

Beschreibung

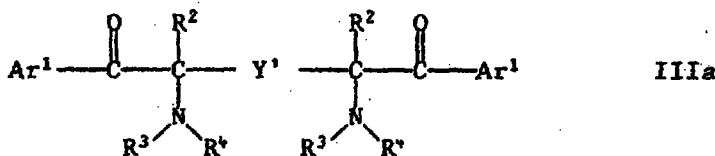
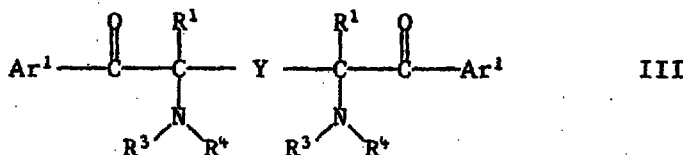
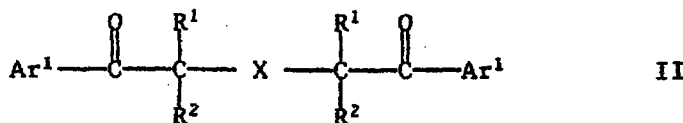
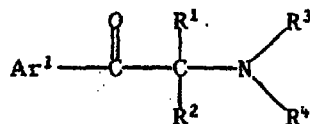
Die Erfindung betrifft neue Derivate des α -Aminoacetophenons, die durch eine Allyl- oder Aralkylgruppe in α -Stellung gekennzeichnet sind, sowie ihre Verwendung als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere für die Photohärtung von pigmentierten Systemen, wie Druckfarben oder Weisslack.

Derivate des α -Aminoacetophenons sind aus der EP-A-3002 als Photoinitiatoren für ethylenisch ungesättigte Verbindungen bekannt. Besitzen diese Verbindungen in 4-Stellung des Phenylrestes einen Schwefel oder Sauerstoff enthaltenden Substituenten, so sind die Verbindungen besonders geeignet als Photoinitiatoren für pigmentierte photohärtbare Systeme (EP-A-88.050 und 117.233), beispielsweise für UV-härtbare Druckfarben.

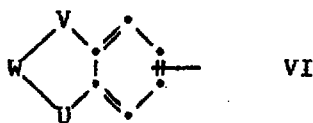
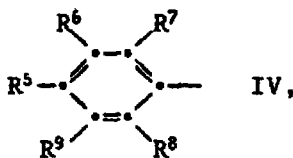
In der EP-A-138.754 sind Derivate des α -Aminoacetophenons beschrieben, die in 4-Stellung des Phenylrestes eine Aminogruppe besitzen. Diese Verbindungen werden in Kombination mit Photosensibilisatoren aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen verwendet.

Es wurde nunmehr gefunden, dass sich aus dieser allgemeinen Klasse von α -Aminoacetophenonen solche durch besonders hohe Wirksamkeit als Photoinitiatoren auszeichnen, die in α -Stellung mindestens eine Alkenyl- oder Aralkylgruppe enthalten. Diese Verbindungen eignen sich vor allem für die Verwendung in Druckfarben.

Im einzelnen handelt es sich um die Verbindungen der Formel I, II, III oder IIIa,

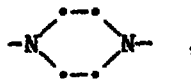


worin Ar^1 einen aromatischen Rest der Formel IV, V, VI oder VII bedeutet,



worin
X

einen zweiwertigen Rest der Formel



–N(R¹¹)– oder –N(R¹¹)–R¹²–N(R¹¹)– bedeutet,

C₁–C₆–Alkylen, Cyclohexylen oder eine direkte Bindung bedeutet, Xylylen, C₄–C₈–Alkendiyl, C₆–C₁₀–Alkadiendiyl, Dipentendiyl oder Dihydroxylylen bedeutet,

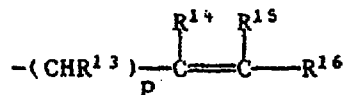
–O–, –S– oder –N(R¹⁷)– bedeutet,

–O–, –S–, –N(R¹⁷)–, –CO–, –CH₂–, –CH₂CH₂–, C₂–C₆–Alkyliden oder eine direkte Bindung bedeutet,

unverzweigtes oder verzweigtes C₁–C₇–Alkylen oder C₂–C₆–Alkyliden bedeutet,

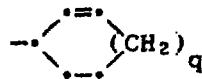
entweder

(a) ein Rest der Formel



worin p null oder 1 ist,
oder

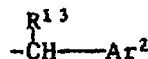
(b) ein Rest der Formel



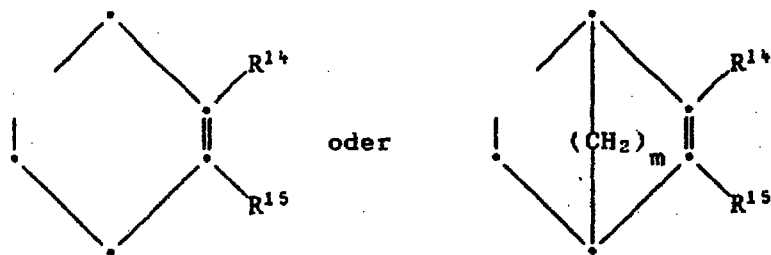
ist, wobei q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet

oder

(c) ein Rest der Formel

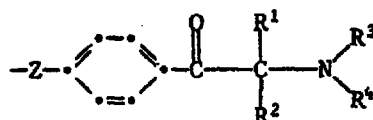


ist, worin Ar² einen unsubstituierten oder durch Halogen, OH, C₁–C₁₂–Alkyl oder durch OH, Halogen, –N(R¹¹)₂, –C₁–C₁₂–Alkoxy, –COO(C₁–C₁₈–Alkyl), –CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder –OCO(C₁–C₄)–Alkyl substituiertes C₁–C₄–Alkyl, C₁–C₁₂–Alkoxy oder durch –COO(C₁–C₁₈–Alkyl) oder –CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ substituiertes C₁–C₄–Alkoxy, –(OCH₂CH₂)_nOH, –(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C₁–C₈–Alkylthio, Phenoxy, –COO(C₁–C₁₈–Alkyl), –CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl substituierten Phenyl–, Naphthyl–, Furyl–, Thienyl– oder Pyridylrest bedeutet, worin n 1–20 ist, oder

(d) zusammen mit R² einen Rest der Formel

bildet, worin m 1 oder 2 ist,

- R² eine der für R¹ gegebenen Bedeutungen hat oder C₅-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, Halogen oder Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,
- R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet,
- R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet oder R⁴ zusammen mit R² C₁-C₇-Alkylen, C₇-C₁₀-Phenylalkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C₂-C₃-Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, oder
- R³ und R⁴ zusammen C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R¹⁷)- unterbrochen sein kann oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sein kann,
- R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl oder eine Gruppe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -SO-R¹⁹, -SO₂-R¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹), -NH-SO₂-R²² oder

bedeuten, worin Z -O-, -S-, -N(R¹¹)-, -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- oder

- bedeutet, wobei im Falle, das R¹ Allyl und R² Methyl ist, R⁵ nicht -OCH₃ ist, und im Falle, dass R¹ Benzyl ist und R² Methyl oder Benzyl ist, R⁵ nicht -OCH₃, -SCH₃ oder -SO-CH₃ ist,
- R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₂-C₈-Alkanoyl bedeutet,
- R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet,
- R¹² unverzweigtes oder verzweigtes C₂-C₁₆-Alkylen, das durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R¹¹)- unterbrochen sein kann,
- R¹³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
- R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen C₃-C₇-Alkylen sind,

- R¹⁷** Wasserstoff, C₁ - C₁₂ - Alkyl, das durch ein oder mehrere - O - unterbrochen sein kann, C₃ - C₅ - Alkenyl, C₇ - C₉ - Phenylalkyl, C₁ - C₄ - Hydroxyalkyl, - CH₂CH₂CN, - CH₂CH₂COO(C₁ - C₄ - Alkyl), C₂ - C₈ - Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,
- R¹⁸** Wasserstoff, C₁ - C₁₂ - Alkyl, durch - CN, - OH, C₁ - C₄ - Alkoxy, C₃ - C₆ - Alkenoxy, - OCH₂CH₂CN, - OCH₂CH₂COO(C₁ - C₄ - Alkyl), - COOH oder - COO(C₁ - C₄ - Alkyl) substituiertes C₁ - C₆ - Alkyl, -(CH₂CH₂O)_nH mit n = 2 - 20, C₂ - C₈ - Alkanoyl, C₃ - C₁₂ - Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl, Phenyl, durch Halogen, C₁ - C₁₂ - Alkyl oder C₁ - C₄ - Alkoxy substituiertes Phenyl, C₇ - C₉ - Phenylalkyl oder - Si(C₁ - C₈ Alkyl)_{3-r}(Phenyl)_{3-r} mit r = 1, 2 oder 3 bedeutet,
- R¹⁹** Wasserstoff, C₁ - C₁₂ - Alkyl, C₃ - C₁₂ - Alkenyl, Cyclohexyl, durch - SH, - OH, - CN, - COO(C₁ - C₄ - Alkyl), C₁ - C₄ - Alkoxy, - OCH₂CH₂CN oder - OCH₂CH₂COO(C₁ - C₄ - Alkyl) substituiertes C₁ - C₆ - Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁ - C₁₂ - Alkyl oder C₁ - C₄ - Alkoxy substituiertes Phenyl oder C₇ - C₉ - Phenylalkyl bedeutet,
- R²⁰ und R²¹** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ - C₁₂ - Alkyl, C₂ - C₄ - Hydroxyalkyl, C₂ - C₁₀ - Alkoxyalkyl, C₃ - C₅ - Alkenyl, C₅ - C₁₂ - Cycloalkyl, C₇ - C₉ - Phenylalkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁ - C₁₂ - Alkyl oder C₁ - C₄ - Alkoxy substituiertes Phenyl, C₂ - C₈ - Alkanoyl oder Benzoyl bedeuten, oder R²⁰ und R²¹ zusammen C₂ - C₈ - Alkyl bedeuten, das durch - O -, - S - oder - N(R¹⁷) - unterbrochen sein kann, oder durch Hydroxy, C₁ - C₄ - Alkoxy oder - COO(C₁ - C₄ - Alkyl) substituiert sein kann,
- R²²** C₁ - C₁₈ - Alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁ - C₁₂ - Alkyl oder C₁ - C₈ - Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, oder um ein Säureadditionssalz einer solchen Verbindung,
- insbesondere um Verbindungen der Formel I, worin Ar¹ eine Gruppe der Formel IV, V oder VII ist und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, V, U und W die oben gegebene Bedeutung haben.
- R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ als C₁ - C₄ - Alkyl können z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl oder tert. Butyl sein.
- R², R¹¹ und R¹³ als C₁ - C₈ - Alkyl können darüber hinaus auch z.B. Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl oder 2,2,4,4-Tetramethylbutyl sein. R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ als C₁ - C₁₂ - Alkyl können darüber hinaus auch z.B. Nonyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl oder Dodecyl sein.
- R³, R⁴, R¹¹, R¹⁷, R²⁰ und R²¹ als C₃ - C₅ - Alkenyl können z.B. Allyl, Methallyl, Crotyl oder Dimethylallyl sein, wobei Allyl bevorzugt ist. R¹⁸ und R¹⁹ als C₃ - C₁₂ - Alkenyl können darüber hinaus auch z.B. Hexenyl, Octenyl oder Decenyl sein.
- R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ als C₅ - C₆ - Cycloalkyl sind insbesondere Cyclohexyl. R³, R⁴, R²⁰ und R²¹ als C₅ - C₁₂ - Cycloalkyl können darüber hinaus auch z.B. Cyclooctyl oder Cyclododecyl sein.
- R³, R⁴, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ als C₇ - C₉ - Phenylalkyl sind insbesondere Benzyl.
- Y als C₁ - C₆ - Alkyl kann z.B. Methyl, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethyl sein. W als C₁ - C₇ - Alkyl kann z.B. Methyl, Ethyl, Propyl-1,2 oder Hexyl-1,2 sein.
- V und W als C₂ - C₆ - Alkyliden können z.B. Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Isobutyliden oder Hexyliden sein.
- Beispiele für Ar² sind die Gruppen Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Furyl, 2-Thienyl, 3-Pyridyl, 4-Chlorphenyl, Toly, 4-Isopropylphenyl, 4-Octylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-Phenylphenyl, 4-Benzoylphenyl, 4-Chlor-1-naphthyl oder 4-Methyl-2-pyridyl.
- Beispiele für R² als substituiertes Alkyl sind die Gruppen 2-Methoxyethyl, 3-Butoxypropyl, 2-Isopropoxyethyl, 4-Phenoxybutyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, 2-Phenylethyl oder 3-Phenylpropyl. Beispiele für R² als substituiertes Phenyl sind die Gruppen 4-Chlorphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Tolyl oder 4-Butylphenyl.
- R³ und R⁴ als substituiertes Alkyl können z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxyisobutyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 2-Butoxyethyl, 2-Cyanethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl oder 2-Methoxycarbonyl-ethyl sein.
- R⁴ als substituiertes Phenyl kann z.B. 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Tolyl, 4-tert. Butylphenyl, 4-Dodecylphenyl, 3-Methoxyphenyl oder 3-Methoxycarbonylphenyl sein.
- Wenn R⁴ zusammen mit R² Alkyl oder Phenylalkyl bedeuten, so ergeben diese zusammen mit dem C-Atom und dem N-Atom, an das sie gebunden sind vorzugsweise einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring.

Wenn R^3 und R^4 zusammen Alkylen oder unterbrochenes Alkylen bedeuten, so ergeben diese zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, vorzugsweise einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Piperidon- oder Piperazinring, der durch eine oder mehrere Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Estergruppen substituiert sein kann,

R^{10} , R^{17} und R^{18} als $C_2 - C_8$ -Alkanoyl können z.B. Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Hexanoyl oder Octanoyl, insbesondere aber Acetyl sein.

R^{11} , R^{17} , R^{20} und R^{21} als $C_1 - C_4$ -Hydroxyalkyl bzw. $C_2 - C_4$ -Hydroxyalkyl können z.B. Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl sein.

R^{12} als Alkylen oder unterbrochenes Alkylen kann z.B. Ethylen, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Octa- oder Dodecamethylen, 2,2-Dimethyl-trimethylen, 1,3,3-Trimethyltetramethylen, 3-Oxa-pentamethylen, 3-Oxaheptamethylen, 4,7-Dioxa-decamethylen, 4,9-Dioxadodecamethylen, 3,6,9,12-Tetraoxa-tetra-decamethylen, 4-Aza-heptamethylen, 4,7-Di(methylaza)-decamethylen oder 4-Thia-heptamethylen sein.

Wenn R^{14} und R^{15} zusammen $C_3 - C_7$ -Alkylen bedeuten, so bedeuten sie insbesondere 1,3- oder 1,4-Alkylen wie z.B. 1,3-Propylen, 1,3-Butylen, 2,4-Pentylen, 1,3-Hexylen, 1,4-Butylen, 1,4-Pentylen oder 2,4-Hexylen.

R^{18} , R^{19} , R^{20} und R^{21} als substituiertes Phenyl kann z.B. 4-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Tolyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Nonylphenyl, 4-Dodecylphenyl, 3-Methoxyphenyl oder 4-Ethoxyphenyl sein.

R^{18} als Gruppe $-\text{Si}(C_1 - C_8 - \text{Alkyl})_r$, $(\text{Phenyl})_{3-r}$, kann insbesondere $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{Phenyl})_2\text{CH}_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Phenyl}$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ und $-\text{Si}(\text{Phenyl})_3$ sein.

R^{18} als substituiertes $C_1 - C_6$ -Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Allyloxyethyl sein.

R^{19} als substituiertes $C_1 - C_6$ -Alkyl kann z.B. 2-Mercaptoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Methoxyethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ sein.

R^{20} und R^{21} als Alkoxyalkyl können z.B. Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 2-Butoxyethyl, 3-Methoxypropyl oder 2-Hexyloxyethyl sein.

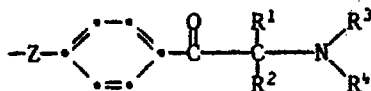
R^{20} und R^{21} als $C_2 - C_3$ -Alkanoyl sind insbesondere Acetyl.

R^{22} als substituiertes Phenyl oder Naphthyl kann z.B. 4-Tolyl, 4-Bromphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Butylphenyl, 4-Octylphenyl, 4-Decylphenyl, 4-Dodecylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Isopropoxyphenyl, 4-Butoxyphenyl, 4-Octyloxyphenyl, Chlornaphthyl, Nonylnaphthyl oder Dedecylnaphthyl sein.

Wenn R^{20} und R^{21} zusammen Alkylen oder unterbrochenes Alkylen bedeuten, so bildet dieses zusammen mit dem N-Atom, an das es gebunden ist, einen heterocyclischen Ring, vorzugsweise einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der durch Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Estergruppen substituiert sein kann. Beispiele für solche Ringe sind ein Pyrrolidin-, Piperidin-, 4-Hydroxypiperidin-, 3-Ethoxycarbonyl-piperidin-, Morpholin-, 2,6-Dimethylmorpholin-, Piperazin- oder 4-Methylpiperazin-ring.

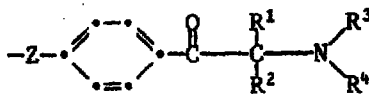
Alle diese Verbindungen besitzen mindestens eine basische Aminogruppe und lassen sich daher durch Addition von Säuren in die entsprechenden Salze überführen. Die Säuren können anorganische oder organische Säuren sein. Beispiele für solche Säuren sind HCl, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 , Mono- oder Polycarbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Oelsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Weinsäure oder CF_3COOH , Sulfonsäuren wie z.B. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{H}$, $p\text{-C}_{12}\text{H}_{25} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$, $p\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, R^5 und R^6 Wasserstoff, Halogen, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl oder eine Gruppe $-\text{OR}^{18}$, $-\text{SR}^{19}$, $-\text{SOR}^{19}$, $-\text{SO}_2 - \text{R}^{19}$, $-\text{N}(\text{R}^{20}) - (\text{R}^{21})$, $-\text{NHSO}_2\text{R}^{22}$ oder



bedeuten, worin $Z = \text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{11})-$ oder $-\text{N}(\text{R}^{11}) - \text{R}^{12} - \text{N}(\text{R}^{11}) -$ bedeutet, R^7 und R^8 Wasserstoff oder Halogen und R^9 Wasserstoff, Halogen oder $C_1 - C_{12}$ -Alkyl sind und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{11} , R^{12} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} und R^{22} die oben gegebenen Bedeutungen haben, wobei im Falle, dass R^1 Allyl ist und R^2 Methyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und R^2 Methyl oder Benzyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$, $-\text{SCH}_3$ oder $-\text{SOCH}_3$ ist.

Unter den Verbindungen der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 eine Gruppe $-OR^{18}$, $-SR^{19}$, $-N(R^{20})(R^{21})$ oder



bedeutet, sind diejenigen bevorzugt, bei denen R^5 Wasserstoff, Halogen oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeutet oder eine der für R^5 gegebenen Bedeutungen hat, R^7 und R^8 Wasserstoff oder Halogen und R^9 Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeuten, Z $-O-$, $-S-$ oder $-N(R^{11})-$ bedeutet, R^1 entweder

(a) ein Rest der Formel



ist oder

(b) ein Rest der Formel $-\text{CH}(R^{13})-\text{Ar}^2$ ist, worin Ar^2 ein unsubstituierter oder durch Halogen, $C_1 - C_4$ -Alkyl Methylthio, Methoxy oder Benzoyl substituierter Phenylrest ist,

R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder $C_1 - C_6$ -Alkyl ist,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, durch $C_1 - C_4$ -Alkoxy, $-\text{CN}$ oder $-\text{COO}(C_1 - C_4 - \text{Alkyl})$ substituiertes $C_2 - C_4$ -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl oder Benzyl bedeuten oder R^3 und R^4 zusammen $C_4 - C_6$ -Alkylen bedeuten, welches durch $-O-$ oder $-N(R^{17})-$ unterbrochen sein kann,

R^{11} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, Allyl, Benzyl oder $C_2 - C_4$ -Alkanoyl bedeutet,

R^{12} $C_2 - C_6$ -Alkylen bedeutet,

R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R^{17} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, Benzyl, 2-Hydroxyethyl oder Acetyl bedeutet,

R^{18} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Allyloxyethyl, Allyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bedeutet,

R^{19} Wasserstoff, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, Phenyl, p-Tolyl oder Benzyl bedeutet,

R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, $C_2 - C_6$ -Alkoxy-alkyl, Acetyl, Allyl oder Benzyl bedeuten oder R^{20} und R^{21} zusammen $C_4 - C_6$ -Alkylen bedeuten, das durch $-O-$ oder $-N(R^{17})-$ unterbrochen sein kann,

wobei im Falle, dass R^1 Allyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und R^2 Methyl oder Benzyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{SCH}_3$ ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 eine Gruppe $-OR^{18}$, $-SR^{19}$ oder $-N(R^{20})(R^{21})$ bedeutet, R^6 Wasserstoff, Chlor oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeutet oder eine der für R^5 gegebenen Bedeutungen hat, R^7 und R^8 Wasserstoff oder Chlor und R^9 Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeuten, R^1 entweder (a) ein Rest der Formel $-\text{CH}_2 - \text{C}(R^{14}) = \text{CH}(R^{15})$ ist oder (b) ein Rest der Formel $-\text{CH}_2 - \text{Ar}^2$ ist,

worin Ar^2 ein unsubstituierter oder durch Halogen, $C_1 - C_4$ -Alkyl, $\text{CH}_3\text{S}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ oder Benzyl substituierter Phenylrest ist,

R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder $C_1 - C_4$ -Alkyl ist,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander $C_1 - C_6$ -Alkyl, 2-Methoxyethyl, Allyl oder Benzyl sind oder R^3 und R^4 zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten,

R^{14} und R^{15} Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R^{18} $C_1 - C_4$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl oder Phenyl bedeutet,

R^{19} $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, Phenyl oder p-Tolyl bedeutet,

R^{20} und R^{21} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, 2-Methoxyethyl, Acetyl oder Allyl bedeuten oder

R^{20} und R^{21} zusammen $C_4 - C_5$ -Alkylen bedeuten, das durch $-O-$ oder $-N(\text{CH}_3)-$ unterbrochen sein kann,

wobei im Falle, dass R^1 Allyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und R^2 Methyl oder Benzyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{SCH}_3$ ist.

Unter diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, worin R^5 eine Gruppe $-SR^{19}$ ist, R^1 ein Rest der Formel



ist, und entweder R^7 und R^8 Wasserstoff sind oder R^5 , R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff sind, sowie solche, worin R^1 Allyl ist.

Unter den Verbindungen der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 eine Gruppe $-N(R^{20})(R^{21})$ ist, sind diejenigen bevorzugt, bei denen R^7 und R^8 Wasserstoff sind, sowie diejenigen, bei denen R^5 , R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff sind, sowie diejenigen, bei denen R^1 Allyl oder Benzyl ist.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_{12} -Alkyl ist und R^5 , R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff sind, R^1 Allyl oder Benzyl bedeutet, R^2 C_1-C_6 -Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet, R^3 und R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, durch C_1-C_4 -Alkoxy, $-CN$ oder $-COO(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ substituiertes C_2-C_4 -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl oder Benzyl bedeuten oder R^3 und R^4 zusammen C_4-C_6 -Alkylen bedeuten, welches durch $-O$ oder $-N(R^{17})$ unterbrochen sein kann, und R^{17} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder 2-Hydroxyethyl bedeutet.

Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel I sind:

1. 2-(Dimethylamino)-2-ethyl-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
2. 2-(Dimethylamino)-2-methyl-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
3. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-propan-1-on
4. 4-Morpholino-4-(4-morpholinobenzyl)-hepta-1,6-dien
5. 2-Ethyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
6. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-butan-1-on
7. 4-Dimethylamino-4-(4-dimethylaminobenzoyl)-hepta-1,6-dien
8. 4-(Dimethylamino)-4-(4-morpholinobenzoyl)-hepta-1,6-dien
9. 2-(Dimethylamino)-2-(4-dimethylaminophenyl)-2-ethyl-4-penten-1-on
10. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
11. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-4-penten-1-on
12. 2-Benzyl-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-2-(dimethylamino)-3-phenyl-propan-1-on
13. 2-Ethyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholino-4-penten-1-on
14. 4-[4-(Methylthio)-benzoyl]-4-morpholino-hepta-1,6-dien
15. 4-(Dimethylamino)-4-(4-methoxybenzoyl)-hepta-1,6-dien
16. 4-(4-Methoxybenzoyl)-4-morpholino-hepta-1,6-dien
17. 1-(4-Methoxyphenyl)-2-morpholino-2-phenyl-4-penten-1-on
18. 2-Ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-morpholino-4-penten-1-on
19. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-butan-1-on
20. 2-(Dimethylamino)-2-ethyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-4-penten-1-on
21. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-4-penten-1-on
22. 4-(Dimethylamino)-4-[4-(methylthio)-benzoyl]-1,6-heptadien
23. 2-(Dimethylamino)-3-(4-fluorphenyl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on
24. 3-(4-Chlorphenyl)-2-(dimethylamino)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on
25. 3-(2-Chlorphenyl)-2-(dimethylamino)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on
26. 3-(4-Bromphenyl)-2-(dimethylamino)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on
27. 2-Ethyl-4-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholino-4-penten-1-on
28. 2-Ethyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholino-4-hexen-1-on
29. 2-Benzyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholino-4-penten-1-on
30. 2-Allyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholino-hexan-1-on
31. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-methyl-3-(4-methylphenyl)-propan-1-on
32. 2-(Dimethylamino)-1,3-bis-[4-(methylthio)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on
33. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-methyl-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1-on
34. 1-[4-(Methylthio)-phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on

35. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-methyl-4-penten-1-on
36. 1-[4-(Methylthio)-phenyl]-2-morpholino-2-phenyl-4-penten-1-on
37. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-phenyl-4-penten-1-on
38. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2,3-diphenyl-propan-1-on
- 6 39. 2-Methyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
40. 2-Benzyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
41. 2-Ethyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
42. 1-[4-(Dimethylamino)-phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
43. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-3-phenyl-propan-1-on
- 10 44. 4-[4-(Dimethylamino)-benzoyl]-4-morpholino-hepta-1,6-dien
45. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-2-methyl-4-penten-1-on
46. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
47. 1-[4-(Dimethylamino)-phenyl]-2-ethyl-4-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
48. 1-[4-(Dimethylamino)-phenyl]-2-ethyl-2-morpholino-4-hexen-1-on
- 15 49. 2-Ethyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-hexen-1-on
50. 2-Ethyl-4-methyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
51. 1-[4-(Bis-(2-methoxyethyl)amino)-phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
52. 1-[4-(Dibutylamino)phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
53. 2-Methyl-1-[4-(4-methyl-piperazin-1-yl)-phenyl]-2-morpholino-4-penten-1-on
- 20 54. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-methoxyphenyl)-butan-1-on
55. 1-[4-(Diethylamino)-phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
56. 2-Methyl-2-morpholino-1-[4-(pyrrolidin-1-yl)-phenyl]-4-penten-1-on
57. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-piperidinophenyl)-butan-1-on
58. 2-Ethyl-2-(dimethylamino)-1-(4-piperidinophenyl)-4-penten-1-on
- 25 59. 2-Benzyl-1-[4-(diethylamino)phenyl]-2-ethyl-butan-1-on
60. 1-[4-(Diethylamino)phenyl]-2-ethyl-4-penten-1-on
61. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(2-hydroxyethylthio)-phenyl]-butan-1-on
62. 2-Ethyl-1-[4-(2-hydroxyethylthio)-phenyl]-2-morpholino-4-penten-1-on
63. 1-[4-(Diallylamino)-phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
- 30 64. 3-(4-Benzoylphenyl)-2-(dimethylamino)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on
65. 2-(Dimethylamino)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on
66. 2-(Dimethylamino)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-propan-1-on
- 35 67. 3-(4-Benzoylphenyl)-2-(dimethylamino)-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on
68. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-fluorophenyl)-butan-1-on
69. 4-(Dimethylamino)-4-(4-fluorobenzoyl)-hepta-1,6-dien
70. 2-Ethyl-2-morpholino-1-[4-(4-methylphenylsulfonyl)-phenyl]-4-penten-1-on
71. 2-(Dimethylamino)-2-ethyl-1-[4-(methylsulfonyl)phenyl]-4-penten-1-on
- 40 72. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(methylphenylsulfonyl)phenyl]-butan-1-on
73. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(methylsulfonyl)phenyl]-butan-1-on
74. 1-(4-Fluorophenyl)-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
75. 4-(4-Fluorobenzoyl)-4-morpholino-hepta-1,6-dien
76. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-fluorophenyl)-4-penten-1-on
- 45 77. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-fluorophenyl)-3-phenyl-propan-1-on
78. 2-(Dimethylamino)-2-ethyl-1-(4-fluorophenyl)-4-penten-1-on
79. 2-Benzyl-1-(4-fluorophenyl)-2-morpholino-4-penten-1-on
80. 2-Ethyl-1-(4-fluorophenyl)-2-morpholino-4-penten-1-on
81. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-fluorophenyl)-propan-1-on
- 50 82. 2-(Dimethylamino)-1-(4-fluorophenyl)-2-methyl-4-penten-1-on
83. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-hydroxyphenyl)-butan-1-on
84. 2-Benzyl-1-[4-(ethoxycarbonylmethoxy)phenyl]-2-(dimethylamino)-butan-1-on
85. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-butan-1-on
86. 2-Benzyl-1-(4-chlorophenyl)-2-(dimethylamino)-butan-1-on
- 55 87. 2-Benzyl-1-(4-bromophenyl)-2-(dimethylamino)-butan-1-on
88. 1-(4-Bromophenyl)-2-ethyl-2-morpholino-4-penten-1-on
89. 2-Ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-morpholino-3-penten-1-on
90. 2-(Dimethylamino)-2-ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-penten-1-on

91. 2 - Benzyl - 1 - [4 - (dimethylamino)phenyl] - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
92. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - [4 - (dimethylamino)phenyl] - propan - 1 - on
93. 2 - Methyl - 2 - morpholino - 1 - phenyl - 4 - penten - 1 - on
94. 2 - Benzyl - 2 - morpholino - 1 - phenyl - 4 - penten - 1 - on
- 5 95. 2 - (Dimethylamino) - 2 - methyl - 1 - phenyl - 4 - penten - 1 - on
96. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - phenyl - propan - 1 - on
97. 4 - Benzoyl - 4 - (dimethylamino) - hepta - 1,6 - dien
98. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1,3 - diphenyl - propan - 1 - on
99. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - phenyl - 4 - penten - 1 - on
- 10 100. 2 - (Dimethylamino) - 2 - ethyl - 1 - phenyl - 4 - penten - 1 - on
101. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - phenyl - butan - 1 - on
102. 1,2 - Diphenyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
103. 3 - (4 - Chlorphenyl) - 2 - (dimethylamino) - 2 - methyl - 1 - phenyl - propan - 1 - on
104. 3 - (4 - Bromphenyl) - 2 - (dimethylamino) - 2 - methyl - 1 - phenyl - propan - 1 - on
- 15 105. 3 - (2 - Chlorphenyl) - 2 - (dimethylamino) - 2 - methyl - 1 - phenyl - propan - 1 - on
106. 3 - (3,4 - Dimethoxyphenyl) - 2 - (dimethylamino) - 2 - methyl - 1 - phenyl - propan - 1 - on
107. 2 - (Dimethylamino) - 2 - methyl - 3 - (4 - methylphenyl) - 1 - phenyl - propan - 1 - on
108. 2 - (Dimethylamino) - 2 - methyl - 3 - [4 - (methylthio) - phenyl] - 1 - phenyl - propan - 1 - on
109. 2 - (Dimethylamino) - 3 - (4 - fluorophenyl) - 2 - methyl - 1 - phenyl - propan - 1 - on
- 20 110. 2 - (Dimethylamino) - 3 - (4 - methoxy - phenyl) - 2 - methyl - 1 - phenyl - propan - 1 - on
111. 2 - Ethyl - 1 - (4 - fluorophenyl) - 4 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
112. 2 - Ethyl - 1 - (4 - fluorophenyl) - 5 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
113. 2 - (Benzylmethylamino) - 2 - ethyl - 1 - (4 - morpholinophenyl) - 4 - penten - 1 - on
114. 2 - (Allylmethylamino) - 2 - ethyl - 1 - (4 - morpholinophenyl) - 4 - penten - 1 - on
- 25 115. 2 - Benzyl - 2 - (benzylmethylamino) - 1 - (4 - morpholinophenyl) - 4 - butan - 1 - on
116. 2 - Benzyl - 2 - (butylmethylamino) - 1 - (4 - morpholinophenyl) - 4 - butan - 1 - on
117. 2 - (Butylmethylamino) - 1 - (4 - morpholinophenyl) - 4 - penten - 1 - on
118. 1 - (4 - Acetylamino) - 2 - benzyl - 2 - dimethylamino - butan - 1 - on
119. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - morpholinophenyl) - pentan - 1 - on
- 30 120. 2 - Allyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - morpholinophenyl) - pentan - 1 - on
121. 2 - Morpholino - 1 - [4 - (2 - methoxyethoxy)phenyl] - 2 - methyl - 4 - penten - on
122. 4 - Morpholino - 4 - [4 - (2 - hydroxyethylthio)benzoyl] - 5 - methyl - 1 - hexen
123. 1 - (4 - Bromphenyl) - 2 - morpholino - 2 - methyl - 4 - penten - 1 - on
124. 4 - (4 - Brombenzoyl) - 4 - morpholino - 5 - methyl - 1 - hexen
- 35 125. 1 - (4 - [2 - Hydroxyethylthio]phenyl) - 2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
126. 1 - (4 - [2 - (Allyloxy) - ethoxy]phenyl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
127. 1 - (4 - [2 - (Allyloxy) - ethoxy]phenyl) - 2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
128. 1 - (4 - [2 - (Methoxy) - ethoxy]phenyl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
129. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - [4 - (2 - methoxyethylamino)phenyl] - butan - 1 - on
- 40 130. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - methylaminophenyl) - butan - 1 - on
131. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - [4 - (N - acetylmethylamino)phenyl] - butan - 1 - on
132. 2 - Benzyl - 2 - diethylamino - 1 - (4 - morpholino - phenyl) - butan - 1 - on
133. 2 - Diethylamino - 2 - ethyl - 1 - (4 - morpholino - phenyl) - 4 - penten - 1 - on
140. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (3,5 - dimethyl - 4 - methoxy - phenyl) - butan - 1 - on
- 45 141. 2 - Benzyl - 1 - (2,4 - dichlorphenyl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
142. 2 - (Dimethylamino) - 2 - ethyl - 1 - (3,4 - dichlorphenyl) - 4 - penten - 1 - on
143. 2 - Benzyl - 1 - (3,4 - dichlorphenyl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
144. 1 - (3 - Chlor - 4 - morpholino - phenyl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
145. 2 - Benzyl - 1 - (3 - Chlor - 4 - morpholino - phenyl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
- 50 146. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - dimethylamino - 3 - ethyl) - butan - 1 - on
147. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - dimethylamino - 2 - methyl - phenyl) - butan - 1 - on
148. 9 - Butyl - 3,6 - di(2 - benzyl - 2 - dimethylamino - butyryl)carbazol
149. 9 - Butyl - 3,6 - di(2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on - 1 - yl) - carbazol
150. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - morpholinophenyl) - butan - 1 - on - Trifluoracetat
- 55 151. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - morpholinophenyl) - butan - 1 - on - p - Toluolsulfonat
152. 2 - Benzyl - 2 - dimethylamino - 1 - (4 - morpholinophenyl) - butan - 1 - on - Camphersulfonat
153. 4 - (Dimethylamino) - 4 - [4 - (phenyloxy) - benzoyl] - hepta - 1,6 - dien
154. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (4 - isopropoxyphenyl) - 4 - penten - 1 - on

155. 1 - (4 - Butyloxyphenyl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
156. 1 - (4 - Allyloxyphenyl) - 2 - benzyl - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
157. 2 - Methyl - 2 - morpholino - 1 - [4 - (trimethylsilyloxy) - phenyl] - 4 - penten - 1 - on
158. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - [4 - ((1,1,2 - trimethylpropyl - dimethyl) - silyloxy) - phenyl] - butan - 2 - on
159. 2 - Ethyl - 1 - [4 - (ethylthio) - phenyl] - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
160. 2 - Benzyl - 1 - [4 - (butylthio) - phenyl] - 2 - (dimethylamino) - 3 - phenyl - propan - 1 - on
161. 1 - [4 - (Isopropylthio) - phenyl] - 2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
162. 1 - [4 - (Allylthio) - phenyl] - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
163. 1 - [4 - (Benzylthio) - phenyl] - 2 - benzyl - 2 - (dimethylamino) - propan - 1 - on
164. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (4 - mercaptophenyl) - butan - 1 - on
165. 2 - Benzyl - 1 - [4 - (cyclohexylthio) - phenyl] - 2 - (dimethylamino) - 3 - phenyl - propan - 1 - on
166. 2 - Ethyl - 1 - [4 - (4 - methylphenylthio) - phenyl] - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
167. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - [4 - (octylthio) - phenyl] - butan - 1 - on
168. 2 - Benzyl - 1 - [4 - (chlorophenylthio) - phenyl] - 2 - (dimethylamino) - 4 - penten - 1 - on
169. 2 - Methyl - 1 - [4 - (2 - methoxycarbonylethylthio) - phenyl] - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
170. 1 - [4 - (Butylsulfinyl) - phenyl] - 2 - (dimethylamino) - 2 - ethyl - 4 - penten - 1 - on
171. 1 - [4 - (Benzolsulfonyl) - phenyl] - 2 - benzyl - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
172. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - [4 - (methylsulfinyl) - phenyl] - butan - 1 - on
173. 2 - Ethyl - 1 - [4 - (4 - methylphenylsulfonyl) - phenyl] - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
174. 1 - (3,4 - Dimethoxyphenyl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
175. 2 - Benzyl - 1 - (3,4 - dimethoxyphenyl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
176. 4 - (3,4 - Dimethoxybenzoyl) - 4 - (dimethylamino) - hepta - 1,6 - dien
177. 1 - (1,3 - Benzodioxol - 5 - yl) - 2 - benzyl - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
178. 1 - (1,3 - Benzodioxol - 5 - yl) - 2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
179. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (3,4,5 - trimethoxyphenyl) - butan - 1 - on
180. 1 - (Dibenzofuran - 3 - yl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
181. 1 - (4 - Benzoylphenyl) - 2 - benzyl - 2 - (dimethylamino) - propan - 1 - on
182. 2 - [2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - butanoyl] - fluorenol
183. 2 - (2 - Methyl - 2 - morpholino - 4 - pentenoyl) - xanthon
184. 2 - [2 - Allyl - 2 - (dimethylamino) - 4 - pentenoyl] - acridanon
185. 2 - [2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - butanoyl] - dibenzosuberol
186. 1 - (N - Butylcarbazol - 3 - yl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
187. 2 - Benzyl - 1 - (N - butylcarbazol - 3 - yl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
188. 2 - Allyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (N - methylphenothiazin - 2 - yl) - 4 - penten - 1 - on
189. 2 - Benzyl - 1 - (N - butyl - phenoxazin - 2 - yl) - 2 - morpholino - propan - 1 - on
190. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (xanthen - 2 - yl) - butan - 1 - on
191. 1 - (Chroman - 6 - yl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
192. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - (N - methylindolin - 5 - yl) - propan - 1 - on
193. 1 - (N - Butylindolin - 5 - yl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
194. 1 - (5,10 - Dibutyl - 5,10 - dihydrophenazin - 6 - yl) - 2 - (dimethylamino) - 4 - penten - 1 - on
195. 2 - Benzyl - 1 - (1,4 - dimethyl - 1,2,3,4 - tetrahydrochinoxalin - 6 - yl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
196. 1 - (1,4 - Dibutyl - 1,2,3,4 - tetrahydrochinoxalin - 6 - yl) - 2 - ethyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
197. 2 - Benzyl - 1 - (2,3 - dihydro - 2,3 - dimethyl - benzothiazol - 5 - yl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 1 - on
198. 1 - (2,3 - Dihydrobenzofuran - 5 - yl) - 2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
199. 2 - Benzyl - 1 - (2,3 - dihydrobenzofuran - 5 - yl) - 2 - (dimethylamino) - butan - 2 - on
200. 1 - (4 - Aminophenyl) - 2 - benzyl - 2 - (dimethylamino) - butan - 2 - on
201. 1 - [4 - (Butylamino)phenyl] - 2 - methyl - 2 - morpholino - 4 - penten - 1 - on
202. 2 - Benzyl - 2 - (dimethylamino) - 1 - [4 - (isopropylamino)phenyl] - butan - 1 - on
203. 2 - Ethyl - 1 - (4 - methoxyphenyl) - 2 - piperidino - 4 - penten - 1 - on
204. 2 - Methyl - 2 - (N - methylpiperazino) - 1 - [4 - (N - methylpiperazino)phenyl] - 4 - penten - 1 - on
205. 2 - Benzyl - 2 - [di(2 - methoxyethyl) - amino] - 1 - [4 - (thiomethyl)phenyl] - butan - 1 - on
206. 2 - (Dibutylamino) - 1 - (4 - methoxyphenyl) - 2 - methyl - 4 - penten - 1 - on
207. 1 - [4 - (Dimethylamino) - phenyl] - 2 - ethyl - 2 - (methylphenylamino) - 4 - penten - 1 - on
208. 2 - Methyl - 1 - (methoxyphenyl) - 2 - oxazolidino - 4 - penten - 1 - on

209. 2-Ethyl-1-(4-morpholinophenyl)-2-piperidino-4-penten-1-on
 210. 2-Methyl-2-piperidino-1-(4-piperidinophenyl)-4-penten-1-on
 211. 2-Ethyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-piperidino-4-penten-1-on
 212. 2-Benzyl-2-(dibutylamino)-1-[4-(methylthio)phenyl]-butan-1-on
 5 213. 2-(Dibutylamino)-2-methyl-1-[4-(dimethylamino)phenyl]-4-penten-1-on
 214. 2-Benzyl-2-(dibutylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 215. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-2-[(1-cyclohexenyl)-methyl]-butan-1-on
 216. 2-(Dimethylamino)-2-(2-cyclopentenyl)-1-(4-morpholinophenyl)-propan-1-on
 10 217. 2-Ethyl-2-(4-morpholinobenzoyl)-N-methyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin
 218. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-2,4,5-trimethyl-4-hexen-1-on
 219. 2-(Dimethylamino)-1-[4-(dimethylamino)-phenyl]-2-(2-pinen-10-yl)-butan-1-on
 220. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(2,6-dimethylmorpholin-4-yl)phenyl]-butan-1-on
 221. 2-Ethyl-2-(2,6-dimethylmorpholin-4-yl)-1-[4-(2,6-dimethylmorpholin-4-yl)phenyl]-
 15 4-penten-1-on
 222. 1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-ethyl-2-(2,6-dimethylmorpholin-4-yl)-4-penten-1-on
 223. 1-[4-(2,6-Dimethylmorpholin-4-yl)phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
 224. 2-Ethyl-1-[4-(2-hydroxyethyloxy)phenyl]-2-morpholino-4-penten-1-on
 225. 1-[4-(2-Methoxyethyloxy)phenyl]-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
 20 226. 1-[4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl]-2-morpholino-2-propyl-4-penten-1-on
 227. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(2-methoxyethylthio)phenyl]-butan-1-on
 228. 2-(Dimethylamino)-2-isopropyl-1-(4-morpholino-phenyl)-4-penten-1-on
 229. 2-Benzyl-1-(3,5-dichlorphenyl)-2-(dimethylamino)-butan-1-on
 230. 1-(3,5-Dichlor-4-methoxyphenyl)-2-methyl-2-morpholino-4-penten-1-on
 25 231. 2-(Diallylamino)-2-ethyl-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
 232. 1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-methyl-2-(pyrrolidin-1-yl)-4-penten-1-on
 233. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-methylphenyl)butan-1-on
 234. 1-(4-Dodecylphenyl)-2-ethyl-2-morpholino-4-penten-1-on
 235. 2-Methyl-1-(4-methylphenyl)-2-morpholino-4-penten-1-on
 30 236. Dodecylbenzolsulfonat von 2-Ethyl-2-morpholino-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
 237. Dodecylbenzolsulfonat von 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 238. 2-Dimethylamino-2-(4-dodecylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 35 239. 2-(4-Ethylbenzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 240. 2-Dimethylamino-2-(4-isopropylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 241. 2-Dimethylamino-1-(4-dimethylaminophenyl)-1-(4-methylbenzyl)-butan-1-on
 242. 2-Dimethylamino-2-(4-hydroxymethylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 243. 2-(4-[Acetyloxyethyl]benzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 40 244. 2-Dimethylamino-2-(4-[2-(2-methoxyethyloxy)-ethyloxy]benzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 245. 2-Dimethylamino-2-(4-[2-(2-[2-methoxyethoxy]-ethoxycarbonyl)-ethyl]benzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 246. 2-(4-[2-Bromethyl]benzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 45 247. 2-(4-[2-Diethylaminoethyl]benzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 248. 2-Dimethylamino-1-(4-dimethylaminophenyl)-2-(4-dodecylbenzyl)-butan-1-on
 249. 2-Dimethylamino-1-(4-dimethylaminophenyl)-2-(4-isopropylbenzyl)-butan-1-on
 250. 2-Dimethylamino-2-(3,4-dimethylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 50 251. 2-Dimethylamino-2-[4-(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxycarbonyl)benzyl]-1-(4-morpholino-phenyl)-butan-1-on
 264. 2-(Dimethylamino)-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 265. 2-(4-Butylbenzyl)-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 266. 2-(Dimethylamino)-2-(4-isobutylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 55 267. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-[3-methoxypropylamino]phenyl)-butan-1-on
 268. 1-(4-[N-Acetyl-3-methoxypropylamino]phenyl)-2-benzyl-2-(dimethylamino)-butan-1-on
 269. 2-Benzyl-2-(di[2-methoxyethyl]amino)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on

270. 2-Ethyl-2-(di[2-methoxyethyl]amino)-1-(4-morpholinophenyl)-4-penten-1-on
 271. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-hexan-1-on
 272. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-heptan-1-on
 273. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-octan-1-on
 5 274. 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4,5,5-trimethyl-1-(4-morpholinophenyl)-hexan-1-on
 275. 2-(Dimethylamino)-2-(4-methoxybenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 276. 2-(4-Butyloxybenzyl)-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 277. 2-(Dimethylamino)-2-(4-[2-hydroxyethoxy]-benzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 10 278. 2-(Dimethylamino)-2-(4-[2-methoxyethoxy]-benzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 279. 2-(Dimethylamino)-2-(4-isopropylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 280. 2-(Dimethylamino)-2-(4-dodecylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-octan-1-on
 281. 2-(Dimethylamino)-2-(2-isopropylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-pentan-1-on
 15 282. 2-(Dimethylamino)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)-2-(4-[2-methoxy]-benzyl)-heptan-1-on
 283. 2-(Butylmethylamino)-2-(4-isopropylbenzyl)-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on
 284. 2-(4-Isobutylbenzyl)-2-(butylmethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-pentan-1-on
 285. 2-(4-Methylbenzyl)-2-(dioctylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-hexan-1-on
 20 286. 2-(4-Butoxybenzyl)-2-(butylmethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-pentan-1-on
 287. 2-(4-Butylbenzyl)-2-(butylmethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-hexan-1-on

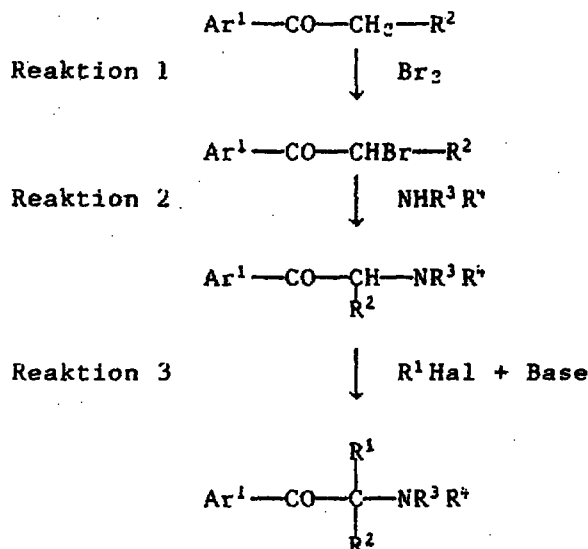
Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel II sind:

252. N,N'-Bis[1-ethyl-1-(4-morpholinobenzoyl)-3-butenyl]-piperazin
 253. N,N'-Bis[1-allyl-1-(4-(dimethylamino)-benzoyl)-3-butenyl]-piperazin
 25 254. N,N'-Bis[1-benzyl-1-(4-methoxybenzoyl)-propanyl]-methylamin
 255. N,N'-Bis[1-ethyl-1-(4-(methylthio)-benzoyl)-butenyl]-hexamethyldiamin
 256. N,N'-Bis[1-benzyl-1-(4-morpholinobenzoyl)-propan-1-yl]-N,N'-dimethyl-3,6,9,12-tetraoxa-tetradecamethyldiamin

Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel III sind:

- 30 257. 1,10-Bis[4-dimethylamino-phenyl]-2,9-diallyl-2,9-dimorpholinodecan-1,10-dion
 258. 1,6-Bis[4-(methylthio)-phenyl]-2,4-bis(dimethylamino)-2,4-dibenzylhexan-1,6-dion
 259. 1,4-Bis[2-(dimethylamino)-2-(4-morpholinobenzoyl)-4-pentenyl]-benzol
 260. 1,4-Bis[2-(dimethylamino)-2-(4-methoxybenzoyl)-3-phenyl-propanyl]-benzol
 261. 1,4-Bis[2-(dimethylamino)-2-(4-morpholinobenzoyl)-butyl]benzol
 35 262. 3,8-Bis(dimethylamino)-3,8-bis(4-morpholinobenzoyl)-dec-5-en
 263. 3,8-Bis(dimethylamino)-5,6-dimethyliden-3,8-bis(4-morpholinobenzoyl)-decan

Bei den meisten dieser Verbindungen ist R¹ - oder R¹ und R² - ein Substituent vom Allyl- oder Benzyltyp. Die Synthese solcher Verbindungen schliesst meist eine C-Allylierung oder C-Benzylie-
 40 Synthese erfolgt dann in der folgenden Reihenfolge von Reaktionsschritten:



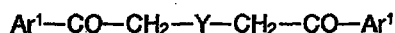
Die Ausgangsketone sind bekannte Verbindungen, die z.B. durch eine Friedel-Crafts-Reaktion hergestellt werden können. Die Reaktionsschritte 1 und 2 sind bekannte Reaktionen, die z.B. in der EP-A-3002 näher beschrieben sind. Man kann beide Reaktionen hintereinander ausführen ohne das Bromketon zu isolieren.

Die Reaktion 3 wird im folgenden ausführlich beschrieben. Im Falle einer C-Allylierung kann sie über den Enol-allylether als Zwischenprodukt verlaufen im Sinne einer Claisen-Umlagerung. Im Falle einer C-Benzilylierung oder C-Allylierung kann diese über ein quartäres Benzylammoniumsalz bzw. Allylammoniumsalz als Zwischenprodukt verlaufen im Sinne einer Stevens-Umlagerung. In beiden Fällen wird jedoch das Zwischenprodukt nicht isoliert. Wenn sowohl R¹ wie R² Allyl- bzw. Benzylgruppen sind, so startet man die oben aufgeführte Reaktionsfolge mit einem Aryl-methyl-keton Ar¹-CO-CH₃ und führt die Reaktion 3 zweimal durch, wobei man einmal R¹Hal und einmal R²Hal verwendet.

Befinden sich am aromatischen Rest Ar¹ Substituenten, die gegenüber den Reaktionen 1, 2 oder 3 nicht inert sind, so führt man die Synthese mit einem Hilfssubstituenten durch, der in einem anschliessenden Schritt 4 in den gewünschten Substituenten verwandelt wird. Beispielsweise kann man die Synthesen mit einer Nitroarylverbindung durchführen und diese anschliessend zur entsprechenden Aminoverbindung reduzieren. Oder man startet mit einer Halogenarylverbindung und ersetzt anschliessend das Halogen durch -OR¹⁸, -SR¹⁹ oder -NR²⁰R²¹ in einer nukleophilen Austauschreaktion. Eine Gruppe -SR¹⁹ kann anschliessend oxidiert werden zu -SO-R¹⁹ oder -SO₂R¹⁹.

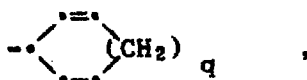
Zur Synthese von Verbindungen der Formel II verwendet man in der Reaktionsstufe 2 ein primäres Amin R¹¹NH₂ oder ein sekundäres Diamin R¹¹-NH-R¹²-NH-R¹¹ oder Piperazin und schliesst die Reaktion 3) und gegebenenfalls 4) an.

Zur Synthese von Verbindungen der Formel III startet man mit einem Bis-arylketon der Formel

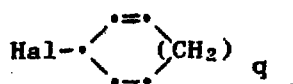


und unterwirft es den Reaktionen 1, 2, 3.

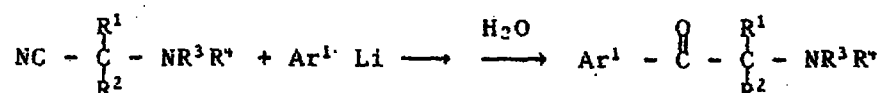
Ist R¹ ein Substituent vom Vinyl-Typ, so lassen sich solche Verbindungen aus den entsprechenden Allylverbindungen durch eine katalysierte Doppelbindungsisomerisierung herstellen. Ist R¹ ein Substituent der Formel



so wird dieser wie ein Allylrest eingeführt unter Verwendung einer Halogenverbindung der Formel

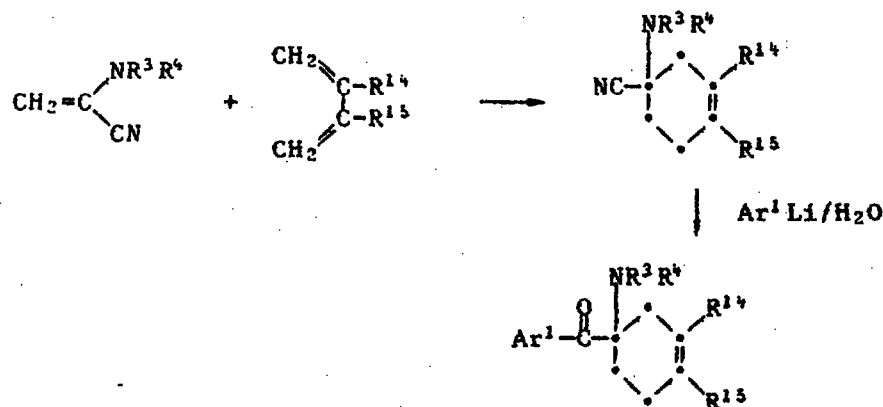


Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Verbindungen der Formel I ist die Umsetzung eines α -Aminonitrils mit einer Aryl-lithium-Verbindung und anschließender Hydrolyse:

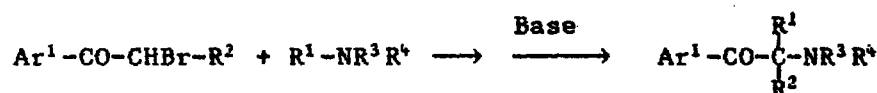


Solche Reaktionen sind z.B. von Cromwell und Hess im J. Am. Chem. Soc. 83, 1237 (1961) beschrieben worden. Die α -Aminonitrile sind durch eine Strecker-Synthese aus R^1-CO-R^2 direkt zugänglich oder können durch Allylierung oder Benzylierung eines α -Aminonitrils $NC-CHR^2-NR^3R^4$ hergestellt werden. Die Allylierung von α -Aminonitrilen ist z.B. von T.S. Stevens im J. Chem. Soc. 1930, 2119 beschrieben.

Verbindungen der Formel I, worin R¹ und R² zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cycloalkenring bilden, können analog durch Umsetzung von Aryl-lithium-Verbindungen mit den entsprechenden cyclischen Nitrilen hergestellt werden. Die cyclischen Nitrile lassen sich durch Cycloaddition von α -Aminocrylonitrilen an 1,3-Diene gewinnen, wie dies z.B. von Brucher und Stella in Tetrahedron 41, 875 (1985) beschrieben wurde:



Schliesslich besteht auch die Möglichkeit, die α -Bromketone mit einem tertiären Allyl- oder Benzylamin umzusetzen und das entstandene Quartärsalz einer Stevens-Umlagerung zu unterwerfen:



Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formel I, II und III als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornyl-acrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Weitere Beispiele hierfür sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetate, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

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

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Polyether, acrylierte Polyurethane oder acrylierte Polyester. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Solche ungesättigte Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Häufig verwendet man Zweikomponenten-Gemische eines Prepolymeren mit einem mehrfach ungesättigten Monomeren oder Dreikomponentengemische, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass man ein Lösungsmittel verwenden muss.

Solche Zwei- und Dreikomponentensysteme auf der Basis eines Prepolymeren werden sowohl für Druckfarben als auch für Lacke, Photoresists oder andere photohärtbare Massen verwendet. Als Bindemittel für Druckfarben werden vielfach auch Einkomponenten-Systeme auf der Basis photohärtbarer Prepolymere verwendet.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE-OS 2 308 830 beschrieben sind.

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

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon oder sterisch gehinderte Phenole. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, Phosphorverbindungen, quartäre Ammoniumverbindungen oder Hydroxylaminderivate verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation an die Oberfläche wandern. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon- oder Oxalanilid-Typ, zugesetzt werden. Noch besser ist der Zusatz von Lichtschutzmitteln, die UV-Licht nicht absorbieren, wie z.B. von sterisch gehinderten Aminen (HALS).

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemässen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, Benzoinethern oder Benzilketalen.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons.

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

Die Wirksamkeit der erfindungsgemässen Photoinitiatoren lässt sich steigern durch Zusatz von Titanocenderivaten mit fluororganischen Resten, wie sie in den EP-A-122.223 und 186.626 beschrieben sind, z.B. in einer Menge von 1-20 %. Beispiele für solche Titanocene sind Bis(methylcyclopentadienyl)-bis-(2,3,6-trifluorphenyl)-titan, Bis(cyclopentadienyl)-bis(4-dibutylamino-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan, Bis(methylcyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-isocyanat, Bis(cyclopentadienyl)-2-

(trifluormethyl)phenyl-titan-trifluoracetat oder Bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-decyloxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan. Für diese Gemische eignen sich vor allem flüssige α -Aminoketone.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden. In erster Linie ist ihre Verwendung in pigmentierten oder eingefärbten Systemen von Bedeutung, wie z.B. für Druckfarben, für photographische Reproduktionsverfahren, Bildaufzeichnungsverfahren und zur Herstellung von Reliefformen.

Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet sind Anstrichstoffe, die pigmentiert oder unpigmentiert sein können. Besonders wertvoll sind die Gemische in Weisslacken, darunter versteht man durch TiO_2 pigmentierte Anstrichstoffe. Weitere Einsatzgebiete sind die Strahlenhärtung von Photoresists, die Photovernetzung silberfreier Filme sowie die Herstellung von Druckplatten. Eine weitere Verwendung ist die für Aussenanstriche, die im Tageslicht oberflächlich nachhärten.

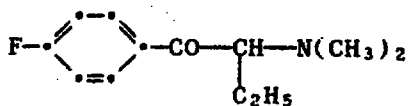
Die Photoinitiatoren werden für die angeführten Anwendungsgebiete zweckmässig in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die photopolymerisierbare Zusammensetzung, angewendet.

Die Polymerisation erfolgt nach den bekannten Methoden der Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Licht, das reich an kurzwelliger Strahlung ist. Als Lichtquellen sind z.B. Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, superaktinische Leuchtstoffröhren, Metallhalogenid-Lampen oder Laser geeignet, deren Emissionsmaxima im Bereich zwischen 250 und 450 nm liegen. Im Falle einer Kombination mit Photosensibilisatoren oder Ferrocenderivaten kann auch längerwelliges Licht oder Laserstrahlen bis 600 nm verwendet werden.

Die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemässen Photoinitiatoren ist in den folgenden Beispielen näher beschrieben. Hierin bedeuten Teile Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozente und die Temperatur ist in Celsius-Graden angegeben.

25 Beispiel 1: Herstellung eines α -Benzylketons

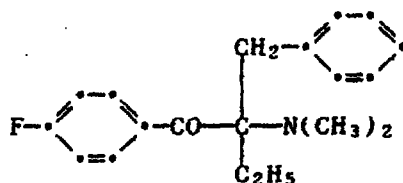
A) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-butan-1



240 g (0,98 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-brombutanon-1 (hergestellt durch Bromierung von 4-Fluorbutyrophenon nach der in der EP-A-3002 beschriebenen Methode) werden in 250 ml Diethylether gelöst. Diese Lösung wird zu einer Mischung von 265 g (5,87 mol) Dimethylamin in 1250 ml Diethylether bei 0° langsam zugetropft. Nach 12-stündigem Rühren bei 0° wird das überschüssige Dimethylamin bei Raumtemperatur durch Durchblasen von N_2 entfernt und die Suspension auf Wasser gegossen. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Eindampfen der Lösung verbleiben 202,8 g Rohprodukt als farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung für die weitere Umsetzung verwendet wird.

Das NMR-Spektrum (CDCl_3) des Rohproduktes stimmt mit der angegebenen Struktur überein: 7,8-8,23 (m, 2H); 6,8-7,3 (m, 2H); 3,75 (d x d, 1H); 2,3 (s, 6H); 1,46-2,3 (m, 2H); 0,83 (t, 3H).

B) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-butanon-1

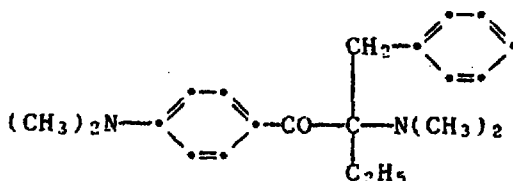


100 g (0,48 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-butanon-1 (Rohprodukt aus A) werden in 330 ml Acetonitril gelöst. Dazu werden unter Rühren 98,1 g (0,57 mol) Benzylbromid langsam zugetropft. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ml Wasser gelöst und die Lösung auf 55-60° erwärmt. Bei dieser Temperatur tropft man 113 g einer 34%igen NaOH-Lösung (0,96 mol) zu und rührt 30 Minuten nach.

Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert, die Etherphase über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Es hinterbleiben 117,1 g Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung für die weitere Umsetzung verwendet wird. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

NMR (CDCl_3)- δ (ppm): 8,1-8,53 (m, 2H); 6,76-7,5 (m, 7H); 3,16 (s, 2H); 2,33 (s, 6H); 1,53-2,2 (m, 2H); 0,65 (t, 3H).

C) 1-(4-Dimethylaminophenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-butanon-1



Ein Rührautoklav wird gefüllt mit 50 g (0,167 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzylbutanon-1 (Rohprodukt aus B), 300 ml Dimethylformamid und 23,1 g (0,167 mol) Kaliumcarbonat. Dann werden 22,6 g (0,5 mol) Dimethylamin unter Druck (3-4 bar) zugegeben. Die Mischung wird auf 100° erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt.

Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Dimethylamin verdampft, die Reaktionsmischung auf Eis/Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der flüssige Rückstand wird mittels Mitteldruck-Chromatographie gereinigt, als Elutionsmittel wird Ethylacetat/Hexan 15:85 verwendet.

Man erhält 44 g Reinprodukt, das aus Ethanol kristallisiert.
Smp. 77° - 80°.

Analyse			
Ber.	C 77,74 %	H 8,70 %	N 8,63 %
Gef.	C 77,59 %	H 8,71 %	N 8,62 %

Beispiel 2: Herstellung eines α -Allylketons

D) 1-(4-Fluorphenyl)-2-morpholino-2-ethylpent-4-en-1-on

Eine Dispersion von 12,4 g (0,51 mol) Natriumhydrid in 50 ml Hexan wird mit 300 ml Dimethylformamid (DMF) verdünnt. In diese Suspension tropft man unter Rühren innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 117,7 g (0,47 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-morpholinobutanon-1 in 250 ml DMF.

Dazu gibt man bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde 70,8 g (0,58 mol) Allylbromid und erwärmt das Reaktionsgemisch auf 110° bis in einer Probe dünn-schicht-chromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt werden kann. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eis/Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft.

Man erhält als Rückstand 127 g eines öligen Rohproduktes, das ohne weitere Reinigung für die anschliessende Reaktion verwendet werden kann. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes entspricht der angegebenen Struktur.

NMR (CDCl₃), δ (ppm): 8,46 (d x d, 2H); 7 (t, 2H); 4,8–6,5 (m, 3H); 3,5–3,9 (m, 4H); 2,4–3,2 (m, 6H); 1,7–2,3 (m, 2H); 0,75 (t, 3H).

Beispiel 3: Drucklose Kernaminierung

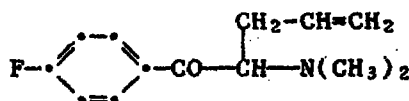
E) 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1

608,7 g (2,03 mol) 1-(4-Fluorphenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-butanon-1 (Beispiel 1, B), 354,2 g (4,06 mol) Morpholin, 562 g (4,06 mol) K₂CO₃ und 2000 ml Dimethylsulfoxid werden unter Rühren 12 h auf 160° erwärmt. Nach dieser Zeit zeigt eine Probe im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsketon mehr. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird auf Eis gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert aus Ethanol. Das Produkt schmilzt bei 111–119°.

Analyse			
Ber.	C 75,37 %	H 8,25 %	N 7,64 %
Gef.	C 75,40 %	H 8,27 %	N 7,63 %

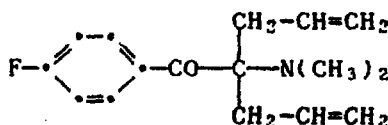
Beispiel 4: Herstellung eines Diallylketons

F) 2-Dimethylamino-1-(4-fluorphenyl)-4-pentenon-1



118 g (0,65 mol) α -Dimethylamino-4-fluoracetophenon werden in 350 ml Acetonitril gelöst. In dieser Lösung werden bei ca. 25° 94,5 g (0,78 mol) Allylbromid langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft und der feste Rückstand in warmem Wasser (ca. 60°) gelöst. Nach langsamer Zugabe von 169 ml 30%iger wässriger NaOH (1,27 mol) und Kühlung auf Raumtemperatur wird mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird getrocknet und eingedampft. Man erhält als Rückstand das rohe 2-Dimethylamino-1-(4-fluorphenyl)-4-pentenon-1 als Öl, das ohne weitere Reinigung für die folgende Umsetzung verwendet wird. Das NMR-Spektrum des Produktes stimmt mit der angegebenen Struktur gut überein: 7,83–8,23 m (2H, H_B), 6,9–7,26 m (2H, H_A), 4,76–6,0 m (3H, H_{olefin}), 3,96 d x d (1H, J = 6 Hz, J = 8,5 Hz, H_c), 2,2–2,7 m (2H, H_D), 2,3s (6H, H_E).

G) 4-Dimethylamino-4-(4-fluorbenzoyl)-heptadien-1,6



131 g (0,59 mol) des Rohproduktes aus F) in 350 ml Acetonitril und 85,9 g (0,71 mol) Allylbromid werden wie bei F) umgesetzt. Die Neutralisation des Reaktionsgemisches erfolgt mit 160 ml 30%iger NaOH

(1,2 mol). Die Isolierung des Rohproduktes geschieht ebenfalls wie bei F). Das Reaktionsprodukt ist ein gelbliches Öl, das ohne weitere Reinigung zur nächsten Stufe (Kernaminierung) verwendet werden kann. NMR (CDCl_3): 8,53–8,1 m (2H, H_B), 7,2–6,7 m (2H, H_A), 6,1–4,7 m (6H, H_{olefin}), 2,8–2,5 m (4H, H_{allyl}), 2,4s (6H, N– CH_3).

Beispiel 5: Synthese von 3,6-Dibutyryl-9-butyl-9H-carbazol

H) Synthese von N-Butylcarbazol

Eine Suspension von 100 g (0,6 mol) Carbazol in 200 ml Toluol wird unter Rühren zum Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen auf 95° gibt man zuerst 26,8 g (0,12 mol) Triethylbenzylammoniumchlorid und dann eine Lösung von 169,8 g KOH in 180 ml Wasser zu. Die Temperatur sinkt dadurch auf 65°. Nun gibt man innerhalb von 5 Minuten 205,6 g (1,5 mol) Butylbromid unter kräftigem Rühren zu, wobei die Temperatur auf 92° steigt. Man hält noch 10 Minuten am Rückfluss, wobei sich alles Carbazol auflöst. Dann trennt man die wässrige Phase ab. Die Toluolphase wird mit wenig Wasser gewaschen, über Na_2CO_3 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 300 ml Hexan warm gelöst und geklärt. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt in beigefarbenen Kristallen, die bei 50–52° schmelzen.

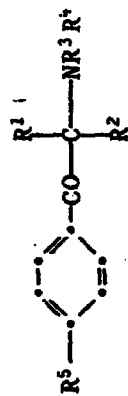
I) Friedel-Crafts-Reaktion

In eine Suspension von 93,3 g (0,7 mol) AlCl_3 in 100 ml Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlung auf –10° bis –5° in 30 Minuten 46,9 g (0,44 mol) Buttersäurechlorid zugetropft. Anschliessend wird bei –10° bis –5° innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 22,3 g (0,1 mol) N-Butylcarbazol in 50 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die Suspension wird 16 h bei 0° bis 20° gerührt und dann auf Eis gegossen. Die entstandene Emulsion wird zweimal mit CHCl_3 extrahiert, das Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Das rohe 3,6-Dibutyryl-9-butyl-9H-carbazol wird aus 80 ml Ethanol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle schmelzen bei 107–109°.

In analoger Weise erhält man aus 81,4 g Propionylchlorid und 44,7 g N-Butylcarbazol das 3,6-Dipropionyl-9-butyl-9H-carbazol, das bei 142–144° schmilzt.

In Analogie zu den allgemeinen Herstellungsbeispielen A–I werden die in den folgenden Tabellen aufgeführten Produkte hergestellt.

Tabelle 1



Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N
1		Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 58-61°	ber. 72,11 gef. 72,08	8,92 8,97	8,85 % 8,73 %
2		Allyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 71,49 gef. 71,56	8,67 8,64	9,25 % 9,04 %
3		Benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 90-92°	ber. 74,97 gef. 75,09	8,01 8,09	7,95 % 7,71 %
4		Allyl	Allyl		Oel	ber. 71,32 gef. 71,24	8,16 8,12	7,56 % 7,57 %
5		Allyl	Ethyl		Oel	ber. 70,36 gef. 69,87	8,43 8,41	7,81 % 7,64 %
6	(CH ₃) ₂ N-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 77-80°	ber. 77,74 gef. 77,59	8,70 8,71	8,63 % 8,62 %
7	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 75,48 gef. 75,48	9,15 9,25	9,78 % 9,48 %

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	ber.	gef.	C	H	N
8		Allyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 65-67°	73,14	73,05	8,59	8,51	8,59 % 8,51 %
9	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 34-37°	74,41	74,29	9,55	9,55	10,21 % 10,23 %
10		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 110-119°	75,37	75,38	8,25	8,32	7,64 % 7,62 %
11	(CH ₃) ₂ N-	Benzyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 68-70°	78,53	78,54	8,39	8,38	8,33 % 8,10 %
12	(CH ₃) ₂ N-	Benzyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 132-133°	80,79	80,71	7,82	7,91	7,25 % 7,21 %
13	CH ₃ S-	Allyl	Ethyl		Oel	67,68	67,43	7,89	7,81	4,38 % 4,22 %
14	CH ₃ S-	Allyl	Allyl		Oel	68,85	68,83	7,61	7,56	4,23 % 4,17 %
15	CH ₃ O-	Allyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	74,69	74,54	8,48	8,48	5,12 % 5,04 %
16	CH ₃ O-	Allyl	Allyl		Oel	72,35	72,51	7,99	8,09	4,44 % 4,14 %

Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
17	CH ₃ O-	Allyl	Phenyl		Smp. 84-86°	ber. 75,19 gef. 74,97	7,17 7,14	3,99 % 3,91 %
18	CH ₃ O-	Allyl	Ethyl		Oel	ber. 71,26 gef. 71,19	8,30 8,44	4,62 % 4,57 %
19	CH ₃ S-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 73,35 gef. 73,47	7,69 7,69	4,28 4,12
20	CH ₃ S-	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 69,27 gef. 69,24	8,35 8,41	5,05 5,00
21	CH ₃ S-	Allyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 74,29 gef. 74,22	7,42 7,44	4,12 3,92
22	CH ₃ S-	Allyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 70,55 gef. 70,58	8,01 8,00	4,82 4,70
23	CH ₃ S-	4-Fluor- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 68,85 gef. 68,89	6,69 6,84	4,22 4,06
24	CH ₃ S-	4-Chlor- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 69-70°	ber. 65,60 gef. 65,30	6,37 6,34	4,03 3,92

Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse			
						C	H	N	S
25	CH ₃ S-	2-Chlor- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 65,59 gef. 65,98	6,37 6,51	4,03 3,97	9,22 % 9,09 %
26	CH ₃ S-	4-Brom- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 58,16 gef. 58,35	5,65 5,71	3,57 3,44	8,17 % 7,99 %
27	CH ₃ S-	Methallyl	Ethyl		Oel	ber. 68,43 gef. 68,41	8,16 8,28	4,20 3,93	9,61 % 9,53 %
28	CH ₃ S-	2-Butenyl	Ethyl		Oel	ber. 68,43 gef. 68,46	8,16 8,20	4,20 4,08	9,61 % 9,63 %
29	CH ₃ S-	Allyl	Benzyl		Oel	ber. 72,40 gef. 72,51	7,13 7,31	3,67 3,52	8,40 % 8,25 %
30	CH ₃ S-	Allyl	Butyl		Oel	ber. 69,12 gef. 68,98	8,41 8,29	4,03 3,80	9,23 % 9,26 %
31	CH ₃ S-	4-Methyl- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 74-75°	ber. 73,35 gef. 72,84	7,69 7,72	4,28 4,29	9,79 % 9,66 %
32	CH ₃ S-	4-Methyl- thio- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 66,81 gef. 66,70	7,01 7,17	3,89 3,69	17,83 % 17,41 %

Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse			
						C	H	N	S
33	CH ₃ S-	4-Methoxy- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 69,93 gef. 69,50	7,34 7,38	4,08 3,84	9,33 % 9,49 %
34	CH ₃ S-	Allyl	Methyl		Oel	ber. 66,85 gef. 66,92	7,59 7,60	4,59 4,53	10,50 % 10,50 %
35	CH ₃ S-	Allyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 68,40 gef. 68,09	8,04 8,07	5,32 5,32	12,17 % 12,16 %
36	CH ₃ S-	Allyl	Phenyl		Smp. 97-99°	ber. 71,90 gef. 71,76	6,86 7,00	3,81 3,70	8,72 % 8,74 %
37	CH ₃ S-	Allyl	Phenyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 73,81 gef. 73,36	7,12 7,10	4,30 4,05	9,85 % 9,78 %
38	CH ₃ S-	Benzyl	Phenyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 142-143°	ber. 76,76 gef. 76,95	6,71 6,75	3,73 3,77	8,54 % 8,50 %
39		Allyl	Methyl		Oel	ber. 69,74 gef. 69,43	8,19 8,33	8,13 % 7,87 %	
40		Allyl	Benzyl		Smp. 150°	ber. 74,26 gef. 74,22	7,67 7,66	6,66 % 6,68 %	
41	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Ethyl		Oel	ber. 72,12 gef. 72,14	8,92 8,95	8,85 % 8,62 %	

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	C	H	N	S
42	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Methyl		wachs- artig	ber. 71,49 gef. 71,51	8,67 8,72	9,26 % 9,12 %	
43		Benzyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 177-178°	ber. 78,47 gef. 78,57	7,53 7,59	6,54 % 6,47 %	
44	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Allyl		Oel	ber. 73,14 gef. 73,42	8,59 8,84	8,53 % 7,83 %	
45	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 73,81 gef. 73,41	9,29 9,06	10,76 % 9,65 %	
46		Allyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 91-93°	ber. 76,16 gef. 76,27	7,99 8,04	7,40 % 7,12 %	
47	(CH ₃) ₂ N-	Methallyl	Ethyl		Smp. 79-84°	ber. 72,69 gef. 72,57	9,15 9,24	8,48 % 8,49 %	
48	(CH ₃) ₂ N-	2-Butenyl	Ethyl		Oel	ber. 72,69 gef. 72,12	9,15 9,17	8,48 % 7,99 %	
49		2-Butenyl	Ethyl		Oel	ber. 70,93 gef. 70,61	8,66 8,75	7,52 % 6,93 %	

Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N
50		Methylallyl	Ethyl		Oel	ber. 70,93 gef. 70,42	8,66 8,71	7,52 % 7,11 %
51	(CH ₃ OCH ₂ CH ₂) ₂ N-	Allyl	Methyl		Oel	ber. 67,66 gef. 67,81	8,78 8,76	7,17 % 7,25 %
52	(C ₄ H ₉) ₂ N-	Allyl	Methyl		Oel	ber. 74,57 gef. 74,62	9,91 9,87	7,25 % 7,30 %
53	CH ₃ -N- 	Allyl	Methyl		Oel	ber. 70,55 gef. 70,27	8,74 8,81	11,75 % 11,64 %
54	CH ₃ O-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 77,13 gef. 77,09	8,09 8,15	4,50 % 4,47 %
55	(C ₂ H ₅) ₂ N-	Allyl	Methyl		Oel	ber. 72,69 gef. 72,66	9,15 9,15	8,48 % 8,24 %
56		Allyl	Methyl		Smp. 98-99°	ber. 73,14 gef. 73,10	8,59 8,59	8,53 % 8,48 %
57		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 76-81°	ber. 79,08 gef. 78,96	8,85 8,79	7,68 % 7,60 %

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
58		Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 76,39 gef. 76,40	9,62 9,50	8,90 8,74 %
59	(C ₂ H ₅) ₂ N-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 78,36 gef. 77,79	9,15 9,08	7,95 7,14 %
60	(C ₂ H ₅) ₂ N-	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 75,45 gef. 75,35	9,99 9,80	9,26 8,70 %
61	HOCH ₂ CH ₂ S-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 70,55 gef. 70,18	7,61 7,51	3,92 3,71
62	HOCH ₂ CH ₂ S-	Allyl	Ethyl		Oel	ber. 65,30 gef. 64,54	7,79 7,76	4,01 3,79
63	(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ N-	Allyl	Methyl		Oel			9,17 9,35 %
64	CH ₃ S-	4-Benzoyl- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 135-136°	ber. 74,79 gef. 74,53	6,52 6,56	3,35 3,24
65	H	3,4-Dimeth- oxybenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 116-117°	ber. 73,36 gef. 73,03	7,69 7,73	4,27 4,11 %
66	CH ₃ S-	3,4-Dimeth- oxybenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 67,53 gef. 67,41	7,29 7,32	3,75 4,03
								8,58 8,99 %

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse C H N S
67	H	4-Benzoyl- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 106-108°	ber. 80,83 6,78 3,77 % gef. 80,22 6,75 3,79 %
68	F	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 62-65°	ber. 76,22 7,41 4,68 % gef. 76,07 7,40 4,60 %
69	F	Allyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	
70		Allyl	Ethyl		glasig	ber. 67,42 6,48 3,28 7,50 % gef. 66,98 7,10 3,12 7,51 %
71	CH ₃ SO ₂ -	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 74-75°	ber. 62,11 7,49 4,53 10,36 % gef. 62,03 7,48 4,50 10,27 %
72		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 107-108°	ber. 71,69 6,71 3,22 7,36 % gef. 71,46 6,68 3,16 7,39 %
73	CH ₃ SO ₂ -	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	glasig	ber. 66,82 7,01 3,90 8,92 % gef. 66,74 7,01 3,81 8,94 %
74	F	Allyl	Methyl		Oel	ber. 69,29 7,27 5,05 % gef. 69,02 7,47 4,86 %
75	F	Allyl	Allyl		Oel	ber. 71,26 7,31 4,62 % gef. 71,19 7,25 4,50 %
76	F	Allyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
77	F	Benzyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Oel			
78	F	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel			
79	F	Allyl	Benzyl		Oel			
80	F	Allyl	Ethyl		Oel			
81	F	Benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel			
82	F	Allyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel			
83	HO-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 110-119°			
84	C ₂ H ₅ OOCCH ₂ O-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 72,04 gef. 72,00	7,62 7,62	3,65 % 3,57 %
85	HOCH ₂ CH ₂ O-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 73,87 gef. 73,83	7,97 8,09	4,10 % 3,82 %
86	Cl	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 67-69°	ber. 72,25 gef. 72,32	7,02 7,03	4,43 % 4,34 %

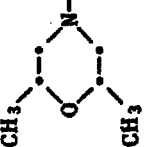
Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
87	Br	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 53-55°	ber. 63,34 gef. 63,22	6,15 6,19	3,89 % 3,87 %
88	Br	Allyl	Ethyl		Oel	ber. 57,96 gef. 58,42	6,30 6,42	3,98 % 3,94 %
89	CH ₃ O-	1-Propenyl	Ethyl		Oel	ber. 71,26 gef. 71,31	8,31 8,31	4,62 % 4,42 %
90	CH ₃ O-	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel			
91	(CH ₃) ₂ N-	Allyl	Benzyl		Oel	ber. 76,16 gef. 76,17	7,99 7,98	7,40 % 7,13 %
92	(CH ₃) ₂ N-	Benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 107-108°			
93	H	Allyl	Methyl		flüssig	ber. 74,10 gef. 74,28	8,16 8,37	5,40 % 5,31 %
94	H	Allyl	Benzyl		Oel	ber. 78,77 gef. 78,82	7,51 7,76	4,11 % 3,73 %
95	H	Allyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	flüssig	ber. 77,40 gef. 77,34	8,80 8,79	6,45 % 6,41 %

Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
96	H	Benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	flüssig	ber. 80,86 gef. 80,80	7,92 8,06	5,24 % 5,17 %
97	H	Allyl	Allyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 79,97 gef. 78,77	8,70 8,75	5,76 % 5,64 %
98	H	Benzyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Oel			
99	H	Allyl	Benzyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 81,87 gef. 81,70	7,90 7,84	4,77 % 4,65 %
100	H	Allyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	flüssig	ber. 77,88 gef. 77,85	9,15 9,17	6,05 % 6,01 %
101	H	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 81,10 gef. 81,14	8,24 8,45	4,98 % 4,93 %
102	H	Allyl	Phenyl		Smp. 87-88°	ber. 78,47 gef. 78,17	7,21 7,10	4,36 % 4,32 %
103	H	4-Chlor- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 86-87°	ber. 71,63 gef. 71,58	6,68 6,67	4,64 % 4,62 %
104	H	4-Brom- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 101-102°	ber. 62,43 gef. 62,35	5,82 5,86	4,04 % 3,96 %
105	H	2-Chlor- benzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 71,63 gef. 71,12	6,68 6,66	4,64 % 4,35 %

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N
106	H	3,4-Dimethoxybenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 116-117°	ber. 73,36 gef. 73,03	7,69 7,69	4,27 % 4,11 %
107	H	4-Methylbenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 81,10 gef. 80,57	8,24 8,23	4,98 % 4,94 %
108	H	4-Methylthiobenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 72,80 gef. 72,70	7,40 7,39	4,47 % 4,34 %
109	H	4-Fluorbenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 75,76 gef. 75,82	7,06 7,09	4,91 % 4,74 %
110	H	4-Methoxybenzyl	Methyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 76,74 gef. 76,39	7,80 7,78	4,70 % 4,51 %
111	F	Methallyl	Ethyl		Oel			
112	F	2-Butenyl	Ethyl		Oel			
113		Allyl	Ethyl	-N(CH ₃)(Benzyl)	Oel	ber. 76,49 gef. 76,58	8,22 8,30	7,14 % 6,81 %
114		Allyl	Ethyl	-N(CH ₃)(Allyl)	Oel	ber. 73,65 gef. 73,68	8,83 8,82	8,18 % 7,90 %

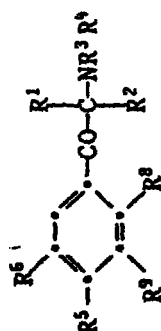
Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N
115		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃)(Benzyl)	Smp. 60-65°	ber. 78,70 gef. 78,59	7,74 7,87	6,33 % 6,66 %
116		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃)(C ₄ H ₉)	Oel	ber. 76,43 gef. 76,31	8,88 8,83	6,86 % 6,73 %
117		Allyl	Ethyl	-N(CH ₃)(C ₄ H ₉)	Oel	ber. 73,70 gef. 73,60	9,56 9,56	7,81 % 7,66 %
118	CH ₃ CONH-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Glas			
119		Benzyl	Propyl	-N(CH ₃) ₂	Glas	ber. 75,75 gef. 76,08	8,48 8,54	7,36 % 6,96 %
120		Allyl	Propyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 62-64°	ber. 72,69 gef. 72,51	9,15 8,97	8,48 % 8,53 %
121	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Allyl	Methyl		Oel	ber. 68,44 gef. 68,26	8,16 8,24	4,20 % 3,97 %
122	HOCH ₂ CH ₂ S-	Allyl	Isopropyl		Oel			

Verbin- dung Nr.	R ³	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse			
						C	H	N	S
123	Br	Allyl	Methyl		Oel				
124	Br	Allyl	Isopropyl		Oel				
125	HOCH ₂ CH ₂ S-	Allyl	Methyl		Oel	ber. 64,45 gef. 64,78	7,51 7,48	4,18 3,92	9,56 % 9,63 %
126	CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-	Allyl	Ethyl		Oel	ber. 70,75 gef. 70,75	8,37 8,25	3,75 % 3,76 %	
127	CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-	Allyl	Methyl		Oel				
128	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Allyl	Ethyl		Oel	ber. 69,14 ber. 69,23	8,41 8,34	4,03 % 3,93 %	
129	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ NH-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel				
130	CH ₃ NH-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel				
131	 CH ₃ CON-	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel				

Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
132		Benzyl	Ethyl	-N(C ₂ H ₅) ₂	Smp. 76-79°	ber. 76,10 gef. 75,83	8,69 8,64	7,10 % 7,09 %
133		Allyl	Ethyl	-N(C ₂ H ₅) ₂	Oil	ber. 73,22 gef. 73,03	9,36 9,40	8,13 % 7,64 %
186		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 103-105°C	ber. 76,10 gef. 75,80	8,68 8,75	7,10 % 7,07 %
240		4-Isobutyl- benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 136-137°C	ber. 76,43 gef. 76,26	8,88 8,83	6,86 % 6,71 %
246		4-(2-Brom- ethyl)- benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Harz	ber. 63,42 gef. 63,13	7,03 7,28	5,92 % 5,54 %
264		4-Methyl- benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 75-76°C	ber. 75,75 gef. 75,61	8,48 8,53	7,36 % 7,26 %
265		4-Butyl- benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Harz	ber. 76,74 gef. 76,58	9,06 9,12	6,63 % 6,45 %

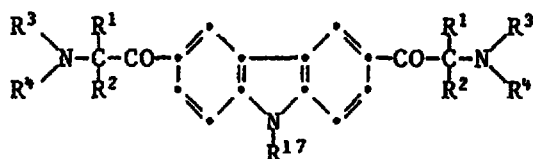
Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse		
						C	H	N S
266		4-Isobutyl- benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Smp. 77-80°C	ber. 76,74 gef. 76,60	9,06 9,10	6,63 % 6,62 %
267		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 74,96 gef. 75,39	8,57 8,52	7,60 % 7,40 %
268		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 73,14 gef. 73,07	8,35 8,07	6,82 % 6,77 %
269		Benzyl	Ethyl	-N(CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	Oel	ber. 71,34 gef. 71,11	8,43 8,64	6,16 % 5,96 %
270		Allyl	Ethyl	-N(CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	Oel	ber. 68,29 gef. 67,91	8,97 9,21	6,92 % 6,75 %

Tabelle 2



Verbin- dung Nr.	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ¹	R ²	-NR ³ R ⁴	Physikalische Eigenschaften	Analyse C	H	N
140	CH ₃ O-	CH ₃	H	H	CH ₃	Benzyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Smp. 68-70°	ber. 77,84 gef. 77,71	8,61 8,63	4,13 % 3,93 %
141	Cl	H	Cl	H	H	Benzyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 65,15 gef. 65,07	6,04 5,93	4,00 % 3,95 %
142	Cl	Cl	H	H	H	Allyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 60,01 gef. 59,95	6,38 6,39	4,67 % 4,80 %
143	Cl	Cl	H	H	H	Benzyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 65,15 gef. 65,19	6,04 6,23	4,00 % 3,86 %
144		Cl	H	H	H	Allyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Oel	ber. 65,04 gef. 64,40	7,76 7,82	7,98 % 7,72 %
145		Cl	H	H	H	Benzyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Smp. 110-111°			
146	(CH ₃) ₂ N-	H	H	C ₂ H ₅	H	Benzyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Oel			
147	(CH ₃) ₂ N-	H	CH ₃	H	H	Benzyl	Ethyl -N(CH ₃) ₂	Smp. 101-103°	ber. 78,06 gef. 77,97	8,93 8,92	8,28 % 8,22 %

Tabelle 3



Verb. Nr.	R ¹	R ₂	-NR ³ R ⁴	R ¹⁷
-----------	----------------	----------------	---------------------------------	-----------------

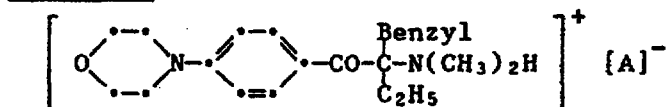
148	Benzyl	Ethyl	-N(CH ₃) ₂	C ₄ H ₉
-----	--------	-------	-----------------------------------	-------------------------------

149	Allyl	Methyl		C ₄ H ₉
-----	-------	--------	--	-------------------------------

Verb. Nr.	Physik. Eigenschaft	C	H	N
-----------	---------------------	---	---	---

148	Glas	ber. 80,08 gef. 80,24	8,16 7,40	6,67 % 6,41 %
149	Glas	ber. 73,81 gef. 73,66	8,09 8,05	7,17 % 6,87 %

Tabelle 4 - Salze



Verb. Nr.	A	Smp.	Analyse		
			C	H	N

150	CF ₃ COO-	55-56°	ber. 62,49 gef. 62,18	6,50 6,64	5,83 % 5,54 %
-----	----------------------	--------	--------------------------	--------------	------------------

151		90-95°	ber. 66,89 gef. 66,76	7,11 7,38	5,20 % 4,78 %
-----	--	--------	--------------------------	--------------	------------------

152		95-105°	ber. 66,19 gef. 65,57	7,74 8,04	4,68 % 4,38 %
-----	--	---------	--------------------------	--------------	------------------

Beispiel 5: Photohärtung einer blauen Druckfarbe

Eine blaue Druckfarbe wird nach folgender Rezeptur hergestellt:

62 Teile Setalin® AP 565 (Urethanacrylatharz der Fa. Synthese, Holland),

15 Teile 4,4' - Di - (β - acryloyloxyethoxy) - diphenylpropan - 2,2 (Ebecryl® 150, UCB, Belgien)

23 Teile Irgalithblau® GLSM (Ciba - Geigy AG, Basel).

Das Gemisch wird auf einem 3-Walzenstuhl homogenisiert und bis auf eine Korngröße von < 5 µm gemahlen.

Von dieser Druckfarbe werden jeweils 5 g mit der gewünschten Menge an Photoinitiator auf einer Tellerreibmaschine unter einem Druck von 180 kg/m² unter Wasserkühlung homogen vermischt. Es werden Proben mit 3 % und 6 % Photoinitiator – bezogen auf die Druckfarbe – hergestellt.

Von diesen Druckfarben werden mit einem Probedruckgerät (Fa. Prüfbau, BR Deutschland) Offset-
drucke auf 4 x 20 cm Streifen aus Kunstdruckpapier gemacht. Die Druckbedingungen sind

Auflage Druckfarbe	1,5 g/m ²
Anpressdruck (Liniendruck)	25 kp/cm
Druckgeschwindigkeit	1 m/sec

Hierbei wird eine Druckwalze mit Metalloberfläche (Aluminium) verwendet.

Die bedruckten Proben werden in einem UV-Bestrahlungsgerät der Fa. PPG mit zwei Lampen von je 80 W/cm gehärtet. Die Bestrahlungszeit wird durch Variation der Transportgeschwindigkeit der Probe variiert.

Die Oberflächentrocknung der Druckfarbe wird unmittelbar nach der Bestrahlung durch den sogenannten Transfer-Test geprüft. Dabei wird ein weisses Papier unter einem Liniendruck von 25 kp/cm an die bedruckte Probe angepresst. Wenn das Papier farblos bleibt, ist der Test bestanden. Wenn sichtbare Mengen Farbe auf den Teststreifen übertragen werden, so ist dies ein Zeichen, dass die Oberfläche der Probe noch nicht genügend gehärtet ist.

In der Tabelle 5 ist die maximale Transportgeschwindigkeit angegeben, bei der der Transfer-Test noch bestanden wurde.

Zur Prüfung der Durchhärtung der Druckfarbe werden ebenfalls Offset-Drucke hergestellt wie vorhin beschrieben, jedoch werden Druckwalzen mit Gummi-Oberfläche verwendet und es wird die Metallseite von Aluminiumbeschichteten Papierstreifen bedruckt.

Die Bestrahlung geschieht wie oben beschrieben. Unmittelbar nach der Bestrahlung wird die Durchhärtung in einem REL-Durchhärtungsprüfgerät getestet. Dabei wird auf die bedruckte Probe ein mit Stoff überspannter Aluminium-Zylinder aufgesetzt und unter einem Druck von 220 g/cm² innerhalb 10 sec einmal um die eigene Achse gedreht. Wenn dabei auf der Probe sichtbare Beschädigungen entstehen, so ist die Druckfarbe ungenügend durchgehärtet. In den Tabellen wird die maximale Transportgeschwindigkeit angegeben, bei der der REL-Test noch bestanden wurde.

Tabelle 5

	Photoinitiator	Konz.	Transfer- Test (m/min)	REL-Test (m/min)
5				
	Verbindung Nr. 1	3 %	> 170	150
		6 %	> 170	> 170
10	Verbindung Nr. 2	3 %	> 170	130
		6 %	> 170	> 170
	Verbindung Nr. 3	3 %	> 170	140
		6 %	> 170	> 170
15	Verbindung Nr. 4	3 %	> 170	130
		6 %	> 170	> 170
	Verbindung Nr. 5	3 %	> 170	120
		6 %	> 170	> 170
20	Verbindung Nr. 6	3 %	> 170	160
		6 %	> 170	> 170
25	Verbindung Nr. 7	3 %	> 170	130
		6 %	> 170	> 170
	Verbindung Nr. 8	3 %	> 170	150
		6 %	> 170	> 170
30				
35				
40				
45				
50				
55				

	Verbindung Nr. 9	3 %	> 170	130
		6 %	> 170	> 170
5	Verbindung Nr. 10	3 %	> 170	130
		6 %	> 170	160
	Verbindung Nr. 11	3 %	> 170	130
		6 %	> 170	160
10	Verbindung Nr. 39	3 %	140	80
		6 %	> 170	140
	Verbindung Nr. 40	3 %	110	70
		6 %	140	70
15	Verbindung Nr. 41	3 %	> 170	110
		6 %	> 170	150
	Verbindung Nr. 42	3 %	110	60
		6 %	> 170	90
20	Verbindung Nr. 44	3 %	110	70
		6 %	> 170	110
	Verbindung Nr. 45	3 %	> 170	110
		6 %	> 170	160
25	Verbindung Nr. 46	3 %	> 170	120
		6 %	> 170	160
	Verbindung Nr. 47	3 %	> 170	50
30	Verbindung Nr. 48	3 %	> 170	110
	Verbindung Nr. 51	3 %	70	50
		6 %	> 170	110
35	Verbindung Nr. 53	3 %	120	60
		6 %	> 170	130
	Verbindung Nr. 63	3 %	80	40
		6 %	> 170	80
40	Verbindung Nr. 91	3 %	110	70
		6 %	> 170	70
	Verbindung Nr. 92	3 %	> 170	100
		6 %	> 170	120
45	Verbindung Nr. 118	3 %	140	100
	Verbindung Nr. 119	3 %	160	80
	Verbindung Nr. 120	3 %	170	150
50	Verbindung Nr. 121	3 %	120	90

55

Verbindung Nr. 125	3 %	130	100
Verbindung Nr. 148	3 %	120	80
Verbindung Nr. 149	3 %	170	110

Beispiel 6: Photohärtung eines Weisslackes

Es wird ein Weisslack nach folgender Rezeptur hergestellt:

17,6 g Ebecryl® 593 (Polyesteracrylatharz der Fa. UCB, Belgien),

11,8 g N-Vinylpyrrolidon

19,6 g Titandioxid RTC-2 (Titandioxid der Fa. Tioxide, England),

19,6 g Sachtolith® HDS (Lithopone der Sachtleben Chemie, BRD),

11,8 g Trimethylolpropan-trisacrylat,

19,6 g Setalux® UV 2276 (acryliertes Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A, Kunstharzfabrik Synthese, Holland).

Die obigen Komponenten werden zusammen mit 125 g Glasperlen (Durchmesser 4 mm) in einer 250 ml Glasflasche während mindestens 24 Stunden auf eine Korngrösse von maximal 5 µm gemahlen.

Die so erhaltene Stammpaste wird in Portionen geteilt und jede Portion mit jeweils 2 % der in der Tabelle 6 angegebenen Photoinitiatoren durch Einrühren bei 60 °C gemischt und die Mischungen nochmals 16 Stunden mit Glasperlen gemahlen.

Die so hergestellten Weisslacke werden in einer Dicke von 70 µm mit einer Rakel auf Glasplatten aufgetragen. Die Proben werden einerseits in einem PPG-Bestrahlungsgerät mit einer Lampe von 80 W/cm und andererseits in einem Bestrahlungsgerät der Fa. Fusion Systems (USA) mit einer D-Lampe in jeweils einem Durchgang belichtet. Dabei wird die Geschwindigkeit des Durchganges der Proben durch das Bestrahlungsgerät laufend gesteigert bis keine ausreichende Härtung mehr eintritt. Die maximale Geschwindigkeit, bei der noch ein wischfester Lackfilm entsteht, ist in Tabelle 6 als "Härtungsgeschwindigkeit" angegeben.

Tabelle 6

Photoinitiator (jeweils 2 %)	Härtungsgeschwindigkeit (m/min)	
	PPG-Gerät 80 W	Fusion D-Lampe
Verbindung Nr. 1	60	130
Verbindung Nr. 3	50	170
Verbindung Nr. 4	50	110
Verbindung Nr. 6	140	> 200
Verbindung Nr. 7	80	> 200
Verbindung Nr. 8	70	150
Verbindung Nr. 12	50	120
Verbindung Nr. 14	70	-
Verbindung Nr. 15	50	-

Beispiel 7: Sensibilisierte Photohärtung eines Weisslackes

Es wird wie in Beispiel 6 vorgegangen. Zusätzlich zu den 2 % Photoinitiator werden jedoch noch 0,5 % (bezogen auf den Lack) Isopropylthioxanthon als Sensibilisator zugesetzt. Dadurch tritt eine merkliche

Steigerung der Härtungsgeschwindigkeit ein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Photoinitiator (jeweils 2 %)	Sensibilisator	Härtungsgeschwindigkeit (m/min)	
		PPG-Gerät	Fusion D-Lampe
Verbindung Nr. 1	-	60	130
	0,5 %	130	180
Verbindung Nr. 3	-	50	170
	0,5 %	100	> 200
Verbindung Nr. 4	-	50	110
	0,5 %	80	160
Verbindung Nr. 6	-	140	> 200
	0,5 %	170	> 200
Verbindung Nr. 7	-	80	> 200
	0,5 %	170	> 200
Verbindung Nr. 8	-	70	150
	0,5 %	120	> 200
Verbindung Nr. 12	-	50	120
	0,5 %	110	> 200

Beispiel 8: Photohärtung einer schwarzen Offset-Druckfarbe

Eine photohärtbare schwarze Offset-Druckfarbe wird mit jeweils 3 % der in Tabelle 8 angegebenen Photoinitiatoren vermischt und in einer Auflage von 1,5 g/m² auf ein mit Aluminiumfolie kaschiertes Papier gedruckt, wobei wie in Beispiel 5 verfahren wird. Auch die Härtung geschieht wie in Beispiel 5 beschrieben im PPG-Gerät mit zwei Lampen à 80 Watt. Die Härtung wird durch den Transfer-Test kontrolliert – wie in Beispiel 5 beschrieben. Tabelle 8 gibt die maximale Transportgeschwindigkeit im Bestrahlungsgerät an, bei der der Transfer-Test noch eben bestanden wird.

Tabelle 8

5	Photoinitiator	Härtungsgeschwindigkeit PPG-Gerät (m/min)
	Verbindung Nr. 6	120
10	Verbindung Nr. 8	130
	Verbindung Nr. 9	130
	Verbindung Nr. 10	110

Beispiel 9: Herstellung eines Photoresist

Eine Mischung von

Eine Mischung von

37,64 g Pentaerythrit-triacrylat

10,76 g Hexamethoxymethylmelamin (Cymel® 301, Cyanamid Corp.)

47,30 g eines carboxylgruppenhaltigen thermoplastischen Polyacrylates
(Carboset® 525, Goodrich Corp.) und

4,30 g Polyvinylpyrrolidon

100,00 g

wird unter Zusatz von 0,5 g Irgalithgrün GLN (Ciba-Geigy AG) in 319 g Methylenchlorid und 30 g Methanol gelöst. Dieser Lösung werden die in Tabelle 9 angegebenen Mengen an Verbindung Nr. 10 als Photoinitiator zugesetzt.

Die viskose Lösung wird in einer Dicke von 200 µm auf Aluminiumbleche aufgetragen und die Proben werden 15 min bei 60° getrocknet. Die Trockenschichtdicke beträgt etwa 45 µm. Die Probe wird mit einer Polyesterfolie (76 µm) bedeckt. Auf die Folie wird ein optischer Stufenkeil mit 21 Stufen (Stouffer-Keil) gelegt und durch Vakuum fixiert.

Dann wird die Probe durch den Stufenkeil belichtet. Hierzu wird eine 5 kW Staublampe in einem Abstand von 30 cm verwendet. Die Belichtungsdauer beträgt 20 sec. Nach der Belichtung wird die Polyesterfolie entfernt und die Probe in einem Ultraschallbad entwickelt. Als Entwickler wird eine Lösung von 15 g Na₂SiO₃·9 H₂O, 0,16 g KOH, 3 g Polyethylenglykol 6000 und 0,5 g Lävulinsäure in 1000 g Wasser verwendet. Nach kurzer Trocknung bei Raumtemperatur wird die Probe beurteilt. Angegeben wird die höchste Stufe, welche komplett abgebildet ist und eine klebfreie Oberfläche aufweist.

Tabelle 9

50	Initiator	Höchste abgebildete Stufe
	0,1 % Verbindung Nr. 10	10
55	0,5 % Verbindung Nr. 10	14
	1,0 % Verbindung Nr. 10	16

Beispiel 10: Herstellung einer Druckplatte

88,6 Teile eines Butadien-Styrol-Copolymerisates (Cariflex® TR 1107, Shell Chemie) werden auf einem Kalandrier bei 140° aufgeschmolzen und bei 100° werden 11 Teile Hexandiol-diacrylat, 0,3 Teile eines phenolischen Antioxidans (Topanol® OC, ICI Comp.), 0,01 Teile Sudanschwarz B und 0,4 Teile der Verbindung Nr. 10 zugemischt und bei dieser Temperatur 10 min homogenisiert.

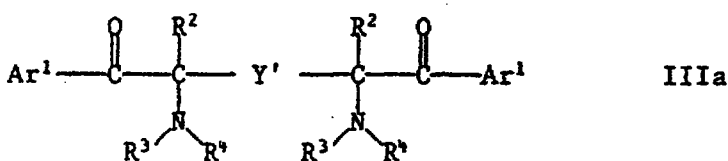
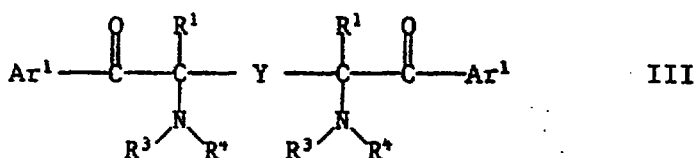
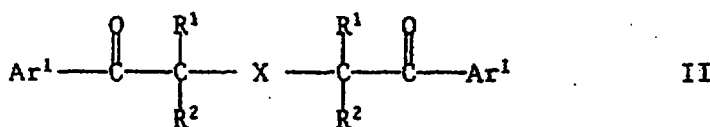
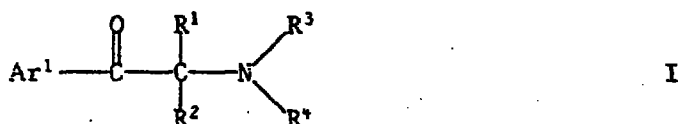
Aus dieser Mischung werden zwischen 2 Polyesterfolien Platten von 2 mm Dicke gepresst. Die Proben werden auf der Rückseite durch die Folie 2 min belichtet in einem BASF-Nyloprint-Belichter (40 W-Lampen). Dann wird die Folie der Vorderseite durch ein Test-Negativ ersetzt und diese Seite 6 Minuten durch das Negativ belichtet.

Die belichtete Probe wird in einem Bürstenbad mit einer Mischung von 4 Teilen Tetrachlorethylen und 1 Teil Butanol entwickelt, wobei die löslichen Teile ausgewaschen werden. Nach einer Trocknung von 60 min bei 80° wird die zweite Folie entfernt und die Druckplatte zur Fixierung nacheinander in eine 0,4%ige wässrige Bromlösung und in eine 1,15%ige Na₂S₂O₃/Na₂CO₃-Lösung getaucht und anschliessend mit Wasser gespült.

Schliesslich wird jede Seite 6 min nachbelichtet. Alle Teile des Test-Negativs sind deutlich abgebildet, die Lochtiefe beträgt 34 µm, die Reliefhöhe 450 µm.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Eine Verbindung der Formel I, II, III oder IIIa

worin Ar¹ einen aromatischen Rest der Formel IV, V, VI oder VII bedeutet,

Beispiel 10: Herstellung einer Druckplatte

88,6 Teile eines Butadien-Styrol-Copolymerisates (Cariflex® TR 1107, Shell Chemie) werden auf einem Kalandrier bei 140° aufgeschmolzen und bei 100° werden 11 Teile Hexandiol-diacrylat, 0,3 Teile eines phenolischen Antioxidans (Topanol® OC, ICI Comp.), 0,01 Teile Sudanschwarz B und 0,4 Teile der Verbindung Nr. 10 zugemischt und bei dieser Temperatur 10 min homogenisiert.

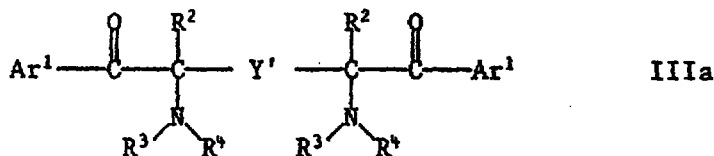
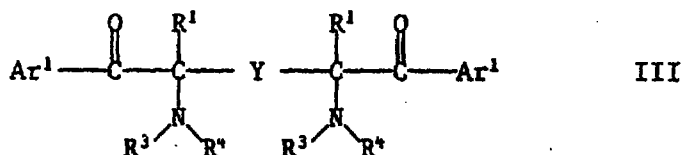
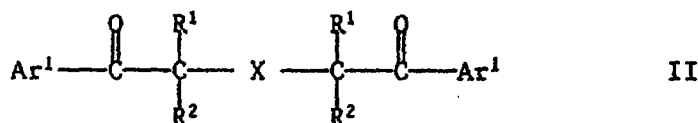
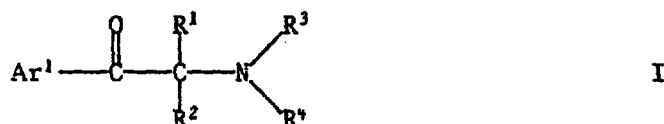
Aus dieser Mischung werden zwischen 2 Polyesterfolien Platten von 2 mm Dicke gepresst. Die Proben werden auf der Rückseite durch die Folie 2 min belichtet in einem BASF-Nyloprint-Belichter (40 W-Lampen). Dann wird die Folie der Vorderseite durch ein Test-Negativ ersetzt und diese Seite 6 Minuten durch das Negativ belichtet.

Die belichtete Probe wird in einem Bürstenbad mit einer Mischung von 4 Teilen Tetrachlorethylen und 1 Teil Butanol entwickelt, wobei die löslichen Teile ausgewaschen werden. Nach einer Trocknung von 60 min bei 80° wird die zweite Folie entfernt und die Druckplatte zur Fixierung nacheinander in eine 0,4%ige wässrige Bromlösung und in eine 1,15%ige Na₂S₂O₃/Na₂CO₃-Lösung getaucht und anschliessend mit Wasser gespült.

Schliesslich wird jede Seite 6 min nachbelichtet. Alle Teile des Test-Negativs sind deutlich abgebildet, die Lochtiefe beträgt 34 µm, die Reliefhöhe 450 µm.

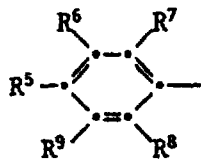
Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

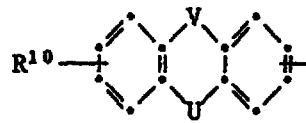
1. Eine Verbindung der Formel I, II, III oder IIIa

worin Ar¹ einen aromatischen Rest der Formel IV, V, VI oder VII bedeutet,

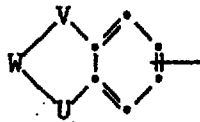




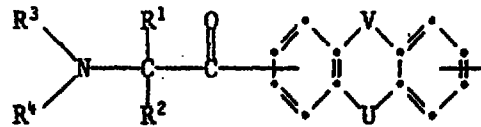
IV,



V



VI



VII

worin
X

einen zweiwertigen Rest der Formel



-N(R¹¹)- oder -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- bedeutet,

C₁-C₆-Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen oder eine direkte Bindung bedeutet,

Xylylen, C₄-C₈-Alkendiyl, C₆-C₁₀-Alkadiendiyl, Dipentendiyl oder Dihydroxylylen bedeutet,

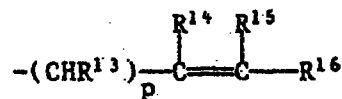
-O-, -S- oder -N(R¹⁷)- bedeutet,

-O-, -S-, -N(R¹⁷)-, -CO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, C₂-C₆-Alkyliden oder eine direkte Bindung bedeutet,

unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₇-Alkylen oder C₂-C₆-Alkyliden bedeutet,

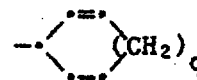
entweder

(a) ein Rest der Formel



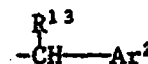
ist,
worin p null oder 1 ist,
oder

(b) ein Rest der Formel



ist, wobei q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet
oder

(c) ein Rest der Formel



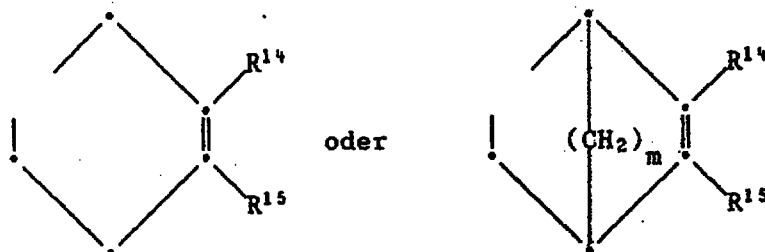
ist, worin Ar² einen unsubstituierten oder durch Halogen, OH, C₁-



C₁₂-Alkyl oder durch OH, Halogen, -N(R¹¹)₂, -C₁-C₁₂-Alkoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ oder -OCO(C₁-C₄)-Alkyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder durch -COO(C₁-C₁₈-Alkyl) oder -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, -(OCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, C₁-C₈-Alkylthio, Phenoxy, -COO(C₁-C₁₈-Alkyl), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, Phenyl oder Benzoyl substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furyl-, Thienyl- oder Pyridylrest bedeutet, worin n 1-20 ist,

oder

(d) zusammen mit R² einen Rest der Formel



bildet, worin m 1 oder 2 ist,

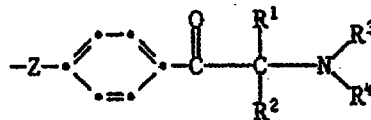
R² eine der für R¹ gegebenen Bedeutungen hat oder C₅-C₆-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, Halogen oder Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet,

R³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet,

R⁴ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -COO-(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₂-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes Phenyl bedeutet oder R⁴ zusammen mit R² C₁-C₇-Alkylen, C₇-C₁₀-Phenylalkylen, o-Xylylen, 2-Butenylen oder C₂-C₃-Oxa- oder Azaalkylen bedeutet, oder

R³ und R⁴ zusammen C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S-, -CO- oder -N(R¹⁷)- unterbrochen sein kann oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sein kann,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl oder eine Gruppe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -SO-R¹⁹, -SO₂-R¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹), -NH-SO₂-R²² oder



bedeuten, worin Z -O-, -S-, -N(R¹¹)-, -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- oder



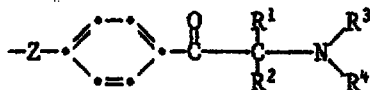
bedeutet, wobei im Falle, dass R¹ Allyl und R² Methyl ist, R⁵ nicht -OCH₃ ist, und im Falle, dass R¹ Benzyl ist und



R² Methyl oder Benzyl ist, R⁵ nicht -OCH₃, -SCH₃ oder -SO-CH₃ ist,

- R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₂-C₈-Alkanoyl bedeutet,
 R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet,
 R¹² unverzweigtes oder verzweigtes C₂-C₁₆-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R¹¹)- unterbrochen sein kann,
 R¹³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
 R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen C₃-C₇-Alkyl sind,
 R¹⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), C₂-C₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,
 R¹⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch -CN, -OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), -COOH oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₁-C₆-Alkyl, -(CH₂CH₂O)_nH mit n = 2-20, C₂-C₈-Alkanoyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder -Si-(C₁-C₈Alkyl)_r(Phenyl)_{3-r} mit r = 1, 2 oder 3 bedeutet,
 R¹⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, durch -SH, -OH, -CN, -COO(C₁-C₄-Alkyl), C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN oder -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet,
 R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, C₂-C₃-Alkanoyl oder Benzoyl bedeuten, oder
 R²⁰ und R²¹ zusammen C₂-C₈-Alkyl bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R¹⁷)- unterbrochen sein kann, oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sein kann, und
 R²² C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, oder ein Säureadditionssalz einer solchen Verbindung.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, worin Ar¹ eine Gruppe der Formel IV, V oder VII ist und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, U, V und W die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.
3. Eine Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel I, worin Ar¹ eine Gruppe der Formel IV ist, R⁵ und R⁶ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -SO-R¹⁹, -SO₂-R¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹), -NH-SO₂-R²² oder



bedeuten, worin Z -O-, -S-, -N(R¹¹)- oder -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- oder

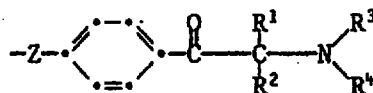


bedeutet,



R^7 und R^8 Wasserstoff oder Halogen und R^9 Wasserstoff, Halogen oder $C_1 - C_{12}$ -Alkyl sind und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{11} , R^{12} , R^{18} , R^{19} , R^{20} und R^{22} die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, wobei im Falle, dass R^1 Allyl ist und R^2 Methyl ist, R^5 nicht $-OCH_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und R^2 Methyl oder Benzyl ist, R^5 nicht $-OCH_3$, $-SCH_3$ oder $-SOCH_3$ ist.

4. Eine Verbindung gemäss Anspruch 3 der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 eine Gruppe $-OR^{18}$, $-SR^{19}$, $-N(R^{20})(R^{21})$ oder



bedeutet, R^6 Wasserstoff, Halogen oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeutet oder eine der für R^5 gegebenen Bedeutungen hat, R^7 und R^8 Wasserstoff oder Halogen und R^9 Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeuten, $Z - O-$, $-S-$ oder $-N(R^{11})-$ bedeutet, R^1 entweder

(a) ein Rest der Formel



ist oder

(b) ein Rest der Formel $-CH(R^{13})-Ar^2$ ist, worin Ar^2 ein unsubstituierter oder durch Halogen, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, $C_1 - C_4$ -Alkoxy, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ oder Benzoyl substituierter Phenylrest ist, wobei n 1-10 ist,

R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder $C_1 - C_8$ -Alkyl ist,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, durch $C_1 - C_4$ -Alkoxy, $-CN$ oder $-COO(C_1 - C_4 - Alkyl)$ substituiertes $C_2 - C_4$ -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl oder Benzyl bedeuten oder R^3 und R^4 zusammen $C_4 - C_6$ -Alkylen bedeuten, welches durch $-O-$ oder $-N(R^{17})-$ unterbrochen sein kann, R^{11} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, Allyl, Benzyl oder $C_2 - C_4$ -Alkanoyl bedeutet, R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

R^{17} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, Benzyl, 2-Hydroxyethyl oder Acetyl bedeutet,

R^{18} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Allyloxyethyl, Allyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder $-Si(CH_3)_3$ bedeutet,

R^{19} Wasserstoff, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, Phenyl, p-Tolyl oder Benzyl bedeutet,

R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, $C_2 - C_6$ -Alkoxy-alkyl, Acetyl, Allyl oder Benzyl bedeuten oder R^{20} und R^{21} zusammen $C_4 - C_6$ -Alkylen bedeuten, das durch $-O-$ oder $-N(R^{17})-$ unterbrochen sein kann,

wobei im Falle, dass R^1 Allyl ist, R^5 nicht $-OCH_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und R^2 Methyl oder Benzyl ist, R^5 nicht $-OCH_3$ oder $-SCH_3$ ist.

5. Eine Verbindung gemäss Anspruch 4, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 eine Gruppe $-OR^{18}$, $-SR^{19}$ $-N(R^{20})(R^{21})$ bedeutet, R^5 Wasserstoff, Chlor oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeutet oder eine der für R^5 gegebenen Bedeutungen hat, R^7 und R^8 Wasserstoff oder Chlor und R^9 Wasserstoff oder $C_1 - C_4$ -Alkyl bedeuten, R^1 entweder (a) ein Rest der Formel $-CH_2 - C(R^{14}) = CH(R^{15})$ ist oder (b) ein Rest der Formel $-CH_2 - Ar^2$ ist, worin Ar^2 ein unsubstituierter oder durch Halogen, $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, $C_1 - C_4$ -Alkoxy, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ oder Benzoyl substituierter Phenylrest ist, wobei n 1-10 ist, R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder $C_1 - C_8$ -Alkyl ist, R^3 und R^4 unabhängig voneinander $C_1 - C_6$ -Alkyl, 2-Methoxyethyl, Allyl oder Benzyl sind oder R^3 und R^4 zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten, R^{14} und R^{15} Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R^{18} $C_1 - C_4$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl oder Phenyl bedeutet, R^{19} $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, Phenyl oder p-Tolyl bedeutet, R^{20} und R^{21} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl, 2-Methoxyethyl, Acetyl oder Allyl bedeuten oder



R^{20} und R^{21} zusammen $C_4 - C_5$ -Alkylen bedeuten, das durch $-O-$ oder $-N(CH_3)-$ unterbrochen sein kann,

wobei im Falle, dass R^1 Allyl ist, R^5 nicht $-OCH_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und R^2 Methyl oder Benzyl ist, R^5 nicht $-OCH_3$ oder $-SCH_3$ ist.

6. Eine Verbindung gemäss Anspruch 5, worin R^5 eine Gruppe $-SR^{19}$ ist, R^7 und R^8 Wasserstoff sind, R^1 ein Rest der Formel



und alle anderen Substituenten die in Anspruch 5 gegebenen Bedeutungen haben.

7. Eine Verbindung gemäss Anspruch 6, worin R^5 und R^9 Wasserstoff sind und alle anderen Substituenten die in Anspruch 6 gegebenen Bedeutung haben.

8. Eine Verbindung gemäss Anspruch 6, worin R^1 Allyl ist und alle anderen Substituenten die in Anspruch 6 gegebene Bedeutung haben.

9. Eine Verbindung gemäss Anspruch 5, worin R^5 eine Gruppe $-N(R^{20})(R^{21})$ ist, R^7 und R^8 Wasserstoff sind und alle anderen Substituenten die in Anspruch 5 gegebenen Bedeutungen haben.

10. Eine Verbindung gemäss Anspruch 9, worin R^5 und R^9 Wasserstoff sind und alle anderen Substituenten die in Anspruch 9 gegebene Bedeutung haben.

11. Eine Verbindung gemäss Anspruch 9, worin R^1 Allyl oder Benzyl ist und alle anderen Substituenten die in Anspruch 9 gegebene Bedeutung haben.

12. Eine Verbindung gemäss Anspruch 3 der Formel I, worin Ar^1 eine Gruppe der Formel IV ist, in der R^5 Wasserstoff, Halogen oder $C_1 - C_{12}$ -Alkyl ist und R^6 , R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff sind, R^1 Allyl oder Benzyl bedeutet, R^2 $C_1 - C_6$ -Alkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet, R^3 und R^4 unabhängig voneinander $C_1 - C_{12}$ -Alkyl, durch $C_1 - C_4$ -Alkyl, $-CN$ oder $-COO(C_1 - C_4 - \text{Alkyl})$ substituiertes $C_2 - C_4$ -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl oder Benzyl bedeuten oder R^3 und R^4 zusammen $C_4 - C_6$ -Alkylen bedeuten, das durch $-O-$ oder $-N(R^{17})-$ unterbrochen sein kann, und R^{17} Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl oder 2-Hydroxyethyl bedeutet.

13. Verwendung einer Verbindung des Anspruches 1 als Photoinitiator für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

14. Verwendung gemäss Anspruch 13 einer Verbindung des Anspruches 4 als Photoinitiator für die Photohärtung von pigmentierten Systemen wie Druckfarben oder Weisslacke.

15. Verwendung gemäss Anspruch 14 einer Verbindung des Anspruches 12 für die Photohärtung von unpigmentierten Systemen.

16. Verwendung gemäss Anspruch 13 einer Verbindung des Anspruches 1 als Photoinitiator für die Herstellung von Photoresists oder Druckplatten.

17. Verwendung gemäss Anspruch 13 einer Verbindung des Anspruches 1 als Photoinitiator für Aussenanstriche, die im Tageslicht oberflächlich nachhärten.

18. Photohärtbare Zusammensetzung, enthaltend

- A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
B) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung des Anspruches 1.

19. Photohärtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, enthaltend

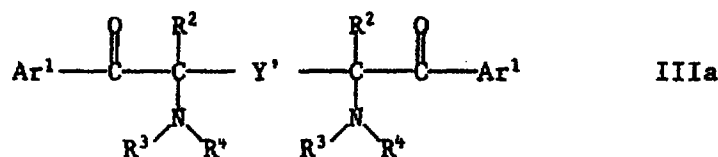
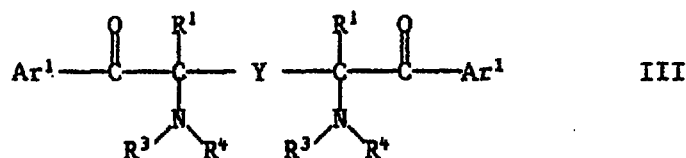
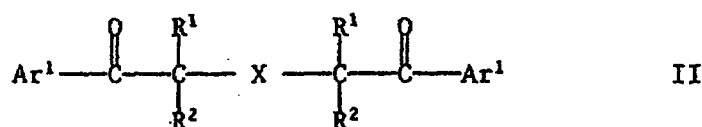
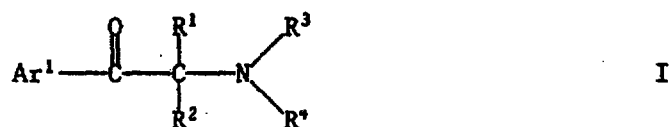


- A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
 B) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung des Anspruches 4 und
 C) ein weisses oder farbiges Pigment.

20. Photohärtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 19, enthaltend
 A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
 B) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung des Anspruches 4,
 C) ein weisses oder farbiges Pigment und
 D) als Photosensibilisator eine aromatische Carbonylverbindung aus der Klasse der Benzophenone, Thioxanthone, Anthrachinone, 3-Acylcumarine und 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.
21. Photohärtbares Gemisch gemäss Anspruch 18, enthaltend
 A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 B) als Photoinitiator ein Gemisch von
 B₁) mindestens einer Verbindung des Anspruches 1 und
 B₂) einem Aryl-titanocen-Derivat, das im Arylrest durch Fluor oder CF₃ substituiert ist.

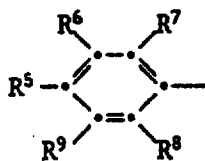
Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat: ES

1. Photohärtbare Zusammensetzung, enthaltend
 A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 B) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III oder IIIa



worin Ar¹ einen aromatischen Rest der Formel IV, V, VI oder VII bedeutet,

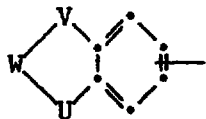




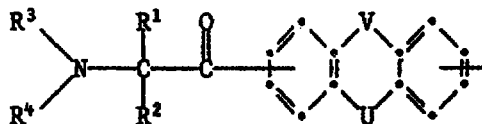
IV,



V



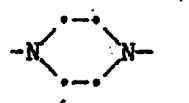
VI



VII

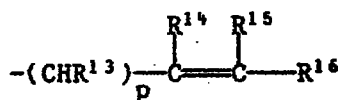
worin
X

einen zweiwertigen Rest der Formel

-N(R¹¹)- oder -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- bedeutet,C₁-C₆-Alkylen, Xylylen, Cyclohexylen oder eine direkte Bindung bedeutet,Xylylen, C₄-C₈-Alkendiyl, C₆-C₁₀-Alkadiendiyl, Dipentendiyl oder Dihydroxylylen bedeutet,-O-, -S- oder -N(R¹⁷)- bedeutet,

-O-, -S-, -N(R¹⁷)-, -CO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, C₂-C₆-Alkyliden oder eine direkte Bindung bedeutet,
unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₇-Alkylen oder C₂-C₆-Alkyliden bedeutet,
entweder

(a) ein Rest der Formel

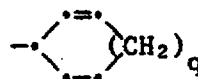


ist,

worin p null oder 1 ist,

oder

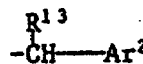
(b) ein Rest der Formel



ist, wobei q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet

oder

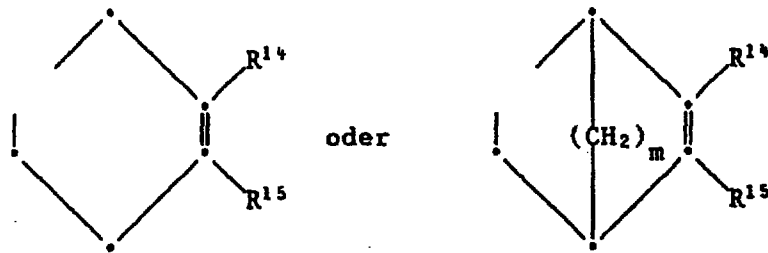
(c) ein Rest der Formel



ist, worin Ar² einen unsubstituierten oder durch Halogen, OH, C₁-C₁₂-Alkyl oder durch OH, Halogen, -N(R¹¹)₂, -C₁-C₁₂-Alkoxy,

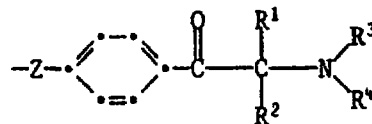


$-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_{18} - \text{Alkyl})$, $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ oder $-\text{OCO}(\text{C}_1 - \text{C}_4) - \text{Alkyl}$ substituiertes $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkyl}$, $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkoxy}$ oder durch $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_{18} - \text{Alkyl})$ oder $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ substituiertes $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, $\text{C}_1 - \text{C}_8 - \text{Alkylthio}$, Phenoxy, $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_{18} - \text{Alkyl})$, $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, Phenyl oder Benzoyl substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furyl-, Thienyl- oder Pyridylrest bedeutet, worin n 1–20 ist, oder
 (d) zusammen mit R^2 einen Rest der Formel



bildet, worin m 1 oder 2 ist,

- R^2 eine der für R^1 gegebenen Bedeutungen hat oder $\text{C}_5 - \text{C}_6 - \text{Cycloalkyl}$, unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$, Phenoxy, Halogen oder Phenyl substituiertes $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkyl}$ oder unsubstituiertes oder durch Halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkyl}$ oder $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$ substituiertes Phenyl bedeutet,
 R^3 Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkyl}$, durch Hydroxy, $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$, $-\text{CN}$ oder $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkyl})$ substituiertes $\text{C}_2 - \text{C}_4 - \text{Alkyl}$, $\text{C}_3 - \text{C}_5 - \text{Alkenyl}$, $\text{C}_5 - \text{C}_{12} - \text{Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_7 - \text{C}_9 - \text{Phenylalkyl}$ bedeutet,
 R^4 $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkyl}$, durch Hydroxy, $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$, $-\text{CN}$ oder $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkyl})$ substituiertes $\text{C}_2 - \text{C}_4 - \text{Alkyl}$, $\text{C}_3 - \text{C}_5 - \text{Alkenyl}$, $\text{C}_5 - \text{C}_{12} - \text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_7 - \text{C}_9 - \text{Phenylalkyl}$, Phenyl oder durch Halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkyl}$, $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$ oder $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkyl})$ substituiertes Phenyl bedeutet oder R^4 zusammen mit R^2 $\text{C}_1 - \text{C}_7 - \text{Alkylen}$, $\text{C}_7 - \text{C}_{10} - \text{Phenylalkylen}$, o -Xylylen, 2-Butenylen oder $\text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{Oxa-}$ oder Azaalkylen bedeutet, oder
 R^3 und R^4 zusammen $\text{C}_3 - \text{C}_7 - \text{Alkylen}$ bedeuten, das durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{N}(\text{R}^{17})-$ unterbrochen sein kann, oder durch Hydroxy, $\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkoxy}$ oder $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_4 - \text{Alkyl})$ substituiert sein kann,
 $\text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12} - \text{Alkyl}$, $\text{C}_5 - \text{C}_6 - \text{Cycloalkyl}$, Phenyl, Benzyl, Benzoyl oder eine Gruppe $-\text{OR}^{18}$, $-\text{SR}^{19}$, $-\text{SO}-\text{R}^{19}$, $-\text{SO}_2-\text{R}^{19}$, $-\text{N}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})$, $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^{22}$ oder



bedeuten, worin Z $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{11})-$, $-\text{N}(\text{R}^{11})-\text{R}^{12}-\text{N}(\text{R}^{11})-$ oder



bedeutet, wobei im Falle, dass R^1 Allyl und R^2 Methyl ist, R^5 nicht $-\text{OCH}_3$ ist, und im Falle, dass R^1 Benzyl ist und



R² Methyl oder Benzyl ist, R⁵ nicht -OCH₃, -SCH₃ oder -SO-CH₃ ist,

- R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen oder C₂-C₈-Alkanoyl bedeutet,
 R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl bedeutet,
 R¹² unverzweigtes oder verzweigtes C₂-C₁₆-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O-, -S- oder -N(R¹¹)- unterbrochen sein kann,
 R¹³ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
 R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten oder R¹⁴ und R¹⁵ zusammen C₃-C₇-Alkyl sind,
 R¹⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, C₃-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), C₂-C₈-Alkanoyl oder Benzoyl bedeutet,
 R¹⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch -CN, -OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl), -COOH oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₁-C₆-Alkyl, -(CH₂CH₂O)_nH mit n = 2-20, C₂-C₈-Alkanoyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, Hydroxycyclohexyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder -Si(C₁-C₈-Alkyl)_r(Phenyl)_{3-r} mit r = 1, 2 oder 3 bedeutet,
 R¹⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl, durch -SH, -OH, -CN, -COO(C₁-C₄-Alkyl), C₁-C₄-Alkoxy, -OCH₂CH₂CN oder -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiertes C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet,
 R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Phenyl, durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, C₂-C₃-Alkanoyl oder Benzoyl bedeuten, oder
 R²⁰ und R²¹ zusammen C₂-C₈-Alkyl bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R¹⁷)- unterbrochen sein kann, oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder -COO(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sein kann, und
 R²² C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, oder ein Säureadditionssalz einer solchen Verbindung.

2. Photohärtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend

- A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
 B) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung des Anspruches 1 und
 C) ein weisses oder farbiges Pigment.

3. Photohärtbare Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, enthaltend

- A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung,
 B) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung des Anspruches 1,
 C) ein weisses oder farbiges Pigment und
 D) als Photosensibilisator eine aromatische Carbonylverbindung aus der Klasse der Benzophenone, Thioxanthone, Anthrachinone, 3-Acylcumarine und 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.

4. Photohärtbares Gemisch gemäss Anspruch 1, enthaltend

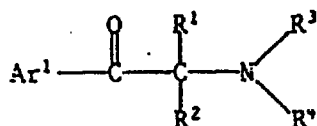
- A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 B) als Photoinitiator ein Gemisch von
 B₁) mindestens einer Verbindung des Anspruches 1 und
 B₂) einem Aryl-titanocen-Derivat, das im Arylrest durch Fluor oder CF₃ substituiert ist.



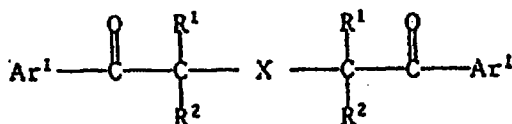
Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

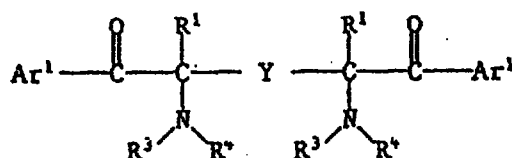
1. A compound of the formula I, II, III or IIIa



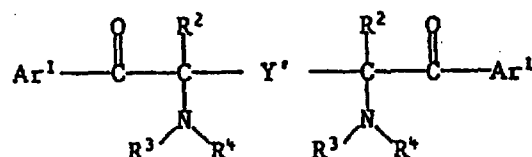
I



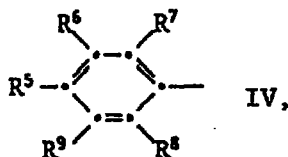
II



III



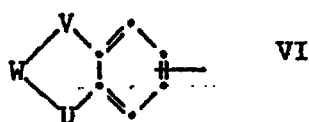
IIIa

in which Ar¹ is an aromatic radical of the formula IV, V, VI or VII,

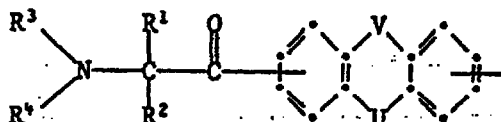
IV,



V

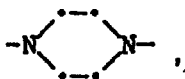


VI



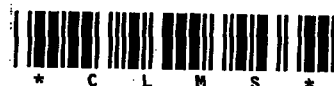
VII

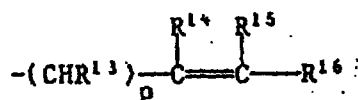
in which X is a divalent radical of the formula

-N(R¹¹)- or -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)-

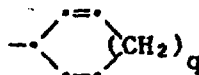
Y is C₁-C₆alkylene, xylylene, cyclohexylene or a direct bond, Y' is xylylene, C₄-C₈alkenediyl, C₆-C₁₀alkadienediyl, dipentenediyl or dihydroxylylene, U is -O-, -S- or -N(R¹⁷)-, V is -O-, -S-, -N(R¹⁷)-, -CO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, C₂H₅alkylidene or a direct bond, W is unbranched or branched C₁-C₇alkylene or C₂-C₆alkylidene, R¹ is either

(a) a radical of the formula

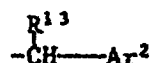




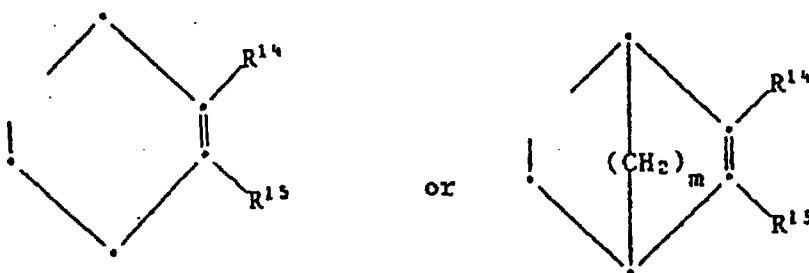
in which p is zero or 1, or (b) a radical of the formula



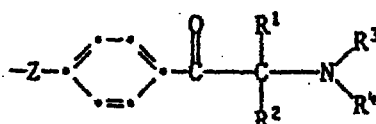
in which q is 0, 1, 2 or 3, or (c) a radical of the formula



in which Ar^2 is a phenyl, naphthyl, furyl, thienyl or pyridyl radical which is unsubstituted or substituted by halogen, OH, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 alkyl which is substituted by OH, halogen, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, $-\text{C}_1$ - C_{12} alkoxy, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{alkyl})$, $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ or $-\text{OCO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{alkyl})$, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_4 alkoxy which is substituted by $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{alkyl})$ or $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, C_1 - C_8 alkylthio, phenoxy, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{alkyl})$, $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, phenyl or benzoyl, in which n is 1-20, or (d) together with R^2 forms a radical of the formula



in which m is 1 or 2, R^2 has one of the meanings given for R^1 or is C_5 - C_6 cycloalkyl, C_1 - C_{12} alkyl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkoxy, phenoxy, halogen or phenyl, or phenyl which is unsubstituted or substituted by halogen, C_1 - C_{12} alkyl or C_1 - C_4 alkoxy, R^3 is hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_4 alkyl which is substituted by hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, $-\text{CN}$ or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{alkyl})$, C_3 - C_5 alkenyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl or C_7 - C_9 phenylalkyl, R^4 is C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_4 alkyl which is substituted by hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, $-\text{CN}$ or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{alkyl})$, C_3 - C_5 alkenyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_7 - C_9 phenylalkyl, phenyl or phenyl which is substituted by halogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 alkoxy or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{alkyl})$ or R^4 together with R^2 is C_1 - C_7 alkylene, C_7 - C_{10} phenylalkylene, o-xylylene, 2-butenylene or C_2 - C_3 oxa- or -azaalkylene, or R^3 and R^4 together are C_3 - C_7 alkylene, which can be interrupted by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ or $-\text{N}(\text{R}^{17})-$ or can be substituted by hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4\text{alkyl})$, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , and R^9 independently of one another are hydrogen, halogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_6 cycloalkyl, phenyl, benzyl, benzoyl or a group $-\text{OR}^{18}$, $-\text{SR}^{19}$, $-\text{SO}-\text{R}^{19}$, $-\text{SO}_2-\text{R}^{19}$, $-\text{N}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})$, $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^{22}$ or



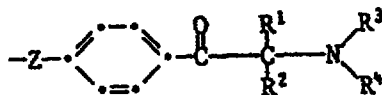
in which Z is $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{11})$, $-\text{N}(\text{R}^{11})-\text{R}^{12}-\text{N}(\text{R}^{11})-$ or





in which, in the case where R^1 is allyl and R^2 is methyl, R^5 is not $-OCH_3$, and in the case where R^1 is benzyl and R^2 is methyl or benzyl, R^5 is not $-OCH_3$, $-SCH_3$ or $-SO-CH_3$, R^{10} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, halogen or C_2-C_8 alkanoyl, R^{11} is hydrogen, C_1-C_8 alkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_7-C_9 phenylalkyl, C_1-C_4 hydroxyalkyl or phenyl; R^{12} is unbranched or branched C_2-C_{16} alkylene, which can be interrupted by one or more $-O-$, $-S-$ or $-N(R^{11})-$, R^{13} is hydrogen, C_1-C_8 alkyl or phenyl, R^{14} , R^{15} and R^{16} independently of one another are hydrogen or C_1-C_4 alkyl, or R^{14} and R^{15} together are C_3-C_7 alkylene, R^{17} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, which can be interrupted by one or more $-O-$, C_3-C_5 alkenyl, C_7-C_9 phenylalkyl, C_1-C_4 hydroxyalkyl, $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2CH_2COO(C_1-C_4$ alkyl), C_2-C_8 alkanoyl or benzoyl, R^{18} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_6 alkyl which is substituted by $-CN$, $-OH$, C_1-C_4 alkoxy, C_3-C_6 alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4$ alkyl), $-COOH$ or $-COO-(C_1-C_4$ alkyl), $-(CH_2CH_2O)_nH$ where $n = 2-20$, C_2-C_8 alkanoyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl, hydroxycyclohexyl, phenyl, phenyl which is substituted by halogen, C_1-C_{12} alkyl or C_1-C_4 alkoxy, C_7-C_9 phenylalkyl or $-Si(C_1-C_8$ alkyl), (phenyl) $_3$, where $r = 1, 2$ or 3 , R^{19} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl, C_1-C_6 alkyl which is substituted by $-SH$, $-OH$, $-CN$, $-COO(C_1-C_4$ alkyl), C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$ or $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4$ alkyl), phenyl, phenyl which is substituted by halogen, C_1-C_{12} alkyl or C_1-C_4 alkoxy or C_7-C_9 phenylalkyl, R^{20} and R^{21} independently of one another are hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_4 hydroxyalkyl, C_2-C_{10} alkoxyalkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_7-C_9 phenylalkyl, phenyl, phenyl which is substituted by halogen, C_1-C_{12} alkyl or C_1-C_4 alkoxy, C_2-C_3 alkanoyl or benzoyl, or R^{20} and R^{21} together are C_2-C_8 alkylene, which can be interrupted by $-O-$, $-S-$ or $-N(R^{17})-$, or can be substituted by hydroxyl, C_1-C_4 alkoxy or $-COO(C_1-C_4$ alkyl) and R^{22} is C_1-C_{18} alkyl, phenyl which is unsubstituted or substituted by halogen, C_1-C_{12} alkyl or C_1-C_8 alkoxy or naphthyl, or an acid addition salt of such a compound.

2. A compound according to claim 1 of the formula I, in which Ar^1 is a group of the formula IV, V or VII and R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , U , V and W are as defined in claim 1.
3. A compound according to claim 2 of the formula I, in which Ar^1 is a group of the formula IV, R^5 and R^6 are hydrogen, halogen, C_1-C_{12} alkyl or a group $-OR^{18}$, $-SR^{19}$, $-SO-R^{19}$, $-SO_2-R^{19}$, $-N(R^{20})-(R^{21})$, $-NH-SO_2-R^{22}$ or



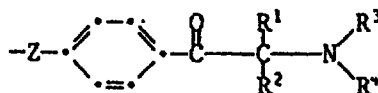
in which Z is $-O-$, $-S-$, $-N(R^{11})-$ or $-N(R^{11})-R^{12}-N(R^{11})-$ or



R^7 and R^8 are hydrogen or halogen, R^9 is hydrogen, halogen or C_1-C_{12} alkyl and R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{11} , R^{12} , R^{18} , R^{19} , R^{20} and R^{22} are as defined in claim 1, and in the case where R^1 is allyl and R^2 is methyl, R^5 is not $-OCH_3$, and in the case where R^1 is benzyl and R^2 is methyl or benzyl, R^5 is not $-OCH_3$, $-SCH_3$ or $-SOCH_3$.

4. A compound according to claim 3 of the formula I, in which Ar^1 is a group of the formula IV, in which R^5 is a group $-OR^{18}$, $-SR^{19}$, $-N(R^{20})(R^{21})$ or





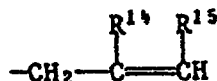
R^5 is hydrogen, halogen or $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl or has one of the meanings given for R^5 , R^7 and R^8 are hydrogen or halogen, R^9 is hydrogen or $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, Z is $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ or $-\text{N}(\text{R}^{11})-$, R^1 is either (a) a radical of the formula



or (b) a radical of the formula $-\text{CH}(\text{R}^{13})-\text{Ar}^2$, in which Ar^2 is a phenyl radical which is unsubstituted or substituted by halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkoxy, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ or benzoyl, n being 1 - 10, R^2 has one of the meanings given for R^1 or is $\text{C}_1 - \text{C}_8$ alkyl, R^3 and R^4 independently of one another are $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_2 - \text{C}_4$ alkyl which is substituted by $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkoxy, $-\text{CN}$ or $-\text{COO}(\text{C}_1 - \text{C}_4 \text{ alkyl})$, allyl, cyclohexyl or benzyl, or R^3 and R^4 together are $\text{C}_4 - \text{C}_6$ alkylene, which can be interrupted by $-\text{O}-$ or $-\text{N}(\text{R}^{17})-$, R^{11} is hydrogen, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, allyl, benzyl or $\text{C}_2 - \text{C}_4$ alkanoyl, R^{13} , R^{14} , R^{15} and R^{16} independently of one another are hydrogen or methyl, R^{17} is hydrogen, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, benzyl, 2-hydroxyethyl or acetyl, R^{18} is hydrogen, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, 2-allyloxyethyl, allyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl or $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, R^{19} is hydrogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, phenyl, p -tolyl or benzyl, and R^{20} and R^{21} independently of one another are hydrogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_2 - \text{C}_6$ alkoxyalkyl, acetyl, allyl or benzyl, or R^{20} and R^{21} together are $\text{C}_4 - \text{C}_6$ alkylene, which can be interrupted by $-\text{O}-$ or $-\text{N}(\text{R}^{17})-$, and, in the case where R^1 is allyl, R^5 is not $-\text{OCH}_3$, and in the case where R^1 is benzyl and R^2 is methyl or benzyl, R^5 is not $-\text{OCH}_3$ or $-\text{SCH}_3$.

5. A compound according to claim 4, in which Ar^1 is a group of the formula IV in which R^5 is a group $-\text{OR}^{18}$, $-\text{SR}^{19}$ or $-\text{N}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})$, R^6 is hydrogen, chlorine or $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl or has one of the meanings given for R^5 , R^7 and R^8 are hydrogen or chlorine, R^9 is hydrogen or $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, R^1 is either (a) a radical of the formula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^{14})=\text{CH}(\text{R}^{15})$ or (b) a radical of the formula $-\text{CH}_2-\text{Ar}^2$, in which Ar^2 is a phenyl radical which is unsubstituted or substituted by halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkoxy, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ or benzoyl, n being 1 - 10, R^2 has one of the meanings given for R^1 or is $\text{C}_1 - \text{C}_8$ alkyl, R^3 and R^4 independently of one another are $\text{C}_1 - \text{C}_6$ alkyl, 2-methoxyethyl, allyl or benzyl, or R^3 and R^4 together are tetramethylene, pentamethylene or 3-oxapentamethylene, R^{14} and R^{15} are hydrogen or methyl, R^{18} is $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl or phenyl, R^{19} is $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, phenyl or p -tolyl and R^{20} and R^{21} are hydrogen, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, 2-methoxyethyl, acetyl or allyl, or R^{20} and R^{21} together are $\text{C}_4 - \text{C}_6$ alkylene, which can be interrupted by $-\text{O}-$ or $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, and in the case where R^1 is allyl, R^5 is not $-\text{OCH}_3$, and in the case where R^1 is benzyl and R^2 is methyl or benzyl, R^5 is not $-\text{OCH}_3$ or $-\text{SCH}_3$.

6. A compound according to claim 5, in which R^5 is a group $-\text{SR}^{19}$, R^7 and R^8 are hydrogen, R^1 is a radical of the formula



and all the other substituents are as defined in claim 5.

7. A compound according to claim 6, in which R^6 and R^9 are hydrogen and all the other substituents are as defined in claim 6.

8. A compound according to claim 6, in which R^1 is allyl and all the other substituents are as defined in claim 6.

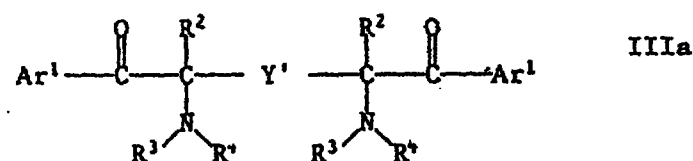
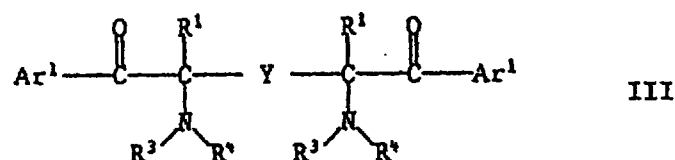
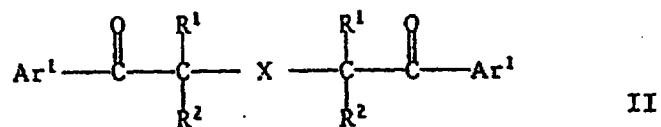
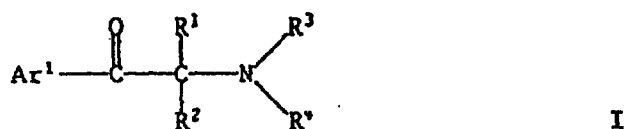


9. A compound according to claim 5, in which R^5 is a group $-N(R^{20})(R^{21})$, R^7 and R^8 are hydrogen and all the other substituents are as defined in claim 5.
10. A compound according to claim 9, in which R^6 and R^9 are hydrogen and all the other substituents are as defined in claim 9.
11. A compound according to claim 9, in which R^1 is allyl or benzyl and all the other substituents are as defined in claim 9.
12. A compound according to claim 3 of the formula I, in which Ar^1 is a group of the formula IV in which R^5 is hydrogen, halogen or $C_1 - C_{12}$ alkyl, R^6 , R^7 , R^8 and R^9 are hydrogen, R^1 is allyl or benzyl, R^2 is $C_1 - C_6$ alkyl, allyl or benzyl, R^3 and R^4 independently of one another are $C_1 - C_{12}$ alkyl, $C_2 - C_4$ alkyl which is substituted by $C_1 - C_4$ alkoxy, $-CN$ or $-COO(C_1 - C_4$ alkyl), allyl, cyclohexyl or benzyl, or R^3 and R^4 together are $C_4 - C_6$ alkylene, which can be interrupted by $-O-$ or $-N(R^{17})-$, and R^{17} is hydrogen, $C_1 - C_4$ alkyl or 2-hydroxyethyl.
13. Use of a compound of claim 1 as a photoinitiator for the photopolymerization of ethylenically unsaturated compounds.
14. Use according to claim 13 of a compound of claim 4 as a photoinitiator for photocuring pigmented systems such as printing inks or white lacquers.
15. Use according to claim 14 of a compound of claim 12 for photocuring unpigmented systems.
16. Use according to claim 13 of a compound of claim 1 as a photoinitiator for the production of photoresists or printing plates.
17. Use according to claim 13 of a compound of claim 1 as a photoinitiator for external paint films which subsequently harden on their surface in daylight.
18. A photocurable composition containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound and B) at least one compound of claim 1 as a photoinitiator.
19. A photocurable composition according to claim 18, containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound, B) at least one compound of claim 4 as a photoinitiator and C) a white or coloured pigment.
20. A photocurable composition according to claim 19, containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound, B) at least one compound of claim 4 as a photoinitiator, C) a white or coloured pigment and D) an aromatic carbonyl compound from the benzophenone, thioxanthone, anthraquinone, 3-acylcoumarin or 3-(arylmethylene)-thiazoline class as a photosensitizer.
21. A photocurable mixture according to claim 18, containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound and B) a mixture of B₁) at least one compound of claim 1 and B₂) an aryltitanocene derivative which is substituted by fluorine or CF_3 in the aryl radical, as a photoinitiator.

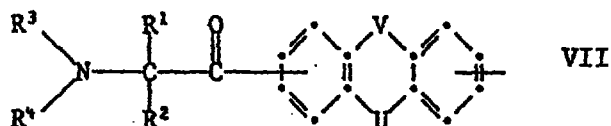
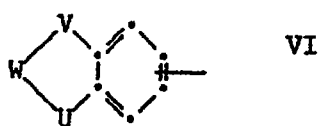
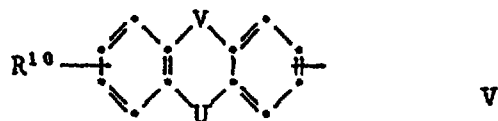
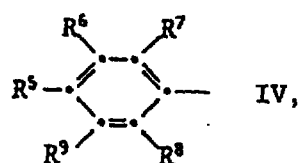
Claims for the following Contracting State : ES

1. A photocurable composition containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound and B) as a photoinitiator at least one compound of the formula I, II, III or IIIa

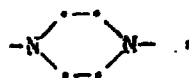




in which Ar¹ is an aromatic radical of the formula IV, V, VI or VII,

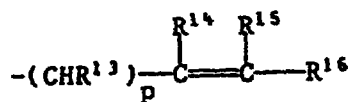


in which X is a divalent radical of the formula



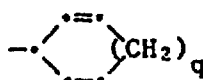
–N(R¹¹)– or –N(R¹¹)–R¹²–N(R¹¹)–Y is C₁–C₆ alkylene, xylylene, cyclohexylene or a direct bond, Y' is xylylene, C₄–C₈ alkenediyl, C₆–C₁₀ alkadienediyl, dipentenediyl or dihydroxylylene, U is –O–, –S– or –N(R¹⁷)–, V is –O–, –S–, –N(R¹⁷)–, –CO–, –CH₂–, –CH₂CH₂–, C₂–C₆ alkylidene or a direct bond, W is unbranched or branched C₁–C₇ alkylene or C₂–C₆ alkylidene, R¹ is either

(a) a radical of the formula

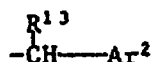


in which p is zero or 1, or (b) a radical of the formula

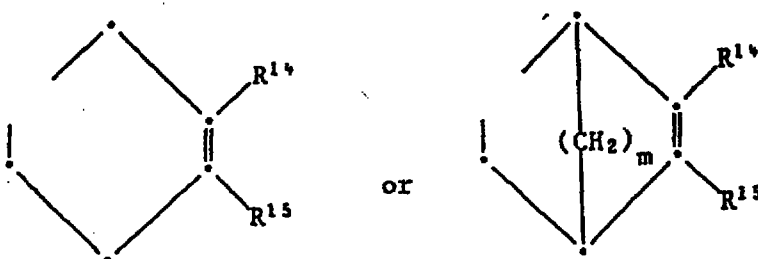




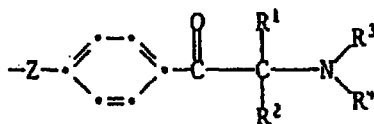
in which q is 0, 1, 2 or 3, or (c) a radical of the formula



in which Ar^2 is a phenyl, naphthyl, furyl, thienyl or pyridyl radical which is unsubstituted or substituted by halogen, OH, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_4 alkyl which is substituted by OH, halogen, $-\text{N}(\text{R}^{11})_2$, $-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ alkoxy, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{18}$ alkyl), $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ or $-\text{OCO}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, C_1-C_4 alkoxy which is substituted by $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{18}$ alkyl) or $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, C_1-C_8 alkylthio, phenoxy, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{18}$ alkyl), $-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, phenyl or benzoyl, in which n is 1-20, or (d) together with R^2 forms a radical of the formula



in which m is 1 or 2, R^2 has one of the meanings given for R^1 or is C_5-C_6 cycloalkyl, C_1-C_{12} alkyl which is unsubstituted or substituted by C_1-C_4 alkoxy, phenoxy, halogen or phenyl, or phenyl which is unsubstituted or substituted by halogen, C_1-C_{12} alkyl or C_1-C_4 alkoxy, R^3 is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_4 alkyl which is substituted by hydroxyl, C_1-C_4 alkoxy, $-\text{CN}$ or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ alkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl or C_7-C_9 phenylalkyl, R^4 is C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_4 alkyl which is substituted by hydroxyl, C_1-C_4 alkoxy, $-\text{CN}$ or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ alkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_7-C_9 phenylalkyl, phenyl or phenyl which is substituted by halogen, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_4 alkoxy or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ alkyl or R^4 together with R^2 is C_1-C_7 alkylene, C_7-C_{10} phenylalkylene, o -xylylene, 2-butenylene or C_2-C_3 oxa- or -azaalkylene, or R^3 and R^4 together are C_3-C_7 alkylene, which can be interrupted by $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ or $-\text{N}(\text{R}^{17})-$ or can be substituted by hydroxyl, C_1-C_4 alkoxy or $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ alkyl, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , and R^9 independently of one another are hydrogen, halogen, C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_6 cycloalkyl, phenyl, benzyl, benzoyl or a group $-\text{OR}^{18}$, $-\text{SR}^{19}$, $-\text{SO}-\text{R}^{19}$, $-\text{SO}_2-\text{R}^{19}$, $-\text{N}(\text{R}^{20})(\text{R}^{21})$, $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^{22}$ or



in which Z is $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{11})-$, $-\text{N}(\text{R}^{11})-\text{R}^{12}-\text{N}(\text{R}^{11})-$ or



in which, in the case where R^1 is allyl and R^2 is methyl, R^5 is not $-\text{OCH}_3$, and in the case where R^1 is benzyl and R^2 is methyl or benzyl, R^5 is not $-\text{OCH}_3$, $-\text{SCH}_3$ or $-\text{SO}-\text{CH}_3$, R^{10} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, halogen or C_2-C_8 alkanoyl, R^{11} is hydrogen, C_1-C_8 alkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_7-C_9 phenylalkyl,



$C_1 - C_4$ hydroxyalkyl or phenyl, R^{12} is unbranched or branched $C_2 - C_{16}$ alkylene, which can be interrupted by one or more $-O-$, $-S-$ or $-N(R^{11})-$, R^{13} is hydrogen, $C_1 - C_8$ alkyl or phenyl, R^{14} , R^{15} and R^{16} independently of one another are hydrogen or $C_1 - C_4$ alkyl, or R^{14} and R^{15} together are $C_3 - C_7$ alkylene, R^{17} is hydrogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl, which can be interrupted by one or more $-O-$, $C_3 - C_5$ alkenyl, $C_7 - C_9$ phenylalkyl, $C_1 - C_4$ hydroxyalkyl, $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2CH_2COO(C_1 - C_4 \text{ alkyl})$, $C_2 - C_8$ alkanoyl or benzoyl, R^{18} is hydrogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl, $C_1 - C_6$ alkyl which is substituted by $-CN$, $-OH$, $C_1 - C_4$ alkoxy, $C_3 - C_5$ alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1 - C_4 \text{ alkyl})$, $-COOH$ or $-COO-(C_1 - C_4 \text{ alkyl})$, $-(CH_2CH_2O)_nH$ where $n = 2 - 20$, $C_2 - C_8$ alkanoyl, $C_3 - C_{12}$ alkenyl, cyclohexyl, hydroxycyclohexyl, phenyl, phenyl which is substituted by halogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl or $C_1 - C_4$ alkoxy, $C_7 - C_9$ phenylalkyl or $-Si(C_1 - C_8 \text{ alkyl})_r(\text{phenyl})_{3-r}$, where $r = 1, 2$ or 3 , R^{19} is hydrogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl, $C_3 - C_{12}$ alkenyl, cyclohexyl, $C_1 - C_6$ alkyl which is substituted by $-SH$, $-OH$, $-CN$, $-COO(C_1 - C_4 \text{ alkyl})$, $C_1 - C_4$ alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$ or $-OCH_2CH_2COO(C_1 - C_4 \text{ alkyl})$, phenyl, phenyl which is substituted by halogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl or $C_1 - C_4$ alkoxy or $C_7 - C_9$ phenylalkyl, R^{20} and R^{21} independently of one another are hydrogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl, $C_2 - C_4$ hydroxyalkyl, $C_2 - C_{10}$ alkoxyalkyl, $C_3 - C_5$ alkenyl, $C_5 - C_{12}$ cycloalkyl, $C_7 - C_9$ phenylalkyl, phenyl, phenyl which is substituted by halogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl or $C_1 - C_4$ alkoxy, $C_2 - C_8$ alkanoyl or benzoyl, or R^{20} and R^{21} together are $C_2 - C_8$ alkylene, which can be interrupted by $-O-$, $-S-$ or $-N(R^{17})-$, or can be substituted by hydroxyl, $C_1 - C_4$ alkoxy or $-COO(C_1 - C_4 \text{ alkyl})$ and R^{22} is $C_1 - C_{18}$ alkyl, phenyl which is unsubstituted or substituted by halogen, $C_1 - C_{12}$ alkyl or $C_1 - C_8$ alkoxy or naphthyl, or an acid addition salt of such a compound.

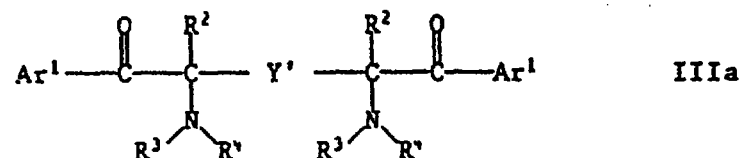
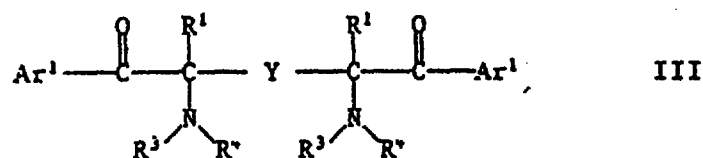
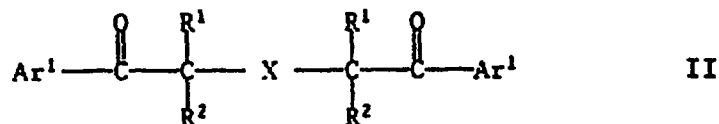
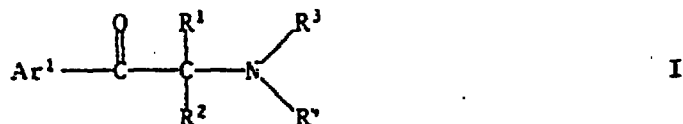
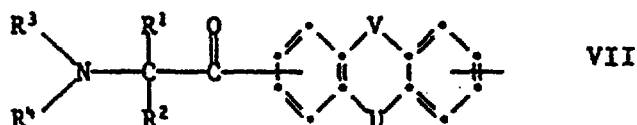
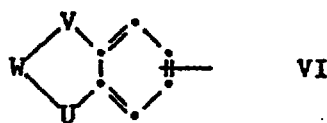
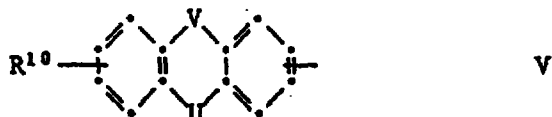
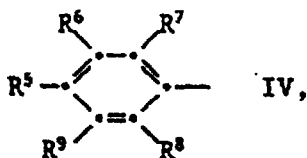
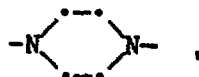
2. A photocurable composition according to claim 1, containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound, B) at least one compound of claim 1 as a photoinitiator and C) a white or coloured pigment.
3. A photocurable composition according to claim 2, containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound, B) at least one compound of claim 1 as a photoinitiator, C) a white or coloured pigment and D) an aromatic carbonyl compound from the benzophenone, thioxanthone, anthraquinone, 3-acylcoumarin or 3-(aroylmethylene)-thiazoline class as a photosensitizer.
4. A photocurable mixture according to claim 1, containing A) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound and B) a mixture of B₁) at least one compound of claim 1 and B₂) an aryltitanocene derivative which is substituted by fluorine or CF_3 in the aryl radical, as a photoinitiator.



Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Composé de formule 1, II, III, ou III a,

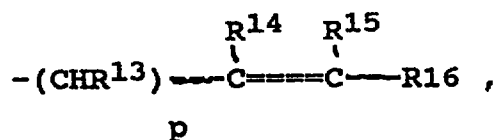
dans lesquelles Ar^1 représente un reste aromatique répondant aux formules IV, V, VI ou VII :dans lesquelles,
X représente un reste divalent de formuleY représente un groupe alkylène en C_1 à C_6 , xylène, cyclohexylène ou une liaison directe,Y' représente un groupe xylène, alcène diyle en C_4 à C_8 , alcadiène diyle en C_6 à C_{10} , dipentène diyle ou dihydroxylène,U représente $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ou $-\text{N}(\text{R}^{17})-$,V représente $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{17})-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-$, CH_2CH_2- , un groupe alkylidène en C_2 à

C_E ou une liaison directe.

W représente un groupe alkylène en C₁ à C₇ ou alkyldène en C₂ à C₆ non ramifiés ou ramifiés,

R¹ représente :

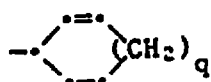
(a) un reste de formule



dans laquelle est nul ou vaut 1,

ou .

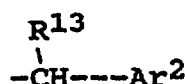
(b) un reste de formule



dans laquelle q vaut 0, 1, 2 ou 3,

ou.

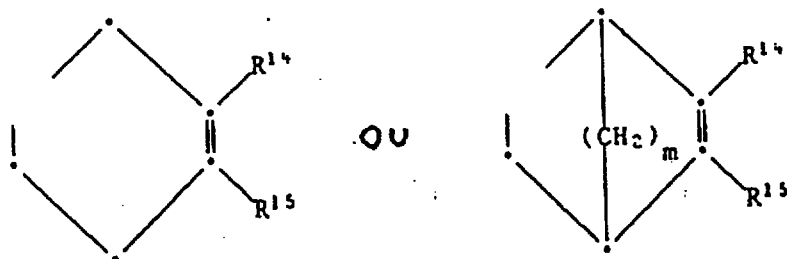
(c) un reste de formule



dans laquelle Ar² représente un reste phényle, naphthyle, furyle, thiényle ou pyridyle non substitué ou substitué par de l'halogène, par un groupe OH, alkyle en C₁ à C₁₂ ou par un groupe alkyle en C₁ à C₄ (substitué par OH, par un halogène, par un groupe -N(R¹¹)₂, -alcoxy en C₁ à C₁₂, -COO(alkyle en C₁ à C₁₈), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ ou -OCO-alkyle (en C₁ à C₄), un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂, un groupe alcoxy en C₁ à C₄ (substitué par un reste -COO (alkyle en C₁ à C₁₈) ou -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₂), un groupe -(OCH₂CH₂)_nOH, - -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, alkylthio en C₁ à C₈, phénoxy, -COO(alkyle en C₁ à C₁₈), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, phényle ou benzyle, l'indice n valant 1 à 20.

On

(d) R^1 forme avec R^2 un reste de formule



l'indice m valant 1 ou 2.

R² possède l'un des sens indiqués pour R¹ ou représente un groupe cycloalkyle en C₅ ou C₆, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (non substitué ou substitué par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, phénoxy, halogéno ou phényle) ou un groupe phényle (non substitué ou substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcoxy en C₁ à C₄).

R³ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₂ à C₄ (substitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄, -CN ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), alcényle en C₃ à C₅, cycloalkyle en C₅ à C₁₂ ou phénylalkyle en C₇ à C₉,

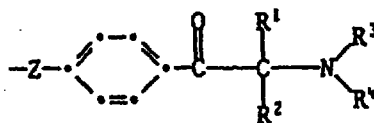


R⁴ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₂ à C₄ (substitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄, -CN ou -COO (alkyle en C₁ à C₄)), alcényle en C₃ à C₅, cycloalkyle en C₅ à C₁₂, phénylalkyle en C₇ à C₉, phényle ou phényle (substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, alcoxy en C₁ à C₄ ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), ou bien R¹ forme avec R² un groupe alkylène en C₁ à C₇, phénylalkylène en C₇ à C₁₀, o-xylylène, 2-butenylène ou un groupe oxa-ou aza-alkylène en C₂ ou C₃,

ou bien

R³ et R⁴ forment ensemble un groupe alkylène en C₃ à C₇, qui peut être interrompu par -O-, -S-, -CO- ou -N(R¹⁷)-, ou qui peut porter comme substituant au moins un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄ ou -COO(alkyle en C₁ à C₄),

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, cycloalkyle en C₅ ou C₆, phényle, benzyle, benzoyle ou un groupe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -SOR¹⁹, -SO₂-R¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹), -NH-SO₂-R²² ou



formule dans laquelle Z représente -O-, -S-, -N(R¹¹)-, -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- ou



et si R¹ représente un groupe allyle et R² représente un groupe méthyle, R³ ne représente pas -OCH₃ et, si R¹ représente un groupe benzyle et R² un groupe méthyle ou benzyle, R³ ne représente pas -CH₃, -SCH₃ ou -SO-CH₃,

R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ un atome d'halogène ou un groupe alcanoyle en C₂ à C₈,

R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₈, alcényle en C₃ à C₅, phénylalkyle en C₇ à C₉, hydroxyalkyle en C₁ à C₄, ou phényle,

R¹² représente un groupe alkylène en C₂ à C₁₆, non ramifié ou ramifié, qui peut être interrompu par un ou plusieurs -O-, -S- ou -N(R¹¹)-,

R¹³ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₈ ou phényle,

R¹⁴, R¹⁵ et R¹⁶ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou bien R¹⁴ et R¹⁵ forment ensemble un groupe alkylène en C₃ à C₇,

R¹⁷ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, qui peut être interrompu par un ou plusieurs -O-, un groupe alcényle en C₃ à C₅, phénylalkyle en C₇ à C₉, hydroxyalkyle en C₁ à C₄, -CH₂CH₂CN, CH₂CH₂COO(alkyle en C₁ à C₄), alcanoyle en C₂ à C₈ ou benzoyle,

R¹⁸ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₁ à C₆ (substitué par -CN, -OH, un groupe alcoxy en C₁ à C₄, alcénoxy en C₃ à C₅, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO (alkyle en C₁ à C₄), -COOH ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), -(CH₂CH₂O)_nH avec n valant 2 à 20, un groupe alcanoyle en C₂ à C₈, alcényle en C₃ à C₁₂, cyclohexyle, hydroxycyclohexyle, phényle, phényle (substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcory en C₁ à C₄), un groupe phénylalkyle en C₇ à C₉, ou un groupe -Si(alkyle en C₁ à C₈)_r (phényle)_{3-r}, avec r valant 1, 2 ou 3,

R¹⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, alcényle en C₃ à C₁₂, cyclohexyle, un groupe alkyle en C₁ à C₆ (substitué par -SH, -OH, -CN, -COO(alkyle en C₁ à C₄), alcoxy en C₁ à C₄, -OCH₂CH₂CN ou -OCH₂CH₂COO(alkyle en C₁ à C₄)), un groupe phényle, un groupe phényle substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcoxy en C₁ à C₄) ou un groupe phénylalkyle en C₇ à C₉,

R²⁰ et R²¹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, hydroxy alkyle en C₂ à C₄, alcoxy alkyle en C₂ à C₁₀, alcényle en C₃ à C₅, cycloalkyle en C₅ à C₁₂, phénylalkyle en C₇ à C₉, phényle, phényle (substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcoxy en C₁ à C₄), alcanoyle en C₂ ou C₃ ou benzoyle, ou bien,

R²⁰ et R²¹ forment ensemble un groupe alkylène en C₂ à C₈, qui peut être interrompu par -O-,



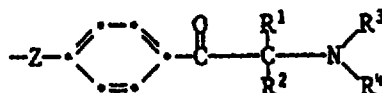
-S-, ou -N(R¹⁷)-, ou qui peut être substitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄, ou -COO(alkyle en C₁ à C₄),

et

R²² représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₈, un groupe phényle ou naphthyle (non substitué ou substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, ou alcoxy en C₁ à C₈) ou un sel d'addition d'un tel composé.

2. Composé selon la revendication 1, de formule I dans laquelle Ar¹ représente un groupe de formule IV, V ou VII, et R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, U, V et W ont les sens indiqués à la revendication 1.

3. Composé selon la revendication 2, de formule I dans laquelle Ar¹ représente un groupe de formule IV, R⁵ et R⁶ représente chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou un groupe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -SO-R¹⁹, SO₂-R¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹), -NH-SO₂-R²² ou

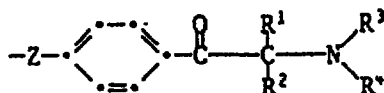


formule dans laquelle Z représente -O-, -S-, -N(R¹¹)- ou -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- ou



R⁷ et R⁸ représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et R⁹ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, et R¹, R², R³, R⁴, R¹¹, R¹², R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ et R²² ont les sens indiqués à la revendication 1, et, si R¹ représente un groupe allyle et R² représente un groupe méthyle, R⁵ ne représente pas un groupe -OCH₃ et, si R¹ représente un groupe benzyle et R² représente un groupe méthyle ou benzyle, R⁵ ne représente pas -OCH₃, -SCH₃ ou -SOCH₃.

4. Composé selon la revendication 3, de formule I, dans laquelle Ar¹ représente un groupe de formule IV, dans laquelle R⁵ représente un groupe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹) ou



R⁶, représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou a l'un des sens indiqués pour R⁵; R⁷ et R⁸ représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et R⁹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄;

Z représente -O-, -S- ou -N(R¹¹)-;

R¹ représente :

(a) un reste de formule :



ou

(b) un reste de formule -CH(R¹³)-Ar² dans laquelle Ar² représente un reste phényle non substitué ou substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par -(OCH₂CH₂)_n-OCH₃ ou par un groupe benzyle, et n vaut 1 à 10;

R² a l'un des sens indiqués pour R¹ ou représente un groupe alkyle en C₁ à C₈,

R³ et R⁴ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ un



groupe alkyle en C₂ à C₄ (substitué par un groupe alcoxy en C₁ à C₄ - CN ou -COO (alkyle en C₁ à C₄)), un groupe allyle, cyclohexyle ou benzyle, ou bien R³ et R⁴ forment ensemble un groupe alkylène en C₄ à C₆, qui peut être interrompu par -O- ou par -N(R¹⁷)-.

R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₂ à C₄, allyle, benzyle ou alcanoyl en C₂ à C₄,

R¹³, R¹⁴, R¹⁵ et R¹⁶ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R¹⁷ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, benzyle, 2-hydroxyéthyle ou acétyl;

R¹⁸ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle, 2-allyle oxyéthyle, allyle, cyclohexyle, phényle, benzyle ou -Si(CH₃)₃;

R¹⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle, phényle, p-tolyle ou benzyle;

R²⁰ et R²¹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, alcoxy - alkyle en C₁₂ à C₆, acétyl, allyle ou benzyle, ou bien R²⁰ et R²¹ forment ensemble un groupe alkylène en C₄ à C₆, lequel peut être interrompu par -O-, ou par -N(R¹⁷)-,

et, si R¹ représente un groupe allyle, R⁵ ne représente pas -OCH₃, et, si R¹ représente un groupe benzyle et R² représente un groupe méthyle ou benzyle, R⁵ ne représente pas un groupe -OCH₃ ou -SCH₃.

5. Composé selon la revendication 4, dans lequel Ar¹ représente un groupe de formule IV, R⁵ représente un groupe -OR¹⁸, -SR¹⁹ - N(R²⁰)(R²¹), R⁶ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou a l'un des sens indiqués pour R⁵; R⁷ et R⁸ représentent chacun un atome d'hydrogène ou de chlore et R⁹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄;

R¹ représente (a) un reste de formule -CH₂-C(R¹⁴)=CHR¹⁵ ou bien (b) un reste de formule -CH₂-Ar², le symbole Ar² représentant un reste phényle non substitué, ou substitué par un atome d'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par -(OCH₂CH₂)-_nOCH₃ ou par un groupe benzoyl, et n vaut 1 à 10;

R² a l'un des sens indiqués pour R¹ ou représente un groupe alkyle en C₁ à C₆,

R³ et R⁴ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁ à C₆, 2-méthoxyéthyle, allyle ou benzyle, ou bien R³ et R⁴ forment ensemble un groupe tétraméthylène, pentaméthylène ou 3-oxapentaméthylène,

R¹⁴ et R¹⁵ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R¹⁸ représente un groupe alkyle en C₁ à C₄, 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou phényle,

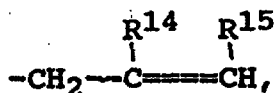
R¹⁹ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle, phényle ou p-tolyle,

R²⁰ et R²¹ représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, 2-méthoxyéthyle, acétyl ou allyle ou bien,

R²⁰ et R²¹ forment ensemble un groupe alkylène en C₄ ou C₆, qui peut être interrompu par -O- ou -N(CH₃)-,

et, si R¹ représente un groupe allyle, R⁵ ne représente pas -OCH₃, et, si R¹ représente un groupe benzyle et si R² représente un groupe méthyle ou benzyle, R⁵ ne représente pas un groupe -OCH₃ ou -SCH₃.

6. Composé selon la revendication 5, dans lequel R⁵ représente un groupe -SR¹⁹, R⁷ et R⁸ représentent chacun un atome d'hydrogène; R¹ représente un reste de formule



et tous les autres substituants ont les sens indiqués à la revendication 5.

7. Composé selon la revendication 6, dans lequel R⁹ et R⁸ représentent chacun un atome d'hydrogène et tous les autres substituants ont le sens indiqué à la revendication 6,



8. Composé selon la revendication 6, dans lequel R¹ représente un groupe allyle et tous les autres substituants ont le sens indiqué à la revendication 6.
- 5 9. Composé selon la revendication 5, dans lequel R⁵ représente un groupe -N(R²⁰)(R²¹); R⁷ et R⁸ représentent chacun un atome d'hydrogène et tous les autres substituants ont les sens indiqués à la revendication 5.
- 10 10. Composé selon la revendication 9, dans lequel R⁶ et R⁹ représentent chacun un atome d'hydrogène et tous les autres substituants ont le sens indiqué à la revendication 9.
11. Composé selon la revendication 9, dans lequel R¹ représente un groupe allyle ou benzyle, et tous les autres substituants ont le sens indiqué à la revendication 9.
- 15 12. Composé selon la revendication 3, de formule I, dans laquelle Ar¹ représente un groupe de formule IV;
R⁵ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ et, R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹ représentent chacun un atome d'hydrogène; R¹ représente un groupe allyle ou benzyle; R² représente un groupe alkyle en C₁ à C₆, allyle ou benzyle; R³ et R⁴ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₂ à C₄ (substitué par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, par -CN ou par -COO (alkyle en C₁ à C₄)), allyle, cyclohexyle ou benzyle; ou bien R³ et R⁴ forment ensemble un groupe alkylène en C₄ à C₆, qui peut être interrompu par -O- ou par N(R¹⁷), et R¹⁷ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou 2-hydroxyéthyle.
- 20 13. Utilisation d'un composé selon la revendication 1, comme photo-amorceur pour la photopolymérisation de composés à insaturation éthylénique.
- 25 14. Utilisation selon la revendication 13 d'un composé selon la revendication 4 comme photo-amorceur pour le photodurcissement de systèmes pigmentés, comme des encres d'impression ou des laques ou peintures blanches.
- 30 15. Utilisation selon la revendication 14 d'un composé selon la revendication 12 pour le photodurcissement de systèmes non pigmentés.
- 35 16. Utilisation selon la revendication 13 d'un composé de la revendication 1 comme photo-amorceur pour la préparation d'une photoréserve ou de plaques d'impression.
17. Utilisation selon la revendication 13 d'un composé de la revendication 1 comme photo-amorceur pour des peintures pour l'extérieur, qui durcissent ensuite en surface sous l'effet de la lumière du jour.
- 40 18. Composition photodurcissable, contenant :
A) au moins un composé photopolymérisable, à insaturation éthylénique et,
B) comme photo-amorceur, au moins un composé selon la revendication 1.
- 45 19. Composition photodurcissable selon la revendication 18, contenant :
A) au moins un composé photopolymérisable, à insaturation éthylénique ,
B) comme photo-amorceur, au moins un composé selon la revendication 4, et
C) un pigment blanc ou coloré.
- 50 20. Composition photodurcissable selon la revendication 19, contenant :
A) au moins un composé photopolymérisable, à insaturation éthylénique
B) comme photo-amorceur, au moins un composé selon la revendication 4,
C) un pigment blanc ou coloré et,
D) comme photosensibilisateur, un composé carbonylé aromatique choisi dans la classe des benzophénones, des thioxanones, des anthraquinones, des 3-acylcoumarines et des 3-(aroylméthylène)-thiazolines.
- 55 21. Mélanges photodurcissables selon la revendication 18, contenant :
A) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique , et



B) comme photo - amorceur, un mélange de :

B1) au moins un composé selon la revendication 1, et

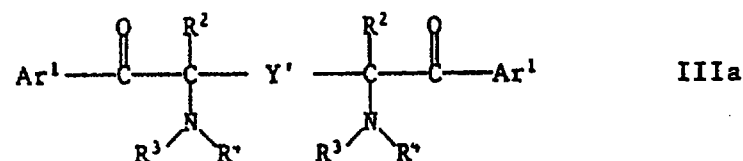
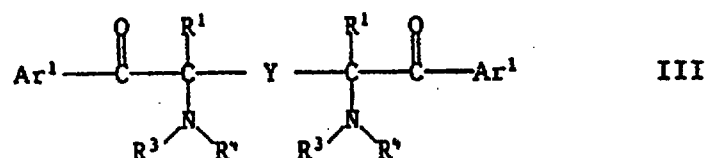
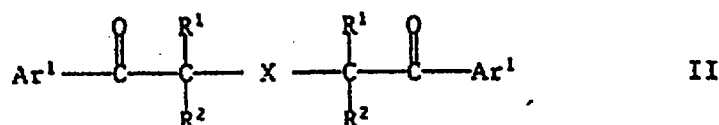
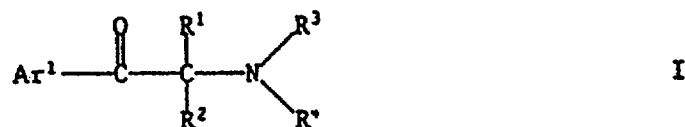
B2) un dérivé d'aryl – titanocène, qui est substitué dans le reste aryle par du fluor ou par CF_3 .

5 Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

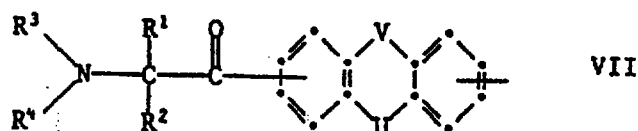
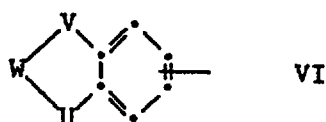
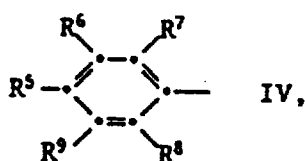
1. Composition photodurcissable contenant :

A) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique, et ,

B) comme photo - amorceur, au moins un composé répondant aux formules I, II, III ou IIIa,

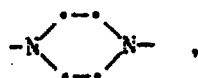


dans lesquelles Ar¹ représente un reste aromatique répondant aux formules IV, V, VI ou VII :



dans lesquelles,

X représente un reste divalent de formule


$$-N(R^{11})- \text{ ou } -N(R^{11})-R^{12}-N(R^{11})-$$


Y représente un groupe alkylène en C₁ à C₆, xylène, cyclohexylène ou une liaison directe,

Y' représente un groupe xylène, alcène diyle en C₄ à C₈, alcadiène diyle en C₆ à C₁₀, dipentènediyle ou dihydroxylène,

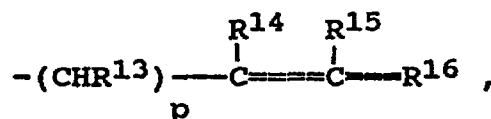
U représente -O-, -S- ou -N(R¹⁷)-,

V représente -O-, -S-, -N(R¹⁷)-, -CO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, un groupe alkyldène en C₂ à C₆ ou une liaison directe,

W représente un groupe alkylène en C₁ à C₇ ou alkylidène en C₂ à C₆, non ramifiés ou ramifiés,

R¹ représente :

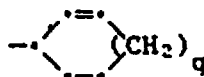
(a) un reste de formule



dans laquelle est nul ou vaut 1,

ou

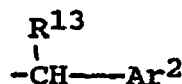
(b) un reste de formule



dans laquelle q vaut 0, 1, 2 ou 3,

ou,

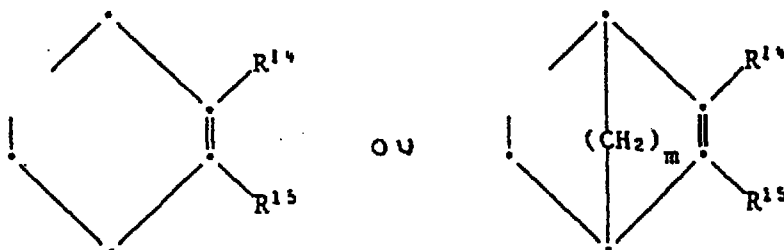
(c) un reste de formule



dans laquelle Ar² représente un reste phényle, naphthyle, furyle, thiényle ou pyridyle non substitué ou substitué par de l'halogène, par un groupe OH, alkyle en C₁ à C₁₂ ou par un groupe alkyle en C₁ à C₄ (substitué par OH, par un halogène, par un groupe -N(R¹¹)₂, -alcoxy en C₁ à C₁₂, -COO(alkyle en C₁ à C₁₈), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃ ou -OCO-alkyle (en C₁ à C₄), un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂, un groupe alcoxy en C₁ à C₄ (substitué par un reste -COO (alkyle en C₁ à C₁₈) ou -CO(OCH₂CH₂)_nCH₂), un groupe -(OCH₂CH₂)_nOH, -(OCH₂CH₂)_nOCH₃, alkylthio en C₁ à C₈, phénoxy, -COO(alkyle en C₁ à C₁₈), -CO(OCH₂CH₂)_nOCH₃, phényle ou benzyle, l'indice n valant 1 à 20,

Ou

(d) R¹ forme avec R² un reste de formule



l'indice m valant 1 ou 2,

R² possède l'un des sens indiqués pour R¹ ou représente un groupe cycloalkyle en C₅ ou C₆, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (non substitué ou substitué par un groupe alcoxy en C₁ à C₄, phénoxy, halogéno ou phényle) ou un groupe phényle (non substitué ou substitué par de l'halogène, par un



groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcoxy en C₁ à C₄),

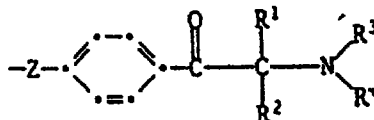
R³ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₂ à C₄ (substitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄, -CN ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), alcényle en C₃ à C₅, cycloalkyle en C₅ à C₁₂, ou phénylalkyle en C₇ à C₉,

R⁴ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₂ à C₄ (substitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄, -CN ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), alcényle en C₃ à C₅, cycloalkyle en C₅ à C₁₂, phénylalkyle en C₇ à C₉, phényle ou phényle (substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, alcoxy en C₁ à C₄ ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), ou bien R¹ forme avec R² un groupe alkylène en C₁ à C₇, phénylalkylène en C₇ à C₁₀, o-xylylène, 2-buténylène ou un groupe oxa- ou aza-alkylène en C₂ ou C₃,

ou bien

R³ et R⁴ forment ensemble un groupe alkylène en C₃ à C₇, qui peut être interrompu par -O-, -S-, -CO- ou -N(R¹⁷)-, ou qui peut porter comme substituant au moins un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄ ou -COO(alkyle en C₁ à C₄),

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ et R⁹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, cycloalkyle en C₅ ou C₆, phényle, benzyle, benzoyle ou un groupe -OR¹⁸, -SR¹⁹, -SOR¹⁹, -SO₂-R¹⁹, -N(R²⁰)(R²¹), -NH-SO₂-R²² ou



formule dans laquelle Z représente -O-, -S-, -N(R¹¹)-, -N(R¹¹)-R¹²-N(R¹¹)- ou



et si R¹ représente un groupe allyle et R² représente un groupe méthyle, R³ ne représente pas -OCH₃ et, si R¹ représente un groupe benzyle et R² un groupe méthyle ou benzyle, R³ ne représente pas -OCH₃, -SCH₃ ou -SO-CH₃,

R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un atome d'halogène ou un groupe alcanoyle en C₂ à C₈,

R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₈, alcényle en C₃ à C₅, phénylalkyle en C₇ à C₉, hydroxyalkyle en C₁ à C₄, ou phényle,

R¹² représente un groupe alkylène en C₂ à C₁₆, non ramifié ou ramifié, qui peut être interrompu par un ou plusieurs -O-, -S- ou -N(R¹¹)-,

R¹³ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₈ ou phényle,

R¹⁴, R¹⁵ et R¹⁶ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄, ou bien R¹⁴ et R¹⁵ forment ensemble un groupe alkylène en C₃ à C₇,

R¹⁷ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, qui peut être interrompu par un ou plusieurs -O-, un groupe alcényle en C₃ à C₅, phénylalkyle en C₇ à C₉, hydroxyalkyle en C₁ à C₄, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂COO(alkyle en C₁ à C₄), alcanoyle en C₂ à C₈ ou benzoyle,

R¹⁸ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alkyle en C₁ à C₆ (substitué par -CN, -OH, un groupe alcoxy en C₁ à C₄, alcénoxy en C₃ à C₆, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(alkyle en C₁ à C₄), -COH ou -COO(alkyle en C₁ à C₄)), -(CH₂CH₂O)_nH avec n valant 2 à 20, un groupe alcanoyle en C₂ à C₈, alcényle en C₃ à C₁₂, cyclohexyle, hydroxycyclohexyle, phényle, phényle (substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcoxy en C₁ à C₄), un groupe phénylalkyle en C₇ à C₉, ou un groupe -Si(alkyle en C₁ à C₈)_r(phényle)_{3-r}, avec r valant 1, 2 ou 3,

R¹⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, alcényle en C₃ à C₁₂, cyclohexyle, un groupe alkyle en C₁ à C₆ (substitué par -SH, -OH, -CN, -COO(alkyle en C₁ à C₄), alcoxy en C₁ à C₄, -OCH₂CH₂CN ou -OCH₂CH₂COO(alkyle en C₁ à C₄)), un groupe phényle, un groupe phényle substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcoxy en C₁ à C₄) ou un groupe phénylalkyle en C₇ à C₉,



R²⁰ et R²¹ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, hydroxy alkyle en C₂ à C₄, alcoxy alkyle en C₂ à C₁₀, alcényle en C₃ à C₅, cycloalkyle en C₅ à C₁₂, phénylalkyle en C₇ à C₉, phényle, phényle (substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou alcory en C₁ à C₄), alcanoyl en C₂ ou C₃ ou benzoyl, ou bien,

R²⁰ et R²¹ forment ensemble un groupe alkylène en C₂ à C₈, qui peut être interrompu par -O-, -S-, ou -N(R¹⁷)-, ou qui peut être substitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C₁ à C₄, ou -COO(alkyle en C₁ à C₄),

et

R²² représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₈, un groupe phényle ou naphthyle (non substitué ou substitué par de l'halogène, par un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, ou alcoxy en C₁ à C₈) ou un sel d'addition d'un tel composé.

2. Composition photodurcissable selon la revendication 1, contenant :

- A) au moins un composé photopolymérisable, à insaturation éthylénique,
- B) comme photo - amorceur, au moins un composé selon la revendication 1, et
- C) un pigment blanc ou coloré .

3. Composition durcissable selon la revendication 2, contenant :

- A) au moins un composé photopolymérisable, à insaturation éthylénique ,
- B) comme photo - amorceur, au moins un composé selon la revendication 1,
- C) un pigment blanc ou coloré, et
- D) comme photosensibilisateur, un composé carbonylé aromatique choisi dans la classe des benzéphénones, des thioxanones, des anthraquinones, des 3-acylcoumarines et des 3-(aroylméthylène) - thiazolines.

4. Mélange photodurcissable selon la revendication 1, contenant :

- A) au moins un composé photopolymérisable, à insaturation éthylénique, et
- B) comme photo - amorceur, un mélange de
 - B1) au moins un composé selon la revendication 1, et
 - B2) un dérivé d'aryl - titanocène, qui est substitué dans le reste aryle par du fluor ou par CF₃ .

