\text{CONH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ oder durch



oder R_{24} ist Phenyl, Pyridinyl, Biphenyl, Benzyl oder Benzoylphenyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$, $-\text{COOH}$, $-(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})$, Tetrahydropyranoyloxy, Tetrahydrofuranoyloxy oder Tetrahydrofurfuryloxy; oder R_{24} ist Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranyl, Adamantyl, Camphoryl, 2,3-Epoxypropyl oder $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$; und m und R_{19} sind wie vorstehend definiert.

[0047] Bevorzugte Reste R_{25} und R_{26} sind unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, CN oder $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$; oder R_{25} und R_{26} sind unabhängig voneinander $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkenyl}$, Cyclohexyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alkyl}$, Adamantyl, Camphoryl, unsubstituiertes Phenyl; oder Phenyl, das mono- oder polysubstituiert ist durch $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ oder Halogen; oder R_{25} und R_{26} sind gemeinsam $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-Alkylen}$, das unterbrochen sein kann durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}(\text{R}_6)-$; und R_6 ist wie vorstehend definiert.

[0048] Bevorzugte Monomere für die Herstellung von Makrophotoinitiatoren gemäß der Erfindung besitzen die Formel (XIX), worin

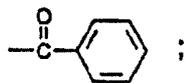
X_1 $-\text{COOR}_{26}$, $-\text{CONHR}_{29}$, $-\text{CONR}_{30}\text{R}_{31}$, $-\text{CN}$; Phenyl oder Benzyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$, $-\text{COOH}$, $-(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})$, Tetrahydropyranoyloxy, Tetrahydrofuranoyloxy oder Tetrahydrofurfuryloxy, ist;

Y_1 und Y_2 Wasserstoff sind;

Y_3 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ist;

R_{28} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_8\text{-Cycloalkenyl}$;

von denen ein jedes unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch F, Cl, Br, CN, $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$, Phenyl, Phenoxy, Piperidino, Morpholino, OH, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl})$, $-\text{CONH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{CO}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$ oder durch



ist; oder R_{28} 2,3-Epoxypropyl, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}_{19}$ ist;

R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ sind; oder R_{30} und R_{31} gemeinsam $\text{C}_3\text{-C}_7\text{-Alkylen}$ sind, das unterbrochen sein kann durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ oder $\text{N}(\text{R}_6)-$ und wobei das $\text{C}_3\text{-C}_7\text{-Alkylen}$ unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $-(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$; und m , R_6 und R_{19} wie vorstehend definiert sind.

[0049] Geeignete Monomere sind hydrophil, amphiphil oder hydrophob.

[0050] Beispiele für hydrophile Monomere sind (Meth)Acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Isopropenyl(meth)acrylamid, N-Vinylformamid, (Meth)Acrylsäure, Krotensäure, Itakonsäure, 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.

[0051] Beispiele für amphiphile Monomere oder Oligomere 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-Vinylbenzoltetrahydrofurfurylether und Glycidyl-(meth)acrylat.

[0052] Beispiele für hydrophobe Monomere sind Methyl-(meth)acrylat, Ethyl-(meth)acrylat, n-Butyl-(meth)acrylat, tert-Butyl-(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat, Isobomyl-(meth)acrylat, Lauryl-(meth)acrylat, Stearyl-(meth)acrylat, 1-Naphthyl-(meth)acrylat, 2-Naphthyl-(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-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, 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.

[0053] Die Monomeren können allein oder in beliebigen gewünschten Mischungen eingesetzt werden.

[0054] Bevorzugte Monomere werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylaten, Methacrylaten und Styrolderivaten, insbesondere (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat, (Meth)Acrylamid, (Meth)Acrylnitril, Styrol und Styrolderivaten.

[0055] Die erfindungsgemäßen Makrophotoinitiatoren werden durch thermische Polymerisation eines Monomeren mit einem Photoinitiator, der eine Kettentransfergruppe wie vorstehend definiert aufweist, hergestellt. Dem Fachmann ist es im Allgemeinen bekannt, wie die thermische Polymerisation durchzuführen ist.

[0056] Es können allgemein thermische Initiatoren verwendet werden, zum Beispiel Azobisisobutyronitril (AIBN), N-Acetyl-N'- α -cyanoethylidimid, 2-Cyano-2-propyl-azo-formamid, N-Acetyl-N'- α -cyanocyclopentylidimid, 3,6-Dicyano-3,6-dimethyl-1,2-diazocyclo-1-pentan, N-Acetyl-N'- α -cyanocycloheptylidimid, Phenyl-azo-triphenylmethan, 4-Nitrophenyl-azo-triphenylmethan, 4-Methoxyphenyl-azo-2-(methylpropandinitril), Benzoylperoxid, Methylethylketonperoxid, t-Butylperoxybenzoat oder t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat. Diese Verbindungen werden gewöhnlich in einer Konzentration von 0,005 Mol-% bis 5 Mol-%, bezogen auf das Monomere, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 Mol-% bis 1 Mol-%, zugesetzt.

[0057] Der Photoinitiator mit einer Kettentransfereinheit kann in beliebigem Verhältnis mit den Monomeren für die Kontrolle des Molekulargewichts des erzielten Polymeren kombiniert werden. Das Molverhältnis Photoinitiator : Monomer liegt zum Beispiel im Bereich von 1 : 100 000 bis 1 : 1, vorzugsweise von 1 : 50 000 bis 1 : 1.

[0058] Die Polymerisation kann gewöhnlich in der Masse oder in beliebiger Lösung bei beliebiger Konzentration durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel 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-hexantriolglyzerin; 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); Glykoether 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; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Methylenchlorid. Das Lösungsmittel kann auch in Form einer Mischung von zwei oder mehreren der vorstehend genannten Lösungsmittel vorliegen.

[0059] Die Polymerisation wird im Allgemeinen in inerte Atmosphäre durchgeführt, um eine Inaktivierung der erzeugten Radikale zu vermeiden. Beispiele für geeignete inerte Gase sind Stickstoff, Helium, Neon, Argon und Xenon.

[0060] Die Polymerisation wird gewöhnlich bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt, bei der die Monomeren polymerisiert werden können. Die Temperatur hängt stark von der Wahl des Monomeren, des Initiators und des Lösungsmittels ab. Die Temperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von 40°C bis 180°C, vorzugsweise von 60°C bis 130°C.

[0061] Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte des erhaltenen Makrophotoinitiators wird zweckmäßig mit Hilfe einer üblichen Methode bestimmt, wie zum Beispiel (Gelpermeationschromatographie) GPC-Messung, geeicht mit Hilfe des Standards Polystyrol oder/und Poly-(methylmethacrylat). Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte des erzielten Makrophotoinitiators liegen im Bereich von 300 bis 10 000 000, vorzugsweise von 500 bis 1 000 000.

[0062] Demzufolge ist ein Verfahren zur Herstellung eines Makrophotoinitiators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Photoinitiator mit einer Kettentransfergruppe thermisch mit einem Monomeren polymerisiert wird, ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

[0063] Die Erfindung betrifft auch einen Makrophotoinitiator, der durch Umsetzung eines Photoinitiators der Formel I, II, III oder IV mit einem Monomeren der Formel XIX erhalten wird.

[0064] Vorzugsweise besitzt der Makrophotoinitiator die Formel XI



worin

b für 1, 2 oder 3 steht;

PI eine Photoinitiatoreinheit ist; und

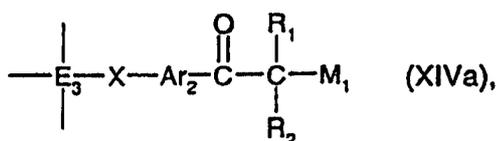
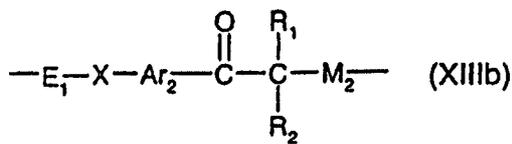
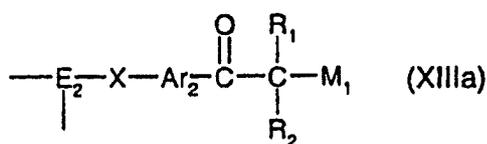
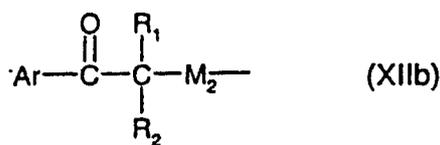
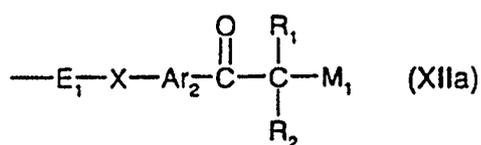
A₁ eine polymere Gruppe ist.

[0065] Weiterhin bevorzugt sind Makrophotoinitiatoren, worin

PI wenn b für 1 steht, eine Gruppe der Formel XIIa oder XIIb ist,

wenn b für 2 steht, eine Gruppe der Formel XIIIa oder XIIIb ist, und

wenn b für 3 steht, eine Gruppe der Formel XIVa ist



worin

Ar Phenyl oder Biphenyl ist, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 3 C₁-C₁₂-Alkyl, -OR₇, -SR₈ oder -NR₉R₁₀;

Ar₂ für



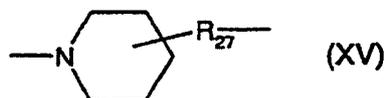
steht, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 3 der Reste C₁-C₁₂-Alkyl, -OR₇, -SR₈, -NR₉R₁₀;

X eine direkte Bindung -O-, -S- oder -N(R₆-) ist;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl sind;

M₁ für -NR₃R₄ oder -OH steht;

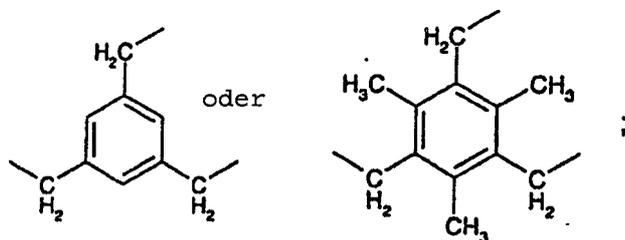
M₂ für eine Gruppe der Formel XV



steht,

E₁ C₁-C₁₂-Alkylen, Phenylen, Xylen oder C₂-C₆-Alkylen, das unterbrochen ist durch 1 bis 2 -O-, -S-, -OC(=O)-, bedeutet;

E₂ C₁-C₈-Alkylen mit drei freien Valenzen; C₂-C₁₂-Alkylen mit drei freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S- oder -OC(=O)- ist, oder E₂ ein Rest



ist,

E₃ C₁-C₁₂-Alkylen mit vier freien Valenzen; oder C₂-C₁₂-Alkylen mit vier freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S- oder -OC(=C)- ist;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl sind, oder R₃ und R₄ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen sind, das unterbrochen sein kann durch -O- oder -N(R₆-);

R₆ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist;

R₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist;

R₈ C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl sind, oder R₉ und R₁₀ gemeinsam C₃-C₇-Al-

kylen sind, das unterbrochen sein kann durch -O- oder -N(R₆)-;

R₂₇ C₁-C₄-Alkylen ist;

A₁ ein polymerer Rest eines Monomeren der Formel XIX ist.

[0066] Die Definitionen der Reste sind wie vorstehend angegeben zu verstehen. C₁-C₁₂-Alkylen, das drei freie Valenzen aufweist, und C₁-C₁₂-Alkylen, das vier freie Valenzen aufweist, sind verzweigt oder unverzweigt.

[0067] C₁-C₁₂-Alkylen, das drei freie Valenzen aufweist, ist ein dreiwertiger Rest eines verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₂-Alkans, z. B. Methantriyl, Ethantriyl, Propantriyl, Isopropantriyl, n-Butantriyl, sec-Butantriyl, Isobutantriyl, tert-Butantriyl, Pentantriyl, Hexantriyl, Heptantriyl, 2,4,4-Trimethylpentantriyl, 2-Ethylhexantriyl, Octantriyl, Nonantriyl, Decantriyl oder Dodecantriyl.

[0068] C₁-C₁₂-Alkylen, das vier freie Valenzen aufweist, ist ein vierwertiger Rest eines verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₂-Alkans, z. B. Methantetrayl, Ethantetrayl, Propantetrayl, Isopropanetetrayl, n-Butantetrayl, sec-Butantetrayl, Isobutanetetrayl, tert-Butantetrayl, Pentantetrayl, Hexantetrayl, Heptantetrayl, 2,4,4-Trime-thylpentantetrayl, 2-Ethylhexantetrayl, Octantetrayl, Nonantetrayl, Decantetrayl oder Dodecantetrayl.

[0069] Insbesondere sind Makrophotoinitiatoren bevorzugt, die erhalten werden durch Umsetzung eines Photoinitiators der Formel II, worin

a für 1 steht;

Ar₁ Phenyl ist, das substituiert ist durch -OR₇, -SR₆ oder NR₉R₁₀;

M₁ für -OH oder NR₃R₄ steht;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder Benzyl sind;

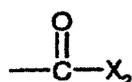
R₃ und R₄ C₁-C₁₂-Alkyl sind, oder R₃ und R₄ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das unterbrochen ist durch -O-;

R₇ C₁-C₄-Alkyl ist, das durch SH substituiert ist;

R₈ C₁-C₄-Alkyl ist, das durch SH substituiert ist, oder R₈ Phenyl ist, das durch SH substituiert ist;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₂-C₄-Alkyl sind, das durch SH substituiert ist; mit einem Monomeren der Formel XIX, worin

X₁ für -R₂₄, -OR₂₄ oder



steht;

Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder COOR₂₄ sind;

X₂ für OR₂₄ steht; und

R₂₄ Wasserstoff oder einen aliphatischen, alizyklischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0070] Erfindungsgemäß können die Makrophotoinitiatoren als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder von Mischungen, die solche Verbindungen umfassen, eingesetzt werden.

[0071] Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die

(A) zumindest eine ethylenisch ungesättigte, photopolymerisierbare Verbindung und

(B) zumindest einen Photoinitiator der Formel I umfassen.

[0072] Die Zusammensetzung kann zusätzlich zu der Komponente (B) zumindest einen weiteren Photoinitiator (C) und/oder weitere Co-Initiatoren (D) und/oder andere Additive umfassen.

[0073] Die Photosensibilität der vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen kann sich im Allgemeinen von 150 nm bis zu 600 nm erstrecken.

[0074] Ethylenisch ungesättigte, photopolymerisierbare Verbindungen, Komponente (A), können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen umfassen. Sie können von geringer (monomerer) oder hoher (oligomerer) Molekularmasse sein. Beispiele für eine Doppelbindung enthaltende Monomere sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Silikonacrylate sind ebenfalls vorteilhaft. Andere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)Acrylamide, Vinyl-ether wie Vinylacetat, Vinyl-ether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halostyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

[0075] Beispiele für zwei oder mehrere Doppelbindungen enthaltende Monomere sind die Diacrylate von Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol oder Bisphenol-A und 4,4'-Bis-(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropantriacyrylat, Pentaerythrittriacyrylat oder Tetraacyrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloyl-ethyl)-isocyanurat.

[0076] Beispiele für polyungesättigte Verbindungen mit relativ hoher Molekularmasse (Oligomere) sind acry-

lisierte Epoxyharze, acrylierte Polyester, Vinylether- oder Epoxygruppen enthaltende Polyester und auch Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die gewöhnlich hergestellt werden aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diol(en) und Molekulargewichte von 500 bis 3 000 besitzen. Zusätzlich kann es möglich sein, Vinylethermonomere und – oligomere und auch Maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxyhauptketten zu verwenden. Besonders geeignet sind Kombinationen von Oligomeren, die Vinylethergruppen tragen und von Polymeren wie in WO90/01512 beschrieben. Jedoch sind auch Copolymere von Vinylether und Maleinsäurefunktionalisierte Monomere verwendbar. Auf ungesättigte Oligomere dieser Art kann auch Bezug genommen werden als Präpolymere.

[0077] Besonders geeignete Beispiele sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, zum Beispiel ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und deren Copolymere, Alkydharze, Polybutadien und ButadienCopolymere, Polyisopren und IsoprenCopolymere, Polymere und Copolymere, die (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten enthalten, und auch Mischungen von einem oder mehreren derartigen Monomeren.

[0078] Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Krotensäure, Itakonsäure, Zimtsäure und ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Acrylsäure und Methacrylsäure sind bevorzugt.

[0079] Geeignete Polyole sind aromatische und insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl und 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan. Beispiele für Polyepoxide sind diejenigen, die auf den vorstehend genannten Polyolen, insbesondere den aromatischen Polyolen, basieren und Epichlorhydrin. Andere geeignete Polyole sind Polymere oder Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerenkette oder in Seitengruppen enthalten, wobei Beispiele Polyvinylalkohol und dessen Copolymere, Polyhydroxyalkylmethacrylate oder Copolymere hiervon oder Novolakharze sind. Weitere Polyole, die geeignet sind, sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

[0080] Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von vorzugsweise 200 bis 1 500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3-, oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)-amin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

[0081] Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer Carbonsäure oder mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, und in partiellen Estern können die freien Hydroxylgruppen modifiziert sein, zum Beispiel verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert.

[0082] Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacrylat, Trimethyloläthantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittriacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitakonon, Dipentaerythrittrisitakonon, Dipentaerythritpentaitakonon, Dipentaerythrithexaitakonon, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitakonon, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Pentaerythritmodifiziertes Triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Pentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindiacrylat und -triacrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1 500, oder Mischungen davon.

[0083] Ebenfalls geeignet sind die Amide oder identischen oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Aminogruppen. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octyldiamin, Dodecyldiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminopropoxy)-ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, vorzugsweise mit weiteren Aminogruppen in der Seitenkette, und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamin-trismethacrylamid, Bis-(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat und N-[(β -Hydroxyethoxy)-ethyl]-acrylamid.

[0084] Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich zum Beispiel von Maleinsäure und von Diolen oder Diaminen ab. Ein Teil der Maleinsäure kann durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, zum Beispiel Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und von ethylenisch ungesättigten Diolen oder

Diaminen, insbesondere von solchen mit relativ langen Ketten mit zum Beispiel 6 bis 20 C-Atomen, ableiten.
 [0085] Beispiele für Polyurethane sind diejenigen, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und aus ungesättigten bzw. gesättigten Diolen bestehen.

[0086] Polybutadien und Polyisopren und deren Copolymere sind bekannt. Beispiele für geeignete Comonomere sind Olefine, wie Ethylen, Propen, Buten und Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Sie können zum Beispiel Reaktionsprodukte von Epoxyharzen auf Basis von Novolaken mit (Meth)Acrylsäure sein, oder Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol oder Hydroxyalkylderivaten hiervon sein, die verestert sind mit (Meth)Acrylsäure, oder sie können Homo- und Copolymere von (Meth)Acrylaten sein, die mit Hydroxyakyl(meth)-acrylaten verestert sind.

[0087] Die photopolymerisierbaren Verbindungen können allein oder in jeder gewünschten Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Mischungen von Polyol(meth)acrylaten verwendet.

[0088] Es können ebenso den Zusammensetzungen Bindemittel zugesetzt werden, und dies ist besonders zweckmäßig, wenn die photopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge des Bindemittels kann zum Beispiel 5 bis 95%, vorzugsweise 10 bis 90%, und insbesondere 40 bis 90%, ausgedrückt in Gewicht bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, betragen. Die Wahl des Bindemittels wird von dem Anwendungsbereich und von den für diesen Bereich geforderten Eigenschaften abhängig gemacht, wie der Befähigung in wässrigen und organischen Lösungsmitteln gegenüber Substraten Adhäsion zu entwickeln und der Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff.

[0089] Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polymere mit einem Molekulargewicht von 5 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 1 000 000. Beispiele sind Homo- und Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten, zum Beispiel Copolymere von Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly-(alkylmethacrylate), Poly-(alkylacrylate); Celluloseester und Celluloseether wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, zyklisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinyliden-Copolymere, Copolymere von Vinylidenchlorid 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.

[0090] Die ungesättigten Verbindungen können auch als Mischung mit nicht-photopolymerisierbaren, filmbildenden Komponenten eingesetzt werden. Diese können zum Beispiel physikalisch trocknende Polymere oder deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat, sein. Sie können jedoch auch chemisch und/oder thermisch härtbare (wärmehärtbare) Harze, von denen Beispiele Polyisocyanate, Polyepoxide und Melaminharze sind, ebenso wie Polyimidvorläufer sein. Die gleichzeitige Verwendung von wärmehärtbaren Harzen ist von Bedeutung für die Verwendung in Systemen, die als Ilybridsysteme bekannt sind, welche in einer ersten Stufe photopolymerisiert und in einer zweiten Stufe mit Hilfe einer thermischen Nachbehandlung vernetzt werden.

[0091] Die erfindungsgemäßen Makrophotoinitiatoren sind weiterhin als Initiatoren für die Härtung von oxidativen trocknenden Systemen verwendbar, wie sie zum Beispiel beschrieben werden in "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Bd. III, 296–328, Verlag W. A. Colomb in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976).

[0092] Zusätzlich zu dem Photoinitiator können die photopolymerisierbaren Mischungen verschiedene Additive (D) umfassen. Beispiele für diese sind thermische Inhibitoren, die dafür vorgesehen sind, eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, wobei Beispiele hierfür Hydrochinon, Hydrochininderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, sind. Zur Erhöhung der Lagerungsstabilität im Dunklen ist es zum Beispiel möglich, Kupferverbindungen zu verwenden, zum Beispiel Kupfer-naphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, zum Beispiel Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternäre Ammoniumverbindungen, zum Beispiel Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, zum Beispiel N-Diethylhydroxylamin. Um während der Polymerisation atmosphärischen Sauerstoff auszuschließen, ist es möglich, Paraffin oder ähnliche wachsartige Substanzen zuzusetzen, die in Folge ihrer mäßigen Löslichkeit in dem Polymeren zu Beginn der Polymerisation an die Oberfläche migrieren und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die das Eindringen von Luft verhindert. Es ist auch möglich, eine sauerstoff-undurchlässige Schicht aufzubringen. Lichtstabilisatoren, die in einer geringen Menge zugesetzt werden können, sind UV-Absorber, zum Beispiel solche des Typs Hydroxyphenylbenzotriazol, Hydroxyphenylbenzophenon, Oxalamid oder Hydroxyphenyl-s-triazin. Diese Verbindungen können einzeln oder in Mischungen mit oder ohne sterisch gehinderte Amine (HALS) eingesetzt werden.

[0093] Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtstabilisatoren sind:

1. 2-(2'-Hydroxyphen)-benzotriazole, zum Beispiel 2-(2'-ydroxy-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, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)-phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl-ethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylenbis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ - wobei R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl bedeutet.
2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivat.
3. Ester von substituierten oder unsubstituierten Benzoesäuren, zum Beispiel 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tertbutylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tertbutyl-4-hydroxybenzoat und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.
4. Acrylate, zum Beispiel Isooctyl- oder Ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Butyl- oder Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnat, Methyl- α -carboxymethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.
5. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel 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, Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetracarboxylat, 1,1'-(1,2Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]-decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 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-7,7,9,9-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, zum Beispiel 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'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxamid, 2-Ethoxy-5-tertbutyl-2'-ethyloxanilid und seine Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butylloxanilid, Mischungen der o- und p-Methoxy- und o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxanilide.
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-4-octyl oxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-Dodecyl/Tridecyl-oxy-2-(2-hydroxypropyl)-oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
8. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel 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-isodecylpentaerythryldiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythryldiphosphit, Bis-(2,4-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythryldiphosphit, Tristearylsorbityltriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butyl-

tylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetratert-butyl-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluoro-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.

[0094] Weitere aus dem Stand der Technik bekannte Additive können zugesetzt werden, wie zum Beispiel Fließverbesserer und Adhäsionspromotoren.

[0095] Zur Beschleunigung der Photopolymerisation ist es möglich, Amine zuzusetzen, zum Beispiel Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminobenzoat oder Michler's Keton. Die Wirkung der Amine kann durch Zusatz von aromatischen Ketonen des Benzophenontyps verstärkt werden. Beispiele für Amine, die als Sauerstofffänger eingesetzt werden können, sind N,N-Dialkylaniline, wie in EP-339 841 beschrieben. Andere Beschleuniger, Co-Initiatoren und Autoxidationsmittel sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphoniumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie zum Beispiel in EP-438 123, GB-2 180 358 und in JP Kokai Hei 6-68309 beschrieben.

[0096] Es ist zusätzlich möglich, Kettentransfermittel, die im Stand der Technik üblich sind, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzothiazol.

[0097] Die Photopolymerisation kann auch durch Zusatz von weiteren Photosensibilisatoren beschleunigt werden, die die spektrale Sensibilität verschieben oder verbreitern. Diese sind insbesondere Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acykumarinderivate, sowie auch 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Kampferchinon, ebenso wie Eosin, Rhodamin und Erythrosinfarbstoffe.

[0098] Der Härtingsprozess kann insbesondere unterstützt werden durch Zusammensetzungen, die (zum Beispiel mit Titandioxid) pigmentiert sind und auch indem man eine Komponente zusetzt, die unter normalen Bedingungen freie Radikale bildet, zum Beispiel eine Azoverbindung wie 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), ein Triazen, Diazosulfid, Pentazadien oder eine Peroxyverbindung, zum Beispiel ein Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, zum Beispiel t-Butylhydroperoxid, wie zum Beispiel in EP-245 639 beschrieben.

[0099] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weiteres Additiv (D) einen photoreduzierbaren Farbstoff, z. B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe und/oder Trihalogenmethylverbindungen umfassen, die durch Bestrahlung geöffnet werden können. Ähnliche Zusammensetzungen werden zum Beispiel in EP-445 624 beschrieben.

[0100] Weitere übliche Additive sind in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder die Nivellierung unterstützende Mittel.

[0101] Um dicke und pigmentierte Beschichtungen zu härten, ist es zweckmäßig, Glasmikrokügelchen oder pulverisierte Glasfasern zuzusetzen, wie zum Beispiel in US-5 013 768 beschrieben.

[0102] Die Wahl des Additivs wird von dem Anwendungsbereich und von den für diesen Bereich gewünschten Eigenschaften abhängig gemacht. Die vorstehend beschriebenen Additive sind im Stand der Technik üblich und werden demzufolge in Mengen eingesetzt, die bei der jeweiligen Anwendung üblich sind.

[0103] Die Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen, die als Komponente (A) zumindest eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung enthalten, die in Wasser emulgiert oder gelöst ist. Zahlreiche Varianten für derartige strahlungshärtbare, wässrige Präpolymerdispersionen sind im Handel erhältlich. Unter einer Präpolymerdispersion versteht man eine Dispersion aus Wasser und zumindest einem hierin dispergierten Präpolymeren. Die Wasserkonzentration in diesen Systemen beträgt zum Beispiel 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Die Konzentration an strahlungshärtbarem Präpolymeren oder strahlungshärtbaren Präpolymerenmischungen beträgt zum Beispiel 95 bis 20 Gew.-%, insbesondere 70 bis 40 Gew.-%. In diesen Zusammensetzungen beträgt die Summe der angegebenen Prozentanteile für Wasser und Präpolymer in jedem Fall 100, wobei Hilfsmittel und Additive in variierenden Mengen in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung zugesetzt werden.

[0104] Die strahlungshärtbaren, filmbildenden Präpolymeren, die in Wasser dispergiert und häufig auch gelöst werden, sind wässrige Präpolymerdispersionen von mono- oder polyfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Präpolymeren, die per se bekannt sind, durch freie Radikale initiiert werden können und zum Beispiel einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol polymerisierbarer Doppelbindungen je 100 g Präpolymeres und ein durchschnittliches Molekulargewicht von zum Beispiel zumindest 400, insbesondere 500 bis 1 000, aufweisen. Präpolymere mit höheren Molekulargewichten können jedoch ebenfalls in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung in Betracht gezogen werden. Verwendet werden zum Beispiel Polyester mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen und mit einer Säurezahl von nicht mehr als 10, Polyether mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, Hydroxyl enthaltende Reaktionsprodukte eines Polyepoxids, die zumindest zwei Epoxidgruppen je Molekül aufweisen, mit zumindest einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)acrylate und acrylische Copolymere, die α,β -ethylenisch ungesättigte acrylische Reste enthalten, wie in EP-12 339 beschrieben. Mischungen dieser Präpolymeren können ebenfalls verwendet werden. Auch geeignet sind die in EP-33 896 beschriebenen polymerisierbaren Präpolymeren, die Thioetheraddukte von polymerisierbaren Präpolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von zumindest 600, einem Carboxylgruppenge-

halt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol an polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen je 100 g Präpolymeres sind. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von spezifischen Alkyl(meth)acrylatpolymeren werden in EP-41 125 beschrieben, und geeignete wasserdispergierbare, strahlungshärtbare Präpolymere von Urethanacrylaten finden sich in DE-29 36 039. Weitere Additive, die in diesen strahlungshärtbaren, wässrigen Präpolymerdispersionen eingeschlossen werden können, sind Dispersionshilfsstoffe, Emulgiermittel, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, zum Beispiel Talk, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Nivelliermittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdicker, Mattierungsmittel, Antischaummittel und andere in der Anstrichtechnologie übliche Hilfsmittel. Geeignete Dispersionshilfsstoffe sind wasserlösliche organische Verbindungen, die eine hohe Molekularmasse aufweisen und polare Gruppen enthalten, wobei Beispiele hierfür Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether sind. Verwendbare Emulgiermittel sind nicht-ionische Emulgiermittel und gewünschtenfalls auch ionische Emulgiermittel.

[0105] In bestimmten Fällen kann es vorteilhaft sein, Mischungen von zwei oder mehreren Makrophotoinitiatoren einzusetzen. Natürlich ist es auch möglich, Mischungen mit bekannten Photoinitiatoren (C) zu verwenden, zum Beispiel Mischungen mit Benzophenon, Benzophenonderivaten, Acetophenon, Acetophenonderivaten, zum Beispiel α -Hydroxycycloalkylphenylketonen oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, z. B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinethan, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Benzoylalkylethern und Benzilketalen, z. B. Dimethylbenzilketal, Phenylglyoxalestern und Derivaten hiervon, dimeren Phenylglyoxalestern, Monoacylphosphinoxiden, z. B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, Bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, Bis-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Bis-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Ferrocenverbindungen oder Titanocenen, z. B. Bis-(cyclopentadienyl)-bis-(2,6-difluor-3-pyrrylphenyl)-titan.

[0106] Werden die Makrophotoinitiatoren in Hybridsystemen eingesetzt, verwendet man zusätzlich zu den freiradikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren, zum Beispiel Peroxidverbindungen, wie Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide werden in US-4 950 581, Spalte 19, Zeilen 17–25 beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodoniumsalze wie zum Beispiel in US-4 950 581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze, zum Beispiel $(\eta^6\text{-Isopropylbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$.

[0107] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen umfassen im Allgemeinen 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, des Photoinitiators, basierend auf der Zusammensetzung. Die Menge bezieht sich auf die Summe sämtlicher zugesetzter Photoinitiatoren, wenn Mischungen von Initiatoren eingesetzt werden. Demzufolge bezieht sich die Menge entweder auf den Photoinitiator (B) oder die Photoinitiatoren (B) + (C).

[0108] Die im Stand der Technik beste bekannte Methode für die Herstellung von Blockcopolymeren ist die anionische Polymerisation. Diese Polymerisation ist jedoch gegenüber Verunreinigungen oder einer niedrigen Polymerisationstemperatur empfindlich und sie ist lediglich auf beschränkte Arten von Monomeren geeignet.

[0109] Verschiedene Versuche, Blockcopolymere mit Hilfe einer radikalischen Polymerisation herzustellen, wurden berichtet. Beispielsweise in J. Macromol. Sci. Chem., A28(19, Seiten 129–141 (1991) Yagci und seinen Mitarbeitern, wurde die Herstellung eines Blockcopolymeren unter Verwendung einer Azoverbindung mit photoinitiiierenden Gruppen offenbart. Diese Initiatoren besitzen jedoch eine mäßige Wärmebeständigkeit und sind auf Grund der Azogruppe explosiv. Darüber hinaus besitzen die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Makrophotoinitiatoren eine breite Molekulargewichtsverteilung. Popielarz verwendete Verbindungen mit thermischen Kettentransferseinheiten und thermisch initiiierenden Einheiten für die Herstellung eines Blockcopolymeren. Der Makrophotoinitiator wird durch thermische Polymerisation eines Monomeren in Gegenwart einer Verbindung, die als Kettentransfermittel wirkt, hergestellt. Wiederum werden Azoverbindungen verwendet, die instabil und explosiv sind. Darüber hinaus zersetzen sich einige der Azogruppen sogar während der Herstellung der Makrophotoinitiatoren und verlieren die Fähigkeit, das zweite Monomere zu polymerisieren.

[0110] Blockcopolymere wurden nicht aus Makrophotoinitiatoren hergestellt, die thermisch stabil sind und eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

[0111] Demzufolge sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung Blockcopolymere, erhalten durch Photopolymerisation der vorstehend beschriebenen Makrophotoinitiatoren mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren.

[0112] Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, herrührend aus der Kettentransferreaktion während der Herstellung, werden photochemisch unter Verwendung der Makrophotoinitiatoren erhalten. Die erfindungsgemäßen Copolymeren besitzen ausgezeichnete Wärmestabilität.

[0113] Gegenstand der Erfindung sind daher Blockcopolymere, erhalten durch Photopolymerisation von Monomeren der Formel XIX mit einem Makrophotoinitiator, wie vorstehend beschrieben.

[0114] Monomere, die für die Herstellung der Blockcopolymeren verwendbar sind, sind diejenigen der Formel XIX, wie vorstehend beschrieben.

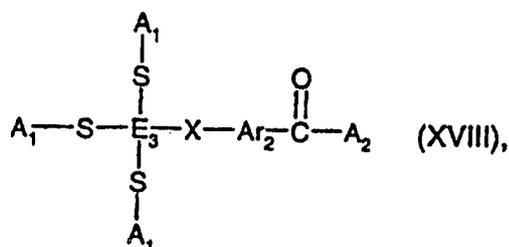
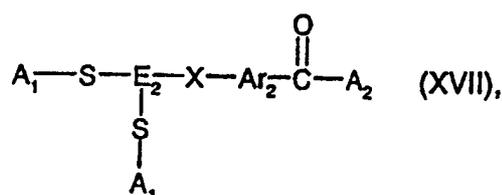
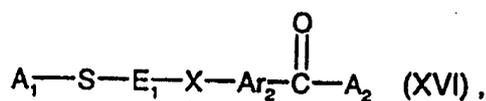
[0115] Diese Monomeren können hydrophil, amphiphil oder hydrophob sein.

[0116] Beispiele für hydrophile Monomere sind (Meth)Acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Isopropenyl(meth)acrylamid, N-Vinylformamid, (Meth)Acrylsäure, Krotensäure, Itakonsäure, 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.

[0117] Beispiele für amphiphile Monomere oder Oligomere 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-Vinylbenzyltetrahydrofurfuylether und Glycidyl(meth)acrylat.

[0118] Beispiele für hydrophobe Monomere 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)acrylat, Adamantyl(meth)acrylat, Styrol, 2,4,6-Trimethylstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, 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-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, 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 Monomeren können allein oder in beliebiger gewünschter Mischung eingesetzt werden.

[0119] Bevorzugte erfindungsgemäße Blockcopolymere sind diejenigen der Formel XVI, XVII oder XVIII



worin
Ar₂ für



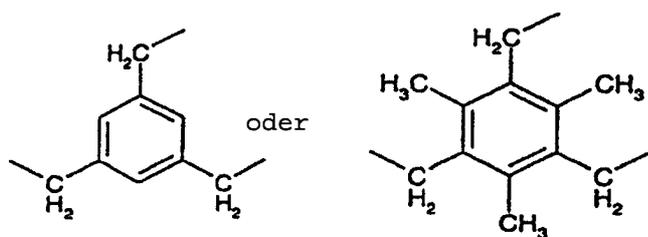
steht, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 3 C₁-C₁₂-Alkyl,

-OR₇, -SR₈, -NR₉R₁₀;

X für eine direkte Bindung -O-, -S- oder -N(R₆)- steht;

E₁ C₁-C₁₂-Alkylen, Phenylen, Xylen oder C₂-C₆-Alkylen, das unterbrochen ist durch 1 bis 2 -O-, -S-, -OC(=O)-, bedeutet;

E₂ C₁-C₈-Alkylen mit drei freien Valenzen, C₂-C₁₂-Alkylen mit drei freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S-, -OC(=O)-, bedeutet, oder E₂ ein Rest



ist,

E_3 C_1 - C_{12} -Alkylen mit vier freien Valenzen, oder C_2 - C_{12} -Alkylen mit vier freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S-, -OC(=O)-, bedeutet;

R_6 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl ist;

R_7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl ist;

R_8 C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl ist;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl sind, oder R_9 und R_{10} gemeinsam C_3 - C_7 -Alkylen bedeuten, das unterbrochen sein kann durch -O- oder -N(R_6)-;

A_1 und A_2 polymere Reste eines Monomeren der vorstehend beschriebenen Formel XIX sind, mit der Maßgabe, dass A_1 und A_2 voneinander verschieden sind.

[0120] Demzufolge werden zum Beispiel die folgenden Blockcopolymeren erhalten: Polystyrol-block-polybutadien, Polystyrol-block-polyisobuten, Polybutadien-block-poly(tert-butylmethacrylat) oder Polyisopren-block-poly(tert-butylmethacrylat), die zum Beispiel als Schmiermittel oder Öl eingesetzt werden können; Poly(ethylhexylmethacrylat)-block-poly(methacrylsäure), das zum Beispiel als Pigmentdispersionemittel oder Emulsionsstabilisator verwendet werden kann; Polystyrol-block-polybutadien, Polystyrol-blockpoly(methylmethacrylat), (Polyacrylnitril-random-polystyrol)-block-(polystyrol-randompolybutadien), Polybutadien-block-poly(dimethylitakononat), die zum Beispiel als thermoplastische Elastomere verwendet werden können; Polystyrol-block-poly(vinylacetat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(vinylacetat), die zum Beispiel als polymeres Additiv für Polyesterharz-FRP-Formung verwendet werden können; {Poly(butylmethacrylat)-random-poly(methylmethacrylat)}-block-poly(perfluorethylacrylat), Polystyrol-blockpoly(hydroxyethylmethacrylat), die zum Beispiel als Oberflächenbehandlungsmittel verwendet werden können; Polystyrol-block-poly(tert-butylmethacrylat), Polystyrol-blockpoly(methylmethacrylat), Polystyrol-block-poly(tert-butylacrylat), Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin), Polystyrol-block-poly(2-vinylpyridin), Polystyrol-block-poly(tertbutylstyrol), 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(tertbutylmethacrylat)-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).

[0121] Beispiele für amphiphile Blockcopolymeren sind Polystyrol-block-poly(natriummethacrylat), Polystyrol-block-poly(natriumacrylat), Polystyrol-block-poly(methacrylsäure), Polystyrol-block-poly(acrylsäure), Polystyrol-block-poly(N-methyl-4-vinylpyridiniumiodid), Polystyrol-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniumiodid), 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-vinylpyridiniumiodid), Polyisopren-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniumiodid), Polyisopren-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Polyisopren-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Polyisopren-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), 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-vinylpyridiniumiodid), Polybutadien-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniumiodid), 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-vinylpyridiniumiodid), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(N-methyl-2-vinylpyridiniumiodid), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(methylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(2-hydroxyethylmethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat)-block-poly(natriumme-

thacrylat), 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-vinylpyridiniumiodid), Poly-(tert-butylmethacrylat)-block-poly-(N-methyl-2-vinylpyridiniumiodid), 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).

[0122] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren für die Herstellung eines Blockcopolymeren der Formel XXVI, XVII oder XVIII, wie vorstehend beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein erfindungsgemäßer Makrophotoinitiator und zumindest ein radikalisch polymerisierbares Monomeres der Formel XIX, wie vorstehend beschrieben, gemischt und mit Licht bestrahlt werden.

[0123] Die Polymerisation kann in Masse oder in jeder Lösung in jeder Konzentration durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel 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-hexantriolglyzerin; 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); Glykoether wie 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-(2-Methoxy)-ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Di-(ethanolglykol)-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-Methoxyl-3-methyl-1-butanol; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Methylenchlorid. Das Lösungsmittel kann auch in Form einer Mischung von zwei oder mehreren der vorstehenden Lösungsmittel vorliegen.

[0124] Es ist zweckmäßig, die Polymerisation in inerter Atmosphäre durchzuführen, um eine Inaktivierung der erzeugten Radikale zu vermeiden. Beispiele für geeignete inerte Gase sind Stickstoff, Helium, Neon, Argon und Xenon.

[0125] Die Polymerisation wird gewöhnlich bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt, bei der die Monomeren polymerisiert werden können. Die Temperatur hängt stark von der Wahl des Monomeren und des Lösungsmittels ab. Sie sollte höher sein als der Schmelzpunkt der verwendeten Monomeren und Lösungsmittel und niedriger als deren Siedepunkt. Im Allgemeinen liegt die Temperatur im Bereich von -40°C bis 180°C , vorzugsweise von 0°C bis 100°C .

[0126] Die Photopolymerisation kann auch entsprechend der in WO 98/37105 beschriebenen Methode zur Herstellung von Oligomeren mit einem spezifischen Molekulargewicht durchgeführt werden.

[0127] Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte der erhaltenen Blockcopolymeren können mit Hilfe einer herkömmlichen Methode bestimmt werden, wie der GPC-Messung, geeicht durch den Standard Styrol oder/und Methacrylat (eine dem Fachmann bekannte Methode) und liegen im Bereich von 300 bis 10 000 000, vorzugsweise von 500 bis 1 000 000.

[0128] Blockcopolymeren sind im Allgemeinen für verschiedene Anwendungen verwendbar und auch die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren können für verschiedene Zwecke eingesetzt werden.

[0129] Polystyrol-block-polybutadien oder Polystyrol-block-polyisobuten können zum Beispiel eine Schlüsselkomponente für "low temperature adhesives for photographic materials" sein, wie in US-4 126 464 offenbart.

[0130] Poly-(tert-butylmethacrylat)-block-polybutadien oder Poly-(tert-butylmethacrylat)-block-polyisopren zum Beispiel können als Schmiermittel eingesetzt werden, wie in US-5 002 676 offenbart.

[0131] Amphiphile Blockcopolymeren, insbesondere Poly-(hydroxyhexylmethacrylat)-block-{poly-(methylmethacrylat)-random-poly-(acrylsäure)} oder Poly-(hydroxyhexylmethacrylat)-block-poly-(methylmethacrylat) werden zum Beispiel als bioverträgliche Polymere für medizinische Materialien eingesetzt, wie in JP-3-223377 A beschrieben.

[0132] Polystyrol-block-polydien, insbesondere Polystyrol-block-polybutadien und Polystyrolblock-polyisopren können als Material für eine Resistzusammensetzung zur Bilderzeugung verwendet werden, wie zum Beispiel in US-5 318 877 offenbart.

[0133] Poly-(ethylhexylmethacrylat)-block-poly-(methacrylsäure) zeigt eine sehr gute Pigmentdispergierbarkeit und Emulsionsstabilität, wie in einem Artikel in Progress in Organic Coating 27 (1996), 255–260, beschrieben.

[0134] Entsprechend Ueda, Kagaku To Kogyo (Chemical Industry Japan), 70(5), 184–190, sind die folgenden Blockcopolymeren für zahlreiche Zwecke verwendbar, zum Beispiel als thermoplastische Elastomere: Polystyrol-block-polybutadien, Poly-(methylacrylat)-block-poly-styrol, (Polyacrylnitril-random-Polystyrol)-block-(Polystyrol-random-polybutadien), Poly-(dimethylitakonat)-block-polybutadien; als polymere Additive für Polyester-

harz FRP-Formung: Polystyrol-block-poly-(vinylacetat), Poly-(methacrylat)-block-poly-(vinylacetat); als Oberflächenbehandlungsmittel: {Poly-(butylmethacrylat)-random-poly-(methacrylat)-block-poly-(perfluorethylacrylat), Poly-(hydroxyethylmethacrylat)-block-polystyrol.

[0135] Zur Durchführung der Photopolymerisation einer jeden der Zusammensetzungen (umfassend einen Makrophotoinitiator und ein radikalisch polymerisierbares Monomeres) oder zur Durchführung der Photopolymerisation für die Herstellung von Blockcopolymeren der Erfindung ist eine geeignete Strahlung zum Beispiel in Sonnenlicht oder Licht aus einer künstlichen Lichtquelle vorhanden. Demzufolge werden eine große Anzahl sehr verschiedenartiger Typen an Lichtquellen verwendet. Sowohl Punktquellen als auch Reihen ('Lampentepiche') sind geeignet. Beispiele sind Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Mittel-, Hoch- und Niederdruck-Quecksilberlampen, möglicherweise mit Metallhalogenidzusätzen (Metallhalogenlampen), Mikrowellen-stimulierte Metalldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Fluoreszenzröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, elektronisches Blitzlicht, photographische Scheinwerferlampen, Licht emittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen der Lampe und dem erfindungsgemäßen zu belichtenden Substrat kann in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung und vom Typ und dem Output der Lampe abhängen und kann zum Beispiel von 2 cm bis 150 cm betragen. Laserlichtquellen, zum Beispiel Excimerlaser wie Krypton-F-Laser, zur Bestrahlung bei 248 nm sind ebenfalls geeignet. Laser im sichtbaren Bereich können auch verwendet werden. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Tiefdruckplatten sowie auch photographische Bildaufzeichnungsmaterialien herzustellen. Geeignete Wellenlängenbereiche sind zum Beispiel 150–1500 nm.

[0136] Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen ebenso wie die Blockcopolymeren können für zahlreiche Zwecke eingesetzt werden, zum Beispiel als Druckfarbe, als Klar-Finish, als Weiß-Finish, zum Beispiel für Holz oder Metall, als Pulverbeschichtung, als Beschichtungsmaterial, unter anderem für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als Tageslicht-härtbare Beschichtung für die Markierung von Gebäuden und Straßenrändern, für photographische Reproduktionstechniken, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungstechniken oder zur Erzeugung von Druckplatten, die mit organischen Lösungsmitteln oder mit wässrigen Alkalis entwickelt werden können, zur Erzeugung von Masken für Siebdruck, als Zahnfüllungszusammensetzungen, als Adhäsiva, als druckempfindliche Adhäsiva, als Laminatharze, als Ätzresiste oder permanente Resiste und als Lötmasken für elektronische Schaltungen, zur Erzeugung von dreidimensionalen Gegenständen durch Masehärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder mit Hilfe der stereolithographischen Technik, wie zum Beispiel in US-4 575 330 beschrieben, zur Herstellung von Verbundmaterialien (zum Beispiel Styrolpolyester, die gewünschtenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe enthalten können) und anderen dickschichtigen Zusammensetzungen, zur Beschichtung oder Versiegelung elektronischer Komponenten und Chips, oder als Beschichtungen für optische Fasern.

[0137] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch für die Herstellung von medizinischem Gerät (zum Beispiel Kontaktlinsen), Zubehör oder Implantaten geeignet.

[0138] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften, wie zum Beispiel in DE-197 00 064 und EP-678 534 beschrieben, geeignet.

[0139] Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit zumindest einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, das die Zugabe zu den vorstehend genannten Verbindungen von zumindest einem Makrophotoinitiator, wie vorstehend beschrieben, und die Bestrahlung der resultierenden Zusammensetzung mit elektromagnetischer Strahlung, zum Beispiel mit Licht der Wellenlänge von 150 bis 1500, vorzugsweise 150 bis 600 nm oder 200 bis 600 nm, umfasst.

[0140] Demzufolge ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Makrophotoinitiators sowie ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten oder nicht-pigmentierten Anstrichen und Lacken, zur Herstellung von klaren und pigmentierten wässrigen Dispersionen, Pulveranstrichen, Druckfarben, Druckplatten, Adhäsiva, Zahnfüllungszusammensetzungen, Wellenleitern, optischen Schaltungen, Farbausüstungssystemen, Glasfaserkabelumhüllungen, Siebdruckschablonen, Resist-Materialien, Verbundzusammensetzungen, für photographische Reproduktionen, zur Erzeugung von Masken für den Siebdruck, für Photoresiste für elektronische Druckschaltungen, zur Umhüllung von elektrischen oder elektronischen Teilen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung dreidimensionaler Objekte mit Hilfe der Stereolithographie oder Masehärtung, und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für die holographische Aufzeichnung; sowie die Verwendung eines Blockcopolymeren wie vorstehend beschrieben zur Herstellung von Pigmentdispersionen, Emulsionsstabilisatoren, plastischen Elastomeren, Antischumpfmitteln, Beschichtungen, medizinischen Materialien oder Bilderzeugungsmaterialien.

[0141] Die Makrophotoinitiatoren können zusätzlich als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, Perlpolymerisationen oder Suspensionspolymerisationen, als Polymerisationsinitiatoren für die Fixierung geordneter Zustände von flüssigkristallinen Monomeren und Oligomeren, oder als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien verwendet werden.

[0142] In Beschichtungsmaterialien wird häufig von Mischungen eines Präpolymeren mit polyungesättigten Monomeren Gebrauch gemacht, die zusätzlich auch ein monoungesättigtes Monomeres umfassen können. Es ist hier das Präpolymere, das primär die Eigenschaften des Beschichtungsfilms diktiert, und der Fachmann ist mit Hilfe von dessen Variation imstande, die Eigenschaften des gehärteten Films zu beeinflussen. Das polyungesättigte Monomere fungiert als Vernetzungsmittel, welches den Film unlöslich macht. Das monoungesättigte Monomere fungiert als reaktives Verdünnungsmittel, das für die Reduktion der Viskosität ohne die Notwendigkeit, ein Lösungsmittel zu verwenden, verwendet wird.

[0143] Ungesättigte Polyesterharze werden gewöhnlich in zwei Komponentensystemen zusammen mit einem monoungesättigten Monomeren, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresiste werden häufig spezielle Einkomponentensysteme verwendet, zum Beispiel Polymaleimide, Polychalcone oder Polyimide, wie in DE 23 08 830 beschrieben.

[0144] Der Makrophotoinitiator kann auch zur Polymerisation von strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen eingesetzt werden. Die Pulverbeschichtungen können auf festen Harzen und reaktive Doppelbindungen enthaltenden Monomeren, zum Beispiel Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und deren Mischungen basieren. Eine frei-radikalische, UV-härtbare Pulverbeschichtung kann formuliert werden, indem man ungesättigte Polyesterharze mit festen Acrylamiden (zum Beispiel Methylmethacrylamidoglykolat) und einem erfindungsgemäßen Photoinitiator mischt, wobei ähnliche Formulierungen zum Beispiel beschrieben werden in "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel enthalten, wie zum Beispiel in DE-42 28 514 und EP-636 669 beschrieben. Frei-radikalisch, UV-härtbare Pulverbeschichtungen können auch formuliert werden, indem man ungesättigte Polyesterharze mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und mit einem Photoinitiator (oder Photoinitiatormischung) mischt. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel enthalten, wie zum Beispiel in DE-42 28 514 und EP-636 669 beschrieben. Die UV-härtbaren Pulverbeschichtungen können zusätzlich Weiß- oder Farbpigmente enthalten. Zum Beispiel kann vorzugsweise Rutiltitandioxid in Konzentrationen von bis zu 50 Gew.-% verwendet werden, um eine gehärtete Pulverbeschichtung von guter Deckkraft zu ergeben. Das Verfahren umfasst normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Sprühen des Pulvers auf das Substrat, zum Beispiel Metall oder Holz, das Schmelzen des Pulvers durch Erhitzen und nachdem sich ein glatter Film gebildet hat, die Strahlungshärtung der Beschichtung mit Ultraviolett- und/oder sichtbarem Licht, wobei man zum Beispiel Mitteldruck-Quecksilberlampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen verwendet. Ein spezieller Vorteil der strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen gegenüber ihren wärmehärtbaren Gegenstücken besteht darin, dass die Fließzeit nach dem Schmelzen der Pulverteilchen hinausgezogen werden kann, um die Bildung einer glatten, hochglänzenden Beschichtung zu gewährleisten. Im Gegensatz zu wärmehärtbaren Systemen können strahlungshärtbare Pulverbeschichtungen so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen ohne die unerwünschte Wirkung einer Verkürzung ihrer Lebensdauer schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch als Beschichtungen für wärmeempfindliche Substrate, zum Beispiel Holz oder Kunststoff, geeignet.

[0145] Zusätzlich zu dem Photoinitiator können die Pulverbeschichtungsformulierungen auch UV-Absorber umfassen. Geeignete Beispiele finden sich vorstehend in den Abschnitten 1.-8.

[0146] Die photohärtbaren Zusammensetzungen sind zum Beispiel als Überzugsmaterialien für Substrate sämtlicher Arten, zum Beispiel Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, und auch für Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf die eine Schutzschicht aufgebracht werden soll, oder mit Hilfe einer bildartigen Belichtung ein Bild erzeugt werden soll, geeignet.

[0147] Die Beschichtung der Substrate kann durchgeführt werden, indem man auf das Substrat eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder eine Suspension aufbringt. Die Wahl der Lösungsmittel und die Konzentration hängen grundsätzlich vom Typ der Zusammensetzung und von der Beschichtungstechnik ab. Das Lösungsmittel sollte inert sein, d. h. es sollte mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es sollte imstande sein, nach der Beschichtung im Verlauf der Trocknung wieder entfernt zu werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Ketone, Ether und Ester wie Methylethylketon, 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.

[0148] Die Lösung wird gleichmäßig auf ein Substrat mit Hilfe bekannter Beschichtungstechniken, zum Beispiel durch Spinbeschichten, Tauchbeschichten, Messerauftrag, Vorhangbeschichten, Bürsten, Sprühen, insbesondere durch elektrostatisches Sprühen, und Umkehrbeschichtung und auch mit Hilfe elektrophoretischer Abscheidung aufgebracht. Es ist auch möglich, die photoempfindliche Schicht auf einen temporären flexiblen Träger aufzubringen und hiernach das Endsubstrat, zum Beispiel eine kuperplattierte Schalttafel, zu beschichten, indem man die Schicht über Laminatbildung überträgt.

[0149] Die aufgebrachte Menge (Schichtdicke) und die Natur des Substrats (Schichtträger) hängen von dem gewünschten Anwendungsbereich ab. Der Bereich der Beschichtungsdicke umfasst im Allgemeinen Werte von 0,1 µm bis mehr als 100 µm, zum Beispiel 20 µm oder 0,02 bis 10 cm, vorzugsweise 0,02 bis 2 cm.

- [0150] Die Erfindung betrifft daher auch ein Substrat, das mit einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung, wie vorstehend beschrieben, beschichtet ist.
- [0151] Die strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden weiterhin als negative Resiste Anwendung, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und imstande sind, in einem wässrigen, alkalischen Medium ohne Quellen entwickelt zu werden. Sie sind geeignet als Photoresiste für elektronische Produkte (Elektroplattierungsresist, Ätzresist, Lötresist), die Herstellung von Druckplatten wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckplatten, für die Herstellung von Druckformen für den Tiefdruck, den planographischen Druck, den Rotationsdruck oder von Siebdruckformen, für die Herstellung von Reliefkopien, zum Beispiel bei der Herstellung von Texten in Blindenschrift, für die Herstellung von Briefmarken, zur Verwendung beim chemischen Vermahlen oder als Mikroresist bei der Herstellung von integrierten Schaltungen. Die möglichen Schichträger und die Verarbeitungsbedingungen bei der Beschichtung der Substrate sind ebenso mannigfaltig.
- [0152] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen finden auch Anwendung bei der Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Materialien für die Bildaufzeichnung oder Bildreproduktion (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Weiterhin sind die Materialien für Faxbausrüstungssysteme geeignet. In dieser Technologie: können Mikrokapseln enthaltende Formulierungen aufgebracht werden, und zur Bilderzeugung kann sich an die Strahlungshärtung eine thermische Behandlung anschließen. Solche Systeme und Technologien und ihre Anwendungen werden zum Beispiel in US-5 376 459 offenbart.
- [0153] Substrate, die für photographische Informationsaufzeichnungen verwendet werden, umfassen beispielsweise Filme aus Polyester, Celluloseacetat oder Polymer-beschichtete Papiere; Substrate für Offsetdruckformen werden speziell mit Aluminium behandelt, Substrate für die Herstellung von gedruckten Schaltungen sind Kupfer-beschichtete Lamine, und Substrate für die Herstellung von integrierten Schaltungen sind Silikonwafer. Die Schichtdicke für photographische Materialien und Offsetdruckformen beträgt im Allgemeinen von 0,5 µm bis 10 µm, während sie für gedruckte Schaltungen von 1,0 µm bis 100 µm beträgt.
- [0154] Im Anschluss an die Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel entfernt, im Allgemeinen durch Trocknen, um einen Photoresist-Überzug auf dem Substrat zu hinterlassen.
- [0155] Die Bezeichnung "bildweises" Belichten umfasst sowohl Belichten durch eine Photomaske, die ein vorherbestimmtes Muster umfasst, zum Beispiel ein Dia, als auch das Belichten mit Hilfe eines Laser- oder Lichtstrahls, der zum Beispiel unter Computerkontrolle über die Oberfläche des beschichteten Substrats bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, und die Bestrahlung mit Computer-kontrollierten Elektronenstrahlen. Es ist auch möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu verwenden, die Pixel für Pixel adressiert werden können, um digitale Bilder zu erzeugen, wie zum Beispiel beschrieben wird von A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 107, Seiten 275–281, und von K.-P. Nicolay in Offset Printing, 1997, 6, Seiten 34–37.
- [0156] Im Anschluss an die bildweise Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, eine thermische Behandlung während kurzer Zeit durchzuführen. In diesem Fall werden lediglich die belichteten Bereiche thermisch gehärtet. Die verwendeten Temperaturen betragen im Allgemeinen 50°C bis 150°C, vorzugsweise 80°C bis 130°C; die Dauer der thermischen Behandlung liegt im Allgemeinen zwischen 0,25 und 10 Minuten.
- [0157] Die photohärtbare Zusammensetzung kann zusätzlich bei einem Verfahren zur Herstellung von Druckplatten oder Photoresisten, wie zum Beispiel in DE-40 13 358 beschrieben, eingesetzt werden. Bei einem derartigen Verfahren wird die Zusammensetzung während kurzer Zeitdauer mit sichtbarem Licht von einer Wellenlänge von zumindest 400 nm ohne Maske, vor, gleichzeitig mit oder nach der bildweisen Bestrahlung belichtet.
- [0158] Nach dem Belichten und, sofern durchgeführt, der thermischen Behandlung werden die nicht-belichteten Bereiche der lichtempfindlichen Beschichtung mit einem Entwickler auf an sich bekannte Weise entfernt.
- [0159] Wie bereits erwähnt können die Zusammensetzungen durch wässrige Alkali entwickelt werden. Besonders geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, Phosphaten, Hydroxiden und Carbonaten. Geringere Mengen an Netzmittel und/oder organischen Lösungsmitteln können ebenfalls diesen Lösungen, wenn erwünscht, zugesetzt werden. Beispiele für typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in geringen Mengen zugesetzt werden können, sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton und Mischungen von solchen Lösungsmitteln.
- [0160] Die Photohärtung spielt eine große Rolle für Drucke, da die Trocknungsdauer der Farbe ein kritischer Faktor für die Herstellungsgeschwindigkeit von graphischen Produkten ist, und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen sollte. UV-härtbare Farben sind besonders für den Siebdruck und Offsetfarben von Bedeutung.
- [0161] Wie bereits erwähnt sind die Zusammensetzungen für die Herstellung von Druckplatten verwendbar. Diese Anwendung verwendet zum Beispiel Mischungen von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien- und/oder Styrol/Isopren-Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten, die Carboxygruppen enthalten, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, zum Beispiel

Acrylamiden und/oder Methacrylamiden, oder Acrylaten und/oder Methacrylaten, und einen Photoinitiator. Filme und Platten dieser Systeme (nass oder trocken) werden über dem Negativ (oder Positiv) des gedruckten Originals belichtet, und die nicht-gehärteten Bereiche werden anschließend unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels oder wässriger Lösungen ausgewaschen.

[0162] Ein weiterer Bereich, bei dem eine Photohärtung angewendet wird, ist das Beschichten von Metallen im Fall beispielsweise der Beschichtung von Metallplatten und -rohren, Dosen oder Flaschenverschlüssen, und die Photohärtung von Polymerbeschichtungen, beispielsweise von Boden- oder Wandbelägen auf Basis von PVC.

[0163] Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Labels, Plattenhüllen und Bucheinbänden.

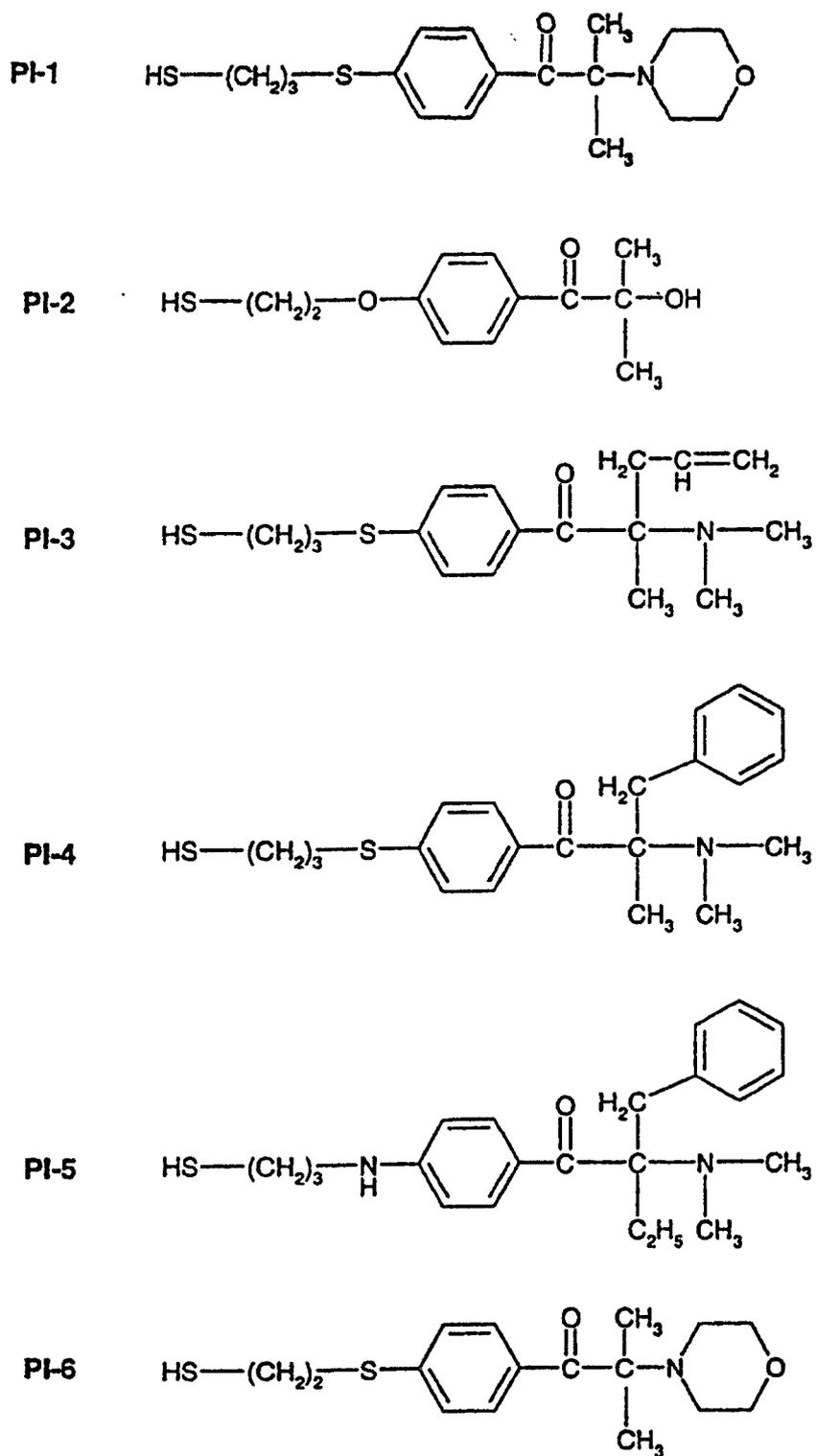
[0164] Von Interesse ist auch die Verwendung der Verbindungen und Photoinitiatorsysteme bei der Härtung von Formgegenständen aus Verbundzusammensetzungen. Die Verbundzusammensetzung besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, zum Beispiel einem Glasfasergewebe oder alternativ, zum Beispiel, Pflanzenfasern [siehe K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe*, 85 (1995), 366–370], das mit der photohärtenden Formulierung imprägniert ist. Verbundzusammensetzungen umfassende Formteile erreichen bei ihrer Herstellung unter Verwendung der Verbindungen ein hohes Ausmass an mechanischer Stabilität und Beständigkeit. Die Verbindungen können auch als photohärtende Mittel bei der Formung, Imprägnierung und Beschichtung von Zusammensetzungen, wie zum Beispiel in EP-7 086 beschrieben, eingesetzt werden. Beispiele für solche Zusammensetzungen sind Gel-Coat-Harze, die strengen Anforderungen hinsichtlich ihrer Härteaktivität und Vergilbungsbeständigkeit unterliegen und Faser-verstärkte Formgegenstände für beispielsweise Lichtrastertafeln, die eben sind oder eine längsgerichtete oder kreuzweise Riffelung aufweisen. Techniken zur Herstellung derartiger Formgegenstände, wie Handlaminieren, Faserspritzen, Schleuderguss oder Faserwickelverfahren werden beschrieben beispielsweise von P. H. Selden in *"Glasfaser-verstärkte Kunststoffe"*, Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1967. Beispiele für Gegenstände, die mit Hilfe dieser Techniken hergestellt werden, sind Boote, Holzfaserplatten oder Spanplatten mit einer zweiseitigen Beschichtung aus Glasfaser-verstärktem Kunststoff, Rohre, Container, etc. Weitere Beispiele für Formungs- und Beschichtungszusammensetzungen sind UP-Harz-Gel-Coats für Glasfasern enthaltende Formgegenstände (GRP), wie geriffelte Folien und Papierlaminare. Papierlaminare können auf Harnstoffharzen oder Melaminharzen basieren. Vor der Laminatherstellung wird die Gelbeschichtung auf einem Träger (zum Beispiel einem Film) hergestellt. Die photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Gießharze oder für Einbettungsartikel, zum Beispiel elektronische Bauteile, etc., verwendet werden. Die Härtung erfolgt gewöhnlich unter Verwendung von Mitteldruck-Quecksilberlampen, wie sie für die UV-Härtung üblich sind. Es besteht jedoch auch ein Interesse an weniger intensiven Lampen, zum Beispiel des Typs GL40W/03 oder TL40/W05. Die Intensität dieser Lampen entspricht in etwa derjenigen des Sonnenlichts. Es ist auch möglich, für die Härtung direktes Sonnenlicht zu verwenden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Verbundzusammensetzung aus der Lichtquelle in einem teilweise gehärteten plastischen Zustand entfernt und geformt werden kann, wobei anschließend eine vollständige Härtung erfolgt.

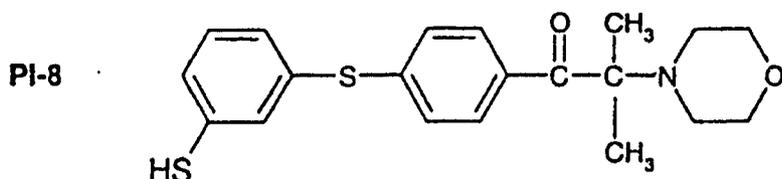
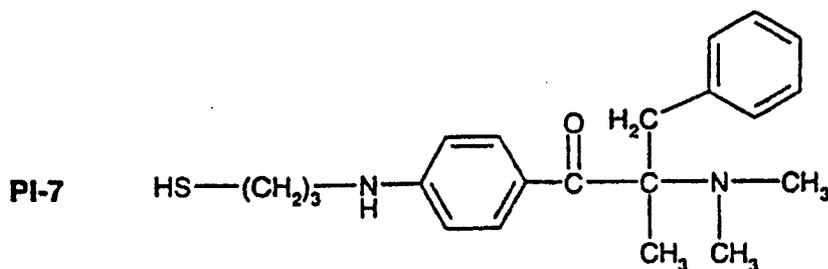
[0165] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verbindungen können verwendet werden für die Herstellung von Holographien, Wellenleitern, optischen Schaltungen, wobei Vorteil gezogen wird aus der Entwicklung einer Differenz im Brechungsindex zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen.

[0166] Die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Bilderzeugungstechniken und für die optische Produktion von Informationsträgern ist ebenfalls von Bedeutung. Bei derartigen Anwendungen wird, wie bereits vorstehend beschrieben, die auf den Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) bildweise bestrahlt, zum Beispiel durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht, und die nicht-bestrahlten Bereiche der Schicht werden durch Behandlung mit einem Entwickler entfernt. Die Aufbringung einer photohärtbaren Schicht auf Metall kann durch Elektroabscheidung erfolgen. Die belichteten Bereiche sind infolge von Vernetzung polymer und daher unlöslich und verbleiben auf dem Träger. Eine geeignete Färbung führt zu sichtbaren Bildern. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, kann das Metall nach Belichtung und Entwicklung an den nicht-belichteten Bereichen durch Ätzen entfernt oder durch Elektroabscheidung verstärkt werden. Auf diese Weise ist es möglich, elektronische Schaltungen und Photoresiste herzustellen.

[0167] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung eingehender. Teile und Prozentangaben sind wie im verbliebenen Teil der Beschreibung und in den Ansprüchen auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders angegeben. Wird auf Alkylreste mit mehr als drei Kohlenstoffatomen ohne spezielle Erwähnung von spezifischen Isomeren Bezug genommen, sind in diesem Fall die n-Isomeren gemeint.

[0168] In den folgenden Beispielen werden die folgenden Photoinitiatoren mit Kettentransfergruppen verwendet, um die erfindungsgemäßen Makrophotoinitiatoren herzustellen:





[0169] In den folgenden Beispielen gilt:

[0170] MMA = Methylmethacrylat (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Tokyo, Japan) und Styrol (Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan) werden gereinigt und unter Vakuum unmittelbar vor der Polymerisation destilliert.

[0171] Toluol (Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan) wird zur Reinigung destilliert.

[0172] AIBN = 2,2'-Azobisisobutyronitril (Nacalai Tesques, Kyoto, Japan) wird wie vom Lieferanten erhalten verwendet.

[0173] BA = n-Butylacrylat (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Tokyo, Japan).

[0174] HPMA = Hydroxypropylmethacrylat (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Tokyo, Japan).

[0175] EHMA = Ethylhexylmethacrylat (Nacalai Tesque, Kyoto, Japan), und

[0176] MAA = Methacrylsäure (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Tokyo, Japan) werden mit einer Säule filtriert, um den Inhibitor unmittelbar vor der Polymerisation zu entfernen.

[0177] Die Bestimmung der Kettentransferkonstante erfolgt wie folgt:

[0178] Eine Lösung von 3 mM 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) in Monomerem wird 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 werden hergestellt, indem man den Photoinitiator in der AIBN-Lösung löst. Die Ampulle wird unter einem Argonstrom versiegelt und die Polymerisation während 1 Stunde bei 60°C durchgeführt. Hiernach wird die Reaktionsmischung in 100 ml Hexan gegossen, um nicht-umgesetztes Monomeres zu entfernen, das gebildete Polymere wird durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum über Nacht getrocknet.

[0179] Die Kettentransferkonstante des Photoinitiators wird berechnet mit Hilfe der Daten des zahlenmittleren Molekulargewichts (M_n), bestimmt durch GPC-Messung (Gelpermeationschromatographie); geeicht mit Standard-Polystyrolen. Diese Methode wird zum Beispiel in J. Chromatogr., 83, 111 (1973) beschrieben. Die Standards für die verschiedenartigen Photoinitiatoren werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0180] Das Molekulargewicht (M_w) wird ebenfalls durch GPC-Messung, wie vorstehend erwähnt, bestimmt. M_w/M_n wird gewöhnlich als Index der Molekulargewichtsverteilung der erzielten Polymeren und Copolymeren verwendet.

Tabelle 1: Kettentransferkonstanten der Photoinitiatoren

Kettentransfermittel/ Photoinitiator	Monomeres	Kettentransfer- konstante
PI-1	MMA	0.72
	HPMA	0.35
	BA	0.85
	EMA	0.70
PI-2	MMA	0.72
PI-3	Styrol	9.40
	MMA	0.60
PI-4	MMA	0.70
PI-5	MMA	0.73
PI-6	MMA	0.69
PI-7	MMA	0.76
PI-8	Styrol	0.10
	MMA	2.7

A: Herstellung der Makrophotoinitiatoren

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

1,3 ml MAA,
0,4 ml 0,925 M PI-1 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
2,4 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0181] Die Ampulle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 21 Stunden in einem Wasserbad bei 60°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen, um nicht-umgesetzte Monomere zu entfernen. Das ausgefallene Polymer wird durch Filtrieren gesammelt und über Nacht unter Vakuum bei 30°C getrocknet. 649 mg Polymer werden erhalten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 8 700 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,32. Die Anwesenheit der photoinitiierten Gruppe wird durch $^1\text{H-NMR}$ unter Verwendung von Signalen bei 8,49 und 8,51 ppm bestätigt.

Beispiel 2: Synthese von Makrophotoinitiator 2 (MPI-2)

1,3 ml MAA,
0,4 ml 0,925 MPI-2 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
2,8 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0182] Die Polymerisation wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Man erhält 624 mg Polymeres. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 10 000; M_w/M_n ist 1,46.

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

1,3 ml MAA,
0,4 ml 0,925 MPI-3 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
2,2 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0183] Die Polymerisation wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Man erhält 690 mg Polymeres. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 10 100; M_w/M_n ist 1,34.

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

2,0 ml MAA,
1,0 ml 0,925 MPI-4 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
2,4 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0184] Die Polymerisation wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Man erhält 1 124 mg Polymeres. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 7 700; M_w/M_n ist 1,21.

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

1,3 ml MAA,
0,2 ml 0,925 MPI-5 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
3,0 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0185] Die Polymerisation wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Man erhält 807 mg Polymeres. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 13 500; M_w/M_n ist 1,44.

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

2,0 ml BA,
1,5 ml 0,925 MPI-1 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
2,4 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0186] Die Ampulle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 21 Stunden in einem Wasserbad bei 60°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen, um nicht umgesetzte Monomere zu entfernen. Das Polymer wird durch Gefriertrocknen aus Benzol gewonnen. Man erhält 2 016 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 1 600; M_w/M_n ist 1,98.

Beispiel 7: Synthese von Makrophotoinitiator 7 (MPI-7)

[0187] Man wiederholt das Verfahren von Beispiel 1, um MPI-7 herzustellen, wobei man jedoch 0,1 ml Lösung PI-1 anstelle von 0,8 ml und 3,1 ml Toluol anstelle von 2,4 ml verwendet. Man erhält 912 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 19 300; M_w/M_n ist 1,52.

Beispiel 8: Synthese von Makrophotoinitiator 5 (MPI-5)

1,3 ml HPMA,
3,2 ml 0,925 MPI-1 in Dimethylformamid (DMF), und
0,5 ml 50 mM AIBN in DMF werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0188] Die Ampulle wird unter einem Argonstrom versiegelt und in einem Wasserbad 21 Stunden bei 60°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in reines Wasser gegossen. Das ausgefallene Polymer wird gesammelt und nach Gefriertrocknen aus Benzol/Ethanol-Lösung gewonnen. 1 415 mg Polymer werden erhalten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 4 600 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,27.

Beispiel 9: Synthese von Makrophotoinitiator 9 (MPI-9)

[0189] Das Verfahren von Beispiel 8 wird wiederholt, wobei man jedoch 28,9 mM PI-1 anstelle von 0,925 M PI-1 verwendet. 1 301 mg Polymer werden erhalten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 56 300 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 2,28.

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

2,7 ml EHMA,
1,6 ml 0,925 PI-1 in Toluol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Toluol, und
0,2 ml Toluol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0190] Die Ampulle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 21 Stunden in einem Wasserbad bei 60°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 20 ml Benzol verdünnt, Das umgesetzte Polymer wird nach Gefrier-trocknen aus der Reaktionsmischung gewonnen. Man erhält 2 793 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekular-gewicht (M_n) ist 2 100 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,44.

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

[0191] Man wiederholt das Verfahren von Beispiel 10, wobei man jedoch 0,05 ml Photoinitiatorlösung anstelle von 1,6 ml und 1,75 ml Toluol anstelle von 0,2 ml verwendet. Man erhält 66 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 48 100 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,59.

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

1,0 ml MAA,
3,2 ml 0,925 PI-1 in Methanol,
0,5 ml 50 mM AIBN in Methanol, und
0,3 ml Methanol werden in einer 5 ml-Ampulle gemischt.

[0192] Die Ampulle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 21 Stunden bei 60°C in einem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 20 ml reinem Wasser verdünnt. Das umgesetzte Polymer wird nach Gefriertrocknen aus der Reaktionsmischung gewonnen. Man erhält 1 056 mg Polymer. Das zahlenmittlere Mo-lekulargewicht (M_n) ist 25 800 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 4,02.

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

[0193] Man wiederholt das Verfahren von Beispiel 12, wobei man jedoch 0,1 ml Photoinitiatorlösung anstelle von 3,2 ml und 3,4 ml Methanol anstelle von 0,3 ml verwendet. Man erhält 955 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) ist 882 700 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,28.

B: Herstellung von Block-Copolymeren

Beispiel 14: Synthese von Block-Copolymer 1 (BC-1)

[0194] 50 mg MPI-1 wie in Beispiel 1 hergestellt (M_n 8 700) werden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 1 Stunde mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL 15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol ge-gossen und das ausgefallene Block-Copolymer wird durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 124 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 22 400 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,84.

Beispiel 15: Synthese von Block-Copolymer 2 (BC-2)

[0195] Man wiederholt das Verfahren von Beispiel 14 mit der Ausnahme, dass die Bestrahlung 2 Stunden durchgeführt wird. Man erhält 91 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 42 000 (be-stimmt durch GPC); M_w/M_n ist 2,23.

Beispiel 16: Synthese von Block-Copolymer 3 (BC-3)

[0196] 50 mg MPI-1 wie in Beispiel 1 hergestellt (Mn 8 700) werden in 1,0 ml MMA in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter Argonstrom verschlossen und 1 Stunde mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Hexan gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer wird durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 316 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 38 600 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 4,68.

Beispiel 17: Synthese von Block-Copolymer 4 (BC-4)

[0197] 50 mg MPI-2 wie in Beispiel 2 hergestellt (Mn 10 000) wird in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 2 Stunden mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer wird durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 105 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 39 700 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 4,87.

Beispiel 18: Synthese von Block-Copolymer 5 (BC-5)

[0198] Man wiederholt das Verfahren von Beispiel 17 mit der Ausnahme, dass die Bestrahlung 4 Stunden erfolgt. Man erhält 381 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 275 000 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 3,00.

Beispiel 19: Synthese von Block-Copolymer 6 (BC-6)

[0199] 50 mg MPI-2 wie in Beispiel 2 hergestellt (Mn 10 000) werden in 1,0 ml MMA in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom verschlossen und 65 Minuten mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer wird durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 298 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 63 300 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 2,85.

Beispiel 20: Synthese von Block-Copolymer 7 (BC-7)

[0200] 50 mg MPI-3 wie in Beispiel 3 hergestellt (Mn 10 100) werden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 1 Stunde mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 39 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 20 900 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 1,93.

Beispiel 21: Synthese von Block-Copolymer 8 (BC-8)

[0201] 50 mg MPI-4 wie in Beispiel 4 hergestellt (Mn 7 700) werden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 1 Stunde mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 65 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 15 700 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 2,52.

Beispiel 22: Synthese von Block-Copolymer 9 (BC.9)

[0202] 50 mg MPI-5 wie in Beispiel 5 hergestellt (Mn 13 500) werden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 1 Stunde mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 56 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) beträgt 23 400 (bestimmt durch GPC); Mw/Mn ist 2,18.

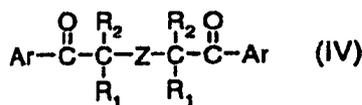
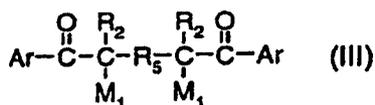
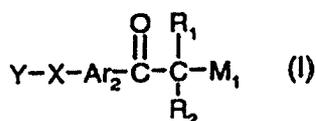
Beispiel 23: Synthese von Block-Copolymer 10 (BC-10)

[0203] 50 mg MPI-6 wie in Beispiel 6 hergestellt (M_n 1 600) werden in 1,0 ml Styrol in einer optischen Zelle gelöst. Die Zelle wird unter einem Argonstrom versiegelt und 1 Stunde mit zwölf Fluoreszenzlampen bestrahlt (Chemical Lamp FL15BL von Toshiba; 360 nm, 5,8 mW/cm²). Die Reaktionsmischung wird in Methanol gegossen und das ausgefallene Block-Copolymer durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 116 mg Polymer. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) beträgt 10 100 (bestimmt durch GPC); M_w/M_n ist 1,54.

Patentansprüche

1. Makrophotoinitiator mit einem zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 10 000 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, worin der Makrophotoinitiator erhältlich ist durch thermische Polymerisation eines Monomeren und einer Photoinitiatorverbindung, die eine Kettentransfergruppe umfasst.

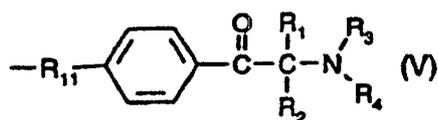
2. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1, worin der Photoinitiator, der eine Kettentransfergruppe umfasst, die Formel I, II, III oder IV besitzt,



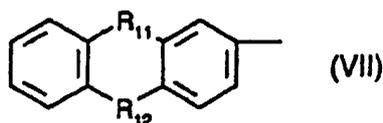
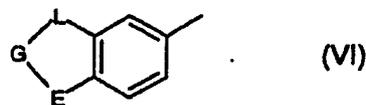
worin

a die ganze Zahl 1, 2 oder 4 bedeutet,

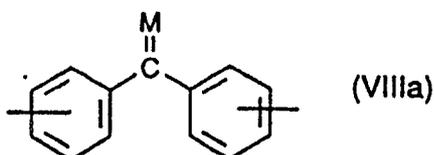
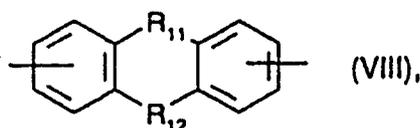
Ar Phenyl, Biphenyl oder Benzoylphenyl ist, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄-alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄-alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄-alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉ oder durch eine Gruppe der Formel V,



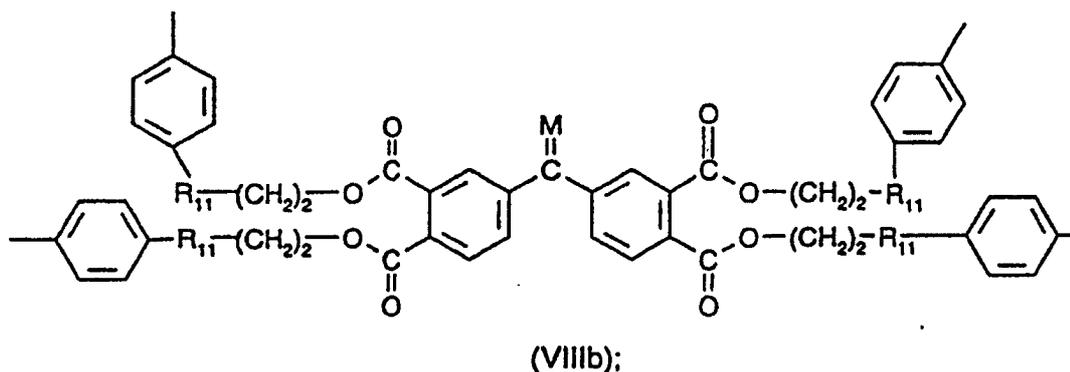
oder Ar eine Gruppe der Formel VI oder VII ist,



Ar₁, wenn a für 1 steht, die gleiche Bedeutung wie Ar besitzt, wenn a für 2 steht, Ar₁ ein zweiwertiger, aromatischer Rest der Formel VIII oder VIIIa ist,



wenn a für 4 steht, Ar₁ ein vierwertiger, aromatischer Rest der Formel VIIIb ist,

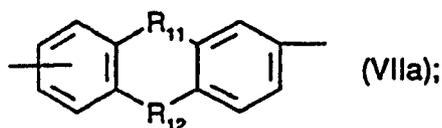
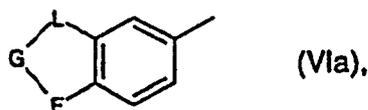


Ar₂ für



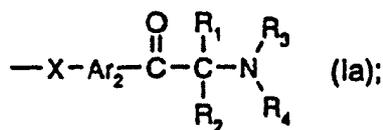
steht, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄-alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄-alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄-alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉ oder durch eine Gruppe der Formel V wie vorstehend definiert,

oder Ar₂ eine Gruppe der Formel VIa oder VIIa ist,

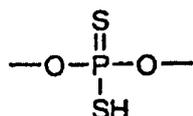


X eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -N(R₆)- ist,

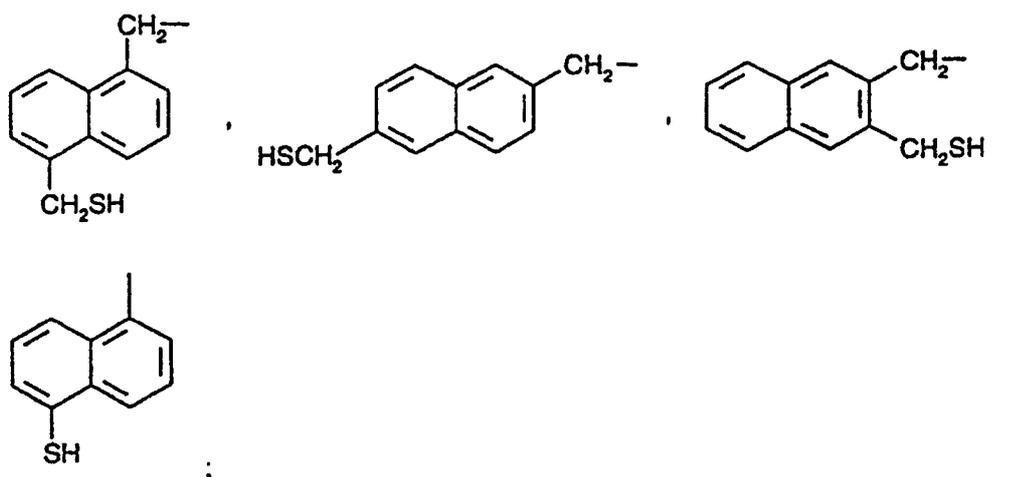
Y Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 OH, OR₆, COOR₆, SH, N(R₆)₂, Halogen oder durch eine Gruppe der Formel Ia steht,



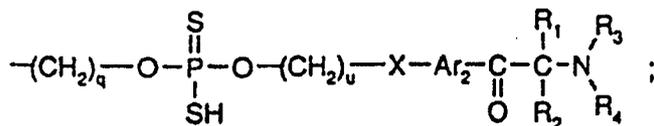
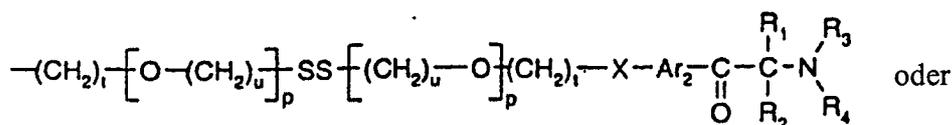
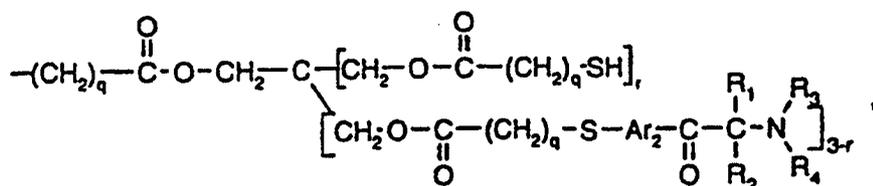
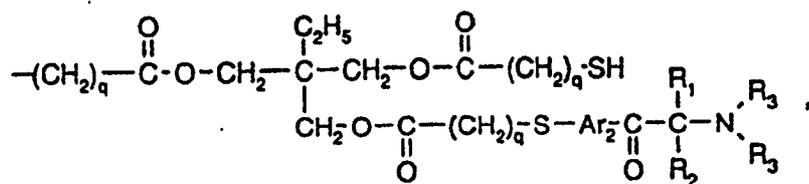
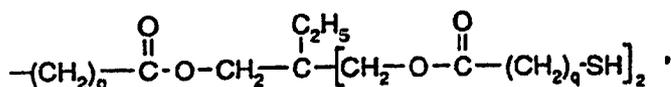
oder Y C₂-C₂₀-Alkyl ist, das unterbrochen ist durch 1 bis 9 -O-, -N(R₆)-, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X- oder



worin das unterbrochene C₂-C₂₀-Alkyl unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH; oder Y Benzyl ist, das unsubstituiert oder einfach oder zweifach substituiert ist durch -CH₂SH und dieses Benzyl zusätzlich substituiert sein kann durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkyl, oder Y für Ar (wie vorstehend definiert), eine Gruppe



einen heterozyklischen 5- bis 7-gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, der 1 bis 4 N-, O- oder/und S-Atome umfasst, ein 8- bis 12-gliedriges bicyklisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem, das 1 bis 6 N-, O- oder/und S-Atome umfasst, steht, wobei diese mono- oder bicyklischen Ringe unsubstituiert oder substituiert sind durch SH oder 1- bis 5-fach durch eine Gruppe der Formel Ia; oder Y für eine Gruppe



steht,

q für 1 oder 2 steht,

r für 1, 2 oder 3 steht,

p für 0 oder 1 steht,

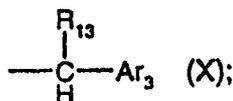
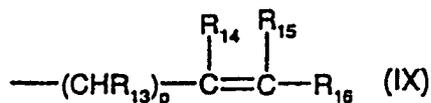
t für 1 bis 6 steht,

u für 2 oder 3 steht,

M₁ für -NR₃R₄ oder -OH steht,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, SH, CN, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -OCO(C₁-C₄-Alkyl) oder -N(R₃)(R₄) bedeuten, oder R₁ und R₂ unabhängig vonein-

ander C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl, Chlorphenyl, R₇-O-Phenyl, R₈-S-Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl bedeuten, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH, oder R₁ und R₂ gemeinsam C₂-C₉-Alkylen, C₃-C₉-Oxaalkylen oder C₃-C₉-Azaalkylen bedeuten, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH; oder R₁ und R₂ unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel IX oder X sind,



R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet, oder R₃ C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist,

R₄ C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₄ C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl bedeutet; oder Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-alkyl) bedeutet; oder R₄ gemeinsam mit R₂ für C₁-C₇-Alkylen, Phenyl-C₁-C₄-alkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen, C₂-C₃-Oxaalkylen oder C₂-C₃-Azaalkylen steht;

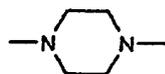
oder R₃ und R₄ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen sind, das unterbrochen sein kann durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)- und das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl);

R₅ C₁-C₆-Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH, bedeutet; oder R₅ eine direkte Bindung ist;

R₅ Wasserstoff; C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, SH oder HS-(CH₂)_q-(CO)O-; C₂-C₁₂-Alkyl, das unterbrochen ist durch -O-, -NH- oder -S- bedeutet;

oder R₆ C₃-C₅-Alkenyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, CH₂CH₂CN; C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH oder SH; C₂-C₈-Alkanoyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH oder SH bedeutet; oder R₆ Benzoyl ist;

Z ein zweiwertiger Rest der Formel



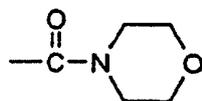
-N(R₁₇)-, -N(R₁₇)-R₁₈-N(R₁₇)- ist;

G für C₁-C₇-Alkylen steht;

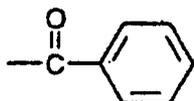
L und E unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -N(R₆)- sind, mit der Maßgabe, dass L und E nicht beide gleichzeitig eine direkte Bindung bedeuten;

M für O, S oder N(R₆) steht;

R₇ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl; C₁-C₄-Alkyl, das mono- oder polysubstituiert ist durch Cl, Br, CN, SH, -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, Piperidino, Morpholino, OH, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-alkyl), -OOCR₁₉, -COOH, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -CONH(C₁-C₄-Alkyl), -CON(C₁-C₄-Alkyl)₂,

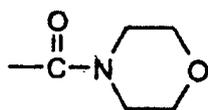


-CO(C₁-C₄-Alkyl), oder



bedeutet; oder R₇ 2,3-Epoxypropyl, -(CH₂CH₂O)_mH; Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₇ Phenyl-C₁-C₃-Alkyl, Tetrahydropyranlyl, Tetrahydrofuranyl, -COOR₁₉, -COO(C₁-C₈-Alkyl), -CONH(C₁-C₄-Alkyl), -CON(C₁-C₈-Alkyl)₂, -Si(R₂₀)(R₂₁)₂ oder -SO₂R₂₂ bedeutet;

R₈ C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl; C₁-C₄-Alkyl, das mono- oder polysubstituiert ist durch Cl, Br, CN, SH, -N(C₁-C₄-Alkyl)₂, Piperidino, Morpholino, OH, C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), -O(CO)R₁₉, -COOH, -COO(C₁-C₄-Alkyl), -CON(C₁-C₄-Alkyl)₂,



-CO(C₁-C₄-Alkyl) oder Benzoyl bedeutet; oder R₈ 2,3-Epoxypropyl, Phenyl-C₁-C₃-Alkyl, Phenyl-C₁-C₃-hydroxyalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch Halogen, SH, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₈ 2-Benzothiazyl, 2-Benzimidazolyl, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-SH oder -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-SH bedeutet;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, SH, C₁-C₄-Alkoxy, CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) bedeutet; oder R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₃-C₅-Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mono- oder polysubstituiert ist durch C₁-C₁₂-Alkyl oder Halogen bedeuten; oder R₉ und R₁₀ gemeinsam für C₂-C₇-Alkylen stehen, das unterbrochen sein kann durch -O-, -S- oder -N(R₆)-;

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)- sind, mit der Maßgabe, dass R₁₁ und R₁₂ nicht gleichzeitig eine direkte Bindung darstellen;

R₁₃ Wasserstoff; C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 SH, bedeutet;

R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder SH-substituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten;

R₁₇ Wasserstoff, unsubstituiertes oder SH-substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder unsubstituiertes oder SH-substituiertes Phenyl bedeutet;

R₁₈ C₂-C₁₆-Alkylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 5 Gruppen SH und das unterbrochen sein kann durch 1 bis 6 -O-, -S- oder -N(R₁₇)-, bedeutet;

R₁₉ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Phenyl ist;

R₂₀ und R₂₁ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl sind;

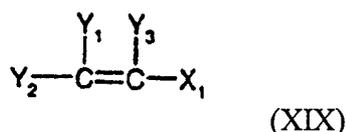
R₂₂ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Phenyl substituiert durch C₁-C₁₄-Alkyl ist;

Ar₃ Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch Halogen, SH, OH, C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das substituiert ist durch OH, Halogen, SH, -N(R₁₇)₂, C₁-C₁₂-Alkoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder -OCO(C₁-C₄-Alkyl); oder diese Reste substituiert sind durch C₁-C₁₂-Alkoxy; C₁-C₄-Alkoxy, das substituiert ist durch -COO(C₁-C₁₈-Alkyl) oder -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃; oder diese Reste substituiert sind durch -(OCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C₁-C₈-Alkylthio; Phenoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl, bedeutet;

n für 1 bis 20 steht;

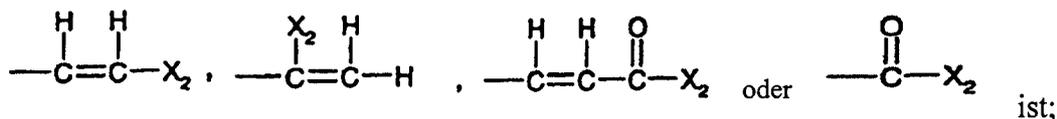
m für 2 bis 20 steht, mit der Maßgabe, dass zumindest einer der Reste Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ oder Y durch 1 bis 5 SH-Gruppen substituiert ist, oder mit der Maßgabe, dass Y zumindest eine Gruppe -SS- enthält.

3. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1, worin das Monomere die Formel (XIX) besitzt,



worin

X₁ -CN, -OSi(R₂₃)₃, -R₂₄, -OR₂₄, -SR₂₄, -NR₂₅R₂₆, -NHR₂₆,



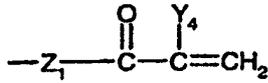
Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, -CN oder -COOR₂₄ sind; oder Y₁ und Y₃ gemeinsam C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl), und das unterbrochen sein kann durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R₆)-;

X₂ für OSi(R₂₃)₃, -R₂₄, -OR₂₄, -SR₂₄, -NR₂₅R₂₆ steht;

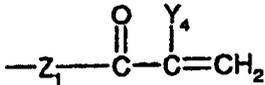
R₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein aliphatischer, alizyklischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest sind, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, mit der Maßgabe, dass zumindest ein Rest R₂₃ nicht Wasserstoff ist;

R₂₄ Wasserstoff; oder ein aliphatischer, alizyklischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer

Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatom(e) innerhalb von dessen aliphatischen Segmenten enthält, und gegebenenfalls einen oder mehrere reaktive Substituent(en) der Formel



enthält; oder R₂₄ ein polymerer Rest ist, der zumindest 20 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls ein oder mehrere Ethersauerstoffatom(e) innerhalb von dessen aliphatischen Segmenten enthält, und gegebenenfalls einen oder mehrere reaktive Substituent(en) der Formel



enthält;

Y₄ Wasserstoff oder CH₃ ist;

Z₁ für O oder NR₂₅ steht;

R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl sind; und

R₆ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH, SH oder HS-(CH₂)_q-(CO)O- bedeutet; oder R₆ C₂-C₁₂-Alkyl, das unterbrochen ist durch -O-, -NH- oder -S- bedeutet; oder R₆ C₃-C₅-Alkenyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, CH₂CH₂CN; C₁-C₄-Alkyl-CO-CH₂CH₂-, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH oder SH; C₂-C₈-Alkanoyl, das unsubstituiert oder substituiert ist durch OH- oder SH bedeutet; oder R₆ für Benzoyl steht; und q für 1 oder 2 steht.

4. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1, der erhältlich ist durch Umsetzung eines Photoinitiators der Formel I, II, III oder IV mit einem Monomeren der Formel XIX.

5. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1, der erhältlich ist durch Umsetzung eines Photoinitiators der Formel II gemäß Anspruch 2, worin

a für 1 steht;

Ar₁ Phenyl, das substituiert ist durch -OR₇, -SR₈ oder -NR₉R₁₀, bedeutet;

M₁ -OH oder NR₃R₄ bedeutet;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder Benzyl sind;

R₃ und R₄ C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, oder R₃ und R₄ gemeinsam für C₃-C₇-Alkylen stehen, das unterbrochen ist durch -O-;

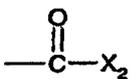
R₇ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, das durch SH substituiert ist;

R₈ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, das durch SH substituiert ist oder R₈ Phenyl ist, das durch SH substituiert ist;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₂-C₄-Alkyl, das durch SH substituiert ist, bedeuten;

mit einem Monomeren der Formel XIX, worin

X₁ -R₂₄, -OR₂₄ oder



ist;

Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder COOR₂₄ bedeuten;

X₂ für OR₂₄ steht; und

R₂₄ Wasserstoff oder ein aliphatischer, alizyklischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

6. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1, der die Formel XI besitzt,



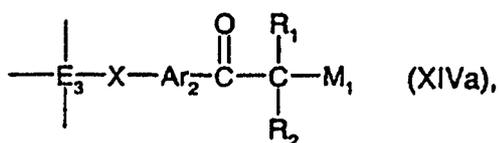
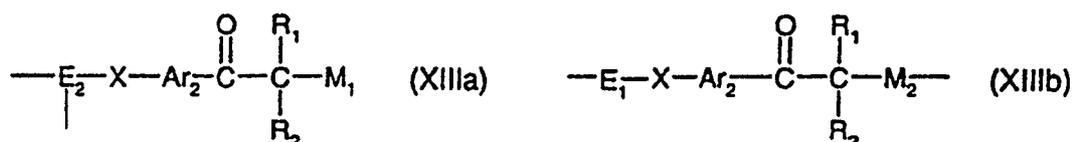
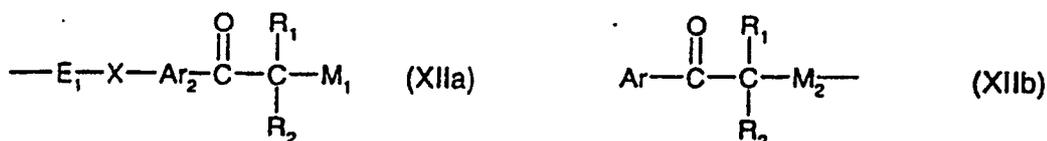
(XI),

worin

b für 1, 2 oder 3 steht;

PI für eine Photoinitiatoreinheit steht; und
A₁ eine polymere Gruppe ist.

7. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 6, worin
PI, wenn b für 1 steht, eine Gruppe der Formel XIIa oder XIIb ist,
wenn b für 2 steht, eine Gruppe der Formel XIIIa oder XIIIb ist, und
wenn b für 3 steht, eine Gruppe der Formel XIVa ist,



worin

Ar Phenyl oder Biphenyl ist, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 3 C₁-C₁₂-Alkyl, -OR₇, -SR₈ oder -NR₉R₁₀;

Ar₂ für



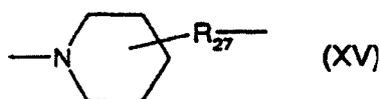
steht, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 3 Reste C₁-C₁₂-Alkyl, -OR₇, -SR₈, -NR₉R₁₀;

X eine direkte Bindung, -O-, -S- oder N(R₆)- ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl sind,

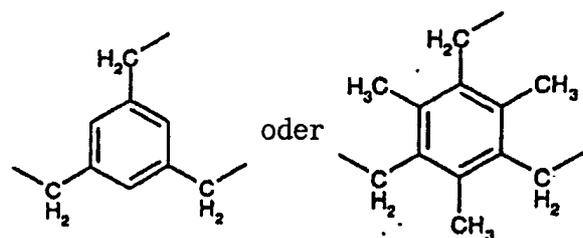
M₁ NR₃R₄ oder -OH ist,

M₂ eine Gruppe der Formel XV ist,



E₁ C₁-C₁₂-Alkylen, Phnylen, Xylen oder C₂-C₆-Alkylen, das unterbrochen ist durch 1 bis 2 -O-, -S-, -OC(=O)- ist,

E₂ C₁-C₈-Alkylen mit drei freien Valenzen; C₂-C₁₂-Alkylen mit drei freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S- oder -OC(=O)- ist, oder E₂ ein Rest



ist,

E_3 C_1 - C_{12} -Alkylen mit vier freien Valenzen; oder C_1 - C_{12} -Alkylen mit vier freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S- oder -OC(=O)- ist,
 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl sind, oder R_3 und R_4 gemeinsam für C_3 - C_7 -Alkylen stehen, das unterbrochen sein kann durch -O- oder $N(R_6)$ -,
 R_6 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl ist,
 R_7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl ist,
 R_8 C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl ist,
 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl sind, oder R_9 und R_{10} gemeinsam für C_3 - C_7 -Alkylen stehen, das unterbrochen sein kann durch -O- oder -N(R_6)-, R_{27} C_1 - C_4 -Alkylen ist,
 A_1 ein polymerer Rest der Monomeren der Formel XIX gemäß Anspruch 3 ist.

8. Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 7, worin A_1 aus der Gruppe bestehend aus Acrylaten, Methacrylaten und Styrolderivaten ausgewählt ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Makrophotoinitiators durch thermische Polymerisation eines Photoinitiators, der eine Kettentransfergruppe aufweist, mit einem Monomeren.

10. Verwendung eines Photoinitiators der Formel I, II, III oder IV gemäß Anspruch 2 als Kettentransfermittel.

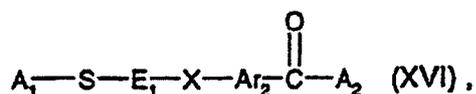
11. Verwendung eines Makrophotoinitiators gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von pigmentierten und nicht-pigmentierten Anstrichen und Lacken, zur Herstellung von klaren und pigmentierten, wässrigen Dispersionen, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Adhäsiva, Zahnfüllungszusammensetzungen, Wellenleitern, Lichtschaltern, Farbausrüstungssystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resist-Materialien, Verbundzusammensetzungen, für photographische Reproduktionen, für die Herstellung von Siebdruckmasken, für Photoresists, für elektronische Druckschaltungen, für die Einbettung von elektrischen und elektronischen Elementen, für die Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, für die Herstellung von dreidimensionalen Objekten mit Hilfe der Stereolithographie oder der Massehärtung, und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für die holographische Aufzeichnung.

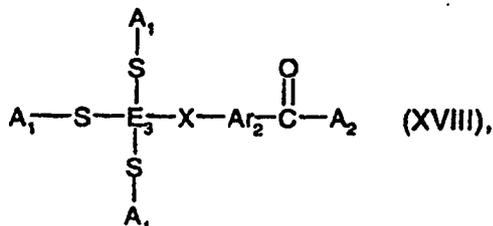
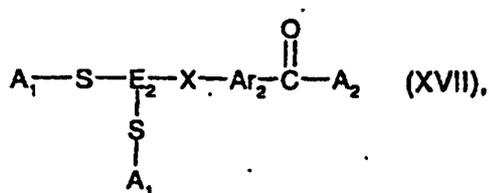
12. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
 (A) zumindest eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, und
 (B) zumindest einen Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1.

13. Photopolymerisierbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, die zusätzlich zu der Komponente (B) zumindest einen weiteren Photoinitiator (C) und/oder weitere Co-Initiatoren (D) und/oder andere Additive umfasst.

14. Blockcopolymeres mit einem zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 10 000 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, worin das Blockcopolymeres erhältlich ist durch Photopolymerisation von Monomeren der Formel XIX gemäß Anspruch 3 mit einem Makrophotoinitiator gemäß Anspruch 1.

15. Blockcopolymeres gemäß Anspruch 14 der Formel XVI, XVII oder XVIII





worin
Ar₂ für

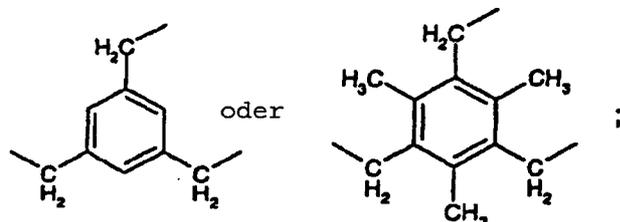


steht, von denen ein jedes unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 bis 3 C₁-C₁₂-Alkyl,
-OR₇, -SR₈, -NR₉R₁₀-,

X für eine direkte Bindung -O-, -S- oder -N(R₆)- steht,

E₁ C₁-C₁₂-Alkylen, Phenylen, Xylen oder C₂-C₆-Alkylen, das unterbrochen ist durch 1 bis 2 -O-, -S-, -OC(=O)-, ist,

E₂ C₁-C₈-Alkylen mit drei freien Valenzen, C₂-C₁₂-Alkylen mit drei freien Valenzen, das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S-, -OC(=O)-, ist, oder E₂ ein Rest



ist,

E₃ C₁-C₁₂-Alkylen mit vier freien Valenzen, oder C₂-C₁₂-Alkylen mit vier freien Valenzen,
das unterbrochen ist durch 1 bis 3 -O-, -S-, -OC(=O)-, ist,

R₆ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist,

R₇ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist,

R₈ C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl ist,

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl sind, oder R₉ und R₁₀ gemeinsam für C₃-C₇-Alkylen stehen, das unterbrochen sein kann durch -O- oder -N(R₆)-, A₁ und A₂ polymere Reste der Monomeren der Formel XIX gemäß Anspruch 3 sind, mit der Maßgabe, dass A₁ und A₂ verschieden sind.

16. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymeren der Formel XVI, XVII oder XVIII gemäß Anspruch 15 durch Mischen und Bestrahlen mit Licht eines Makrophotoinitiators gemäß Anspruch 1 und zumindest eines radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel XIX gemäß Anspruch 3.

17. Verwendung eines Blockcopolymeren gemäß Anspruch 14 oder 15 für die Herstellung von Pigmentdispersionen, Emulsionsstabilisatoren, plastischen Elastomeren, Antischumpfmitteln, Beschichtungen, medizinischen Materialien oder Bilderzeugungsmaterialien.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen