

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Titanocene mit fluorierten und mit Pyrrol substituierten aromatischen Resten, eine photopolymerisierbare Zusammensetzung aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die diese Titanocene als Photoinitiatoren enthalten, ein mit dieser Zusammensetzung beschichtetes Substrat, ein Verfahren zur Herstellung photographischer Reliefabbildungen unter Verwendung dieses beschichteten Substrates und mit Fluoraromaten substituierte Pyrrole.

Aus der EP-A-0 122 223 ist es bekannt, dass Titanocene mit Fluoraryligen ausgezeichnete Photoinitiatoren sind. Die Fluoraryligen dieser Titanocene können mit Heterocycloaliphaten substituiert sein. Die Substitution mit Heteroaryl ist nicht erwähnt.

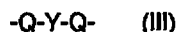
Ein Gegenstand der Erfindung sind Titanocene der Formel I



worin beide R^1 unabhängig voneinander gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{18} -Alkyl oder -Alkoxy, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, SiR^4_3 , GeR^4_3 , Cyano oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl[®], Indenyl[®], 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl[®] bedeuten oder beide R^1 zusammen für einen gegebenenfalls wie zuvor substituierten Rest der Formel II



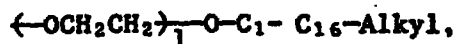
stehen, worin $\text{X} \{ \text{CH}_2 \}_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR^4_2 , $\text{SiR}^4_2\text{-O-SiR}^4_2$, GeR^4_2 oder SnR^4_2 ist, und R^4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl oder C_7 - C_{16} -Aralkyl bedeutet, R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluoratom substituiert ist und wobei der aromatische Ring weitere Substituenten enthalten kann, R^3 unabhängig die Bedeutung von R^2 hat oder R^2 und R^3 zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,



in dem Q für einen carbocyclischen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die zweite Orthostellung zur Titankohlenstoffbindung jeweils durch ein Fluoratom substituiert ist und wobei Q weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH_2 , Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, NR^4 , O, S, SO, SO_2 , CO, SiR^4_2 , GeR^4_2 oder SnR^4_2 bedeutet und R^4 die zuvor angegebene Bedeutung hat, wobei die Titanocene dadurch gekennzeichnet sind, dass R^2 und R^3 durch einen Rest der Formel IV substituiert sind,



worin R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, unsubstituiertes oder mit C_2 - C_8 -Dialkylamino oder -aminomethyl, Bis[2-(C_1 - C_4 -alkoxy)ethyl]amino oder -aminomethyl, Morpholino, Morpholinylmethyl, Piperidino, Piperidinylmethyl, N-Methylpiperazino, N-Methylpiperazinylmethyl, Pyrrolidino, Pyrrolidinylmethyl, quaternärem C_3 - C_{10} -Trialkylammonium oder -ammoniummethyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy,

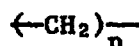


worin 1 eine Zahl von 1 bis 20 ist, 1,3-Dioxolan-2-yl-, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl-, $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkoxycarbonyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkanoyloxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkanoyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylthio, Halogen, Cyano oder SiR^4_3 , worin R^4 die zuvor angegebene Bedeutung hat, substituiertes lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkenyl, $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Aralkyl oder -Alkaryl, $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ -Alkaralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, 2-Furyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkanoyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkoxycarbonyl bedeuten; oder -CHO , -SiR^4_3 oder -GeR^4_3 darstellen, worin R^4 die zuvor angegebene Bedeutung hat; oder R^5 und R^6 und/oder R^7 und R^8 oder R^6 und R^7 jeweils zusammen $\text{-(CH}_2)_3\text{-}$, $\text{-(CH}_2)_4\text{-}$, -CH=CH-CH=CH- , $\text{-CH=CH-C(R}^{11})=\text{CH-}$, $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{-}$ oder $\text{-CH}_2\text{N(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)CH}_2\text{-}$ sind, worin R^{11} Hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkanoyloxy bedeutet.

Bei den Gruppen R^1 handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste. Als Substituenten kommen für R^1 in Frage: lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 18, besonders 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, und Alkenyl mit 2 bis 18, besonders 2 bis 12, und insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und entsprechende Alkenyl- und Alkoxygruppen; Cycloalkyl mit 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylcyclopentyl und Methylcyclohexyl; Aryl mit 6 bis 16 C-Atomen und Aralkyl mit 7 bis 16 C-Atomen wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Benzyl und Phenylethyl; Cyano und Halogen, besonders F, Cl und Br; SiR^4_3 oder GeR^4_3 worin R^4 bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl ist. Beispiele für R^4 in der Bedeutung von Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl.

Die Reste R^1 können bis zu 5, besonders aber bis zu 3 Substituenten enthalten. Insbesondere sind beide R^1 Cyclopentadienyl⁻ oder Methylcyclopentadienyl⁻-Reste.

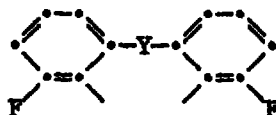
X in Formel II enthält in seiner Bedeutung als Alkyliden bevorzugt 2 bis 6 C-Atome. Beispiele für Alkyliden, das gegebenenfalls durch Phenyl substituiert sein kann, und Cycloalkyliden sind Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Hexyliden, Phenylmethylen, Diphenylmethylen, Cyclopentyliden und Cyclohexyliden. R^4 in der Gruppe X in seiner Bedeutung als Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 6 C-Atome, und ist z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Hexyl, und ist in seiner Bedeutung als Cycloalkyl bevorzugt Cyclopentyl oder Cyclohexyl, in seiner Bedeutung als Aryl bevorzugt Phenyl und in seiner Bedeutung als Aralkyl bevorzugt Benzyl. X in der Bedeutung von



ist bevorzugt Methylen.

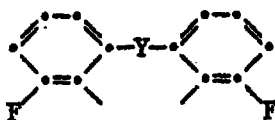
Bei R^2 in seiner Bedeutung als 6-gliedriger carbocyclischer aromatischer und Fluor-substituierter Ring handelt es sich um Phenyl. R^2 als heterocyclischer aromatischer und 5-gliedriger Rest enthält bevorzugt ein Heteroatom und als 6-gliedriger Ring bevorzugt 1 oder 2 Heteroatome. Bevorzugt sind beide Orthostellungen mit Fluor substituiert. Beispiele sind 4,6-Difluorinden-5-yl, 5,7-Difluorindan-6-yl, 2,4-Difluorfluoren-3-yl, 1,3-Difluornaphth-2-yl, 2,6-Difluorphen-1-yl, 2,4-Difluorpyrr-3-yl, 2,4-Difluorfur-3-yl, 2,4-Difluorthien-3-yl, 2,4-Difluorpyrrid-3-yl, 4,6-Difluorpyrimidin-5-yl, 3,5-Difluorpyridazin-4-yl.

R^2 und R^3 zusammen als Rest der Formel III können z.B.



sein. Y in Formel III und in obiger Formel ist bevorzugt Methylen, Ethyliden, Propyliden, S oder O. R^3 hat bevorzugt die gleiche Bedeutung wie R^2 .

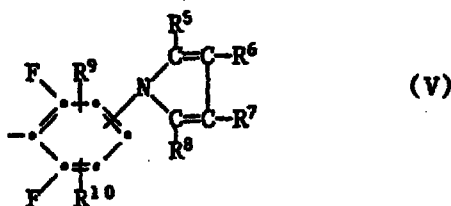
In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Formel I R^2 substituiertes 2,6-Difluorphen-1-yl oder R^2 und R^3 zusammen ein substituierter Rest der Formel



worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat, die mit einem Rest der Formel IV substituiert sind und weitere Substituenten enthalten können. Insbesondere ist R² 2,6-Difluorphen-1-yl, das 1 bis 3 weitere Substituenten enthält, wovon mindestens einer ein Rest der Formel IV ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ für 2,6-Difluorphen-1-yl stehen, an das ein Rest der Formel IV gebunden ist, und das weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten enthalten kann.

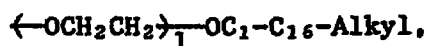
Eine bevorzugte Gruppe von Metallocenen der Formel I sind solche, worin beide R¹ Cyclopentadienyl⁹ oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl⁹ und R² und R³ Reste der Formel V



sind, worin R⁵, R⁶ und R⁸ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben und R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für H oder F stehen. R⁹ und R¹⁰ sind bevorzugt H.

In Formel V ist die Pyrrolgruppe bevorzugt in Orthostellung zu einem F-Atom gebunden. R⁹ und R¹⁰ bedeuten bevorzugt H.

Substituenten an R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ sind C₂-C₈-, bevorzugt C₂-C₄ Di-alkylamino oder -aminomethyl, z.B. Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Di-n-Butyl- oder Methylethylamino und entsprechende -aminomethylreste; Bis[2-(C₁-C₄-alkoxy)ethyl]amino oder -aminomethyl, z.B. Bis(2-Methoxyethyl)amino-aminomethyl oder Bis(2-Ethoxyethyl)-amino oder -aminomethyl; Morpholino; Morpholinylmethyl; Piperidino; Piperidinylmethyl; N-Methylpiperazino; N-Methylpiperazinylmethyl; Pyrrolidino; Pyrrolidinylmethyl; quaternäres C₃-C₁₀-Trialkyl-, bevorzugt C₃-C₆-Trialkylammonium oder -ammoniummethyl, z.B. Trimethyl-, Triethyl-, Dimethylethyl- oder Dimethylpropylammonium und entsprechende -ammoniummethylreste; C₁-C₁₂-, bevorzugt C₁-C₄-Alkoxy, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy;

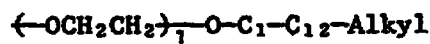


worin 1 bevorzugt eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet, z.B.



1,3-Dioxolan-2-yl; 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, -OCH₂CH₂O-; C₂-C₁₂-, bevorzugt C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl, z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und Butoxy-carbonyl; C₂-C₁₂-, bevorzugt C₂-C₆-Alkanoyloxy, z.B. Acetyl-, Propionyl- und Butyryloxy; C₂-C₁₂-, bevorzugt C₂-C₆-Alkanoyl, z.B. Acetyl, Propionyl und Butyryl; C₁-C₁₂-, bevorzugt C₁-C₆-Alkylthio, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylthio; Halogen, bevorzugt F, Cl und Br; Cyano; SiR⁴, worin R⁴ bevorzugt C₁-C₆-Alkyl bedeutet, z.B. Butyl, Propyl, Ethyl und besonders Methyl.

Unter den Substituenten sind solche aus der Gruppe C₂-C₈-Dialkylamino oder -aminomethyl, Bis(2-Methoxyethyl)amino oder -aminomethyl, Morpholino, Morpholinylmethyl, N-Methylpiperidino, N-Methylpiperidinylmethyl, C₁-C₁₂-Alkyldimethylammonium oder -ammoniummethyl, C₁-C₁₂-Alkoxy,



mit 1 = 1 bis 3, 1,3-Dioxolan-2-yl, -OCH₂CH₂O-, C₂-C₈-Alkanoyloxy, C₂-C₈-Alkanoyl, C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl, Halogen, Cyano, Formyl, C₁-C₄-Alkylthio und Trimethylsilyl bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Gruppe

von Substituenten sind ausgewählt aus C₂-C₈-Dialkylamino oder -aminomethyl, Bis(2-Methoxyethyl)amino oder -aminomethyl, Morpholino, Morpholinylmethyl, C₁-C₄-Alkoxy, 1,3-Dioxolan-2-yl und Cyano. Die Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ können ein- oder mehrfach, vorzugsweise ein-bis dreifach und besonders einfach substituiert sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind nur die Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der
 5 Bedeutung von Alkyl wie definiert substituiert.

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der Bedeutung von Alkyl enthalten bevorzugt 1 bis 12 und besonders 1 bis 8 C-Atome. Beispiele sind Methyl, Ethyl, sowie die Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl. In der Bedeutung von Alkenyl enthalten R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ bevorzugt 2 bis 4 C-Atome. Beispiele sind Vinyl, Allyl, Crotonyl, 2-
 10 Methylprop-1-en-1-yl, But-1-en-1-yl, But-2-en-2-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl oder -2-yl, Pent-1-en-1-yl. R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der Bedeutung von Aryl sind insbesondere Phenyl. R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der Bedeutung von Aralkyl oder Alkaryl können z.B. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Methylphenyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Dimethylphenyl und Methylethylphenyl sein. R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der Bedeutung von Alkaralkyl können z.B. Methylbenzyl, Ethylbenzyl, Propylbenzyl, (Methylphenyl)ethyl oder Dimethylbenzyl
 15 sein. R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der Bedeutung von Cycloalkyl und Cycloalkenyl stellen besonders Cyclopentyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl oder Cyclohexenyl dar. R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ in der Bedeutung von Alkanoyl enthalten bevorzugt 2 bis 8, besonders 2 bis 6 C-Atome. Beispiele sind Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Octanoyl und Dodecanoyl. R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ als C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl sind insbesondere C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, wie z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Butoxycarbonyl. R⁵,
 20 R⁶, R⁷ und R⁸ können die Gruppen -GeR⁴₃ und bevorzugt -SiR⁴₃ bedeuten. R⁴ stellt in diesen Gruppen bevorzugt C₁-C₁₂-, besonders C₁-C₈-und insbesondere C₁-C₄-Alkyl dar. Besonders bevorzugt ist die Gruppe -Si(CH₃)₃.

In einer bevorzugten Untergruppe stellen R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₇- oder C₈-Aralkyl oder
 25 -Alkaryl, Phenyl, 2-Furyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkanoyl C₂-C₅-Alkoxycarbonyl; -CHO oder SiR⁴₃ dar, worin R⁴ C₁-C₈-Alkyl ist.

In einer anderen bevorzugten Untergruppe stellen R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Benzyl, Phenyl, 2-
 30 Furyl, C₅-oder C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkanoyl, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, -CHO oder SiR⁴₃ dar, worin R⁴ C₁-C₄-Alkyl ist.

In einer weiteren bevorzugten Untergruppe bedeuten R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl, 2-Furyl oder
 SiR⁴₃, worin R⁴ C₁-C₄-Alkyl ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen in Formel IV R⁶ oder R⁶ und R⁷ für ein Wasserstoffatom.
 35 Einige Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-isopropyl-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 40 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(1-ethylpentyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(2-methoxyethyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-methyl-2-phenylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(2-furyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-bis(2-methylprop-1-enyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 45 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(2-methylprop-1-enyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(trimethylsilyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-bis(dimethylaminomethyl)-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-bis(bis(2-methoxyethyl)-aminomethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 50 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(dimethylaminomethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3,4-bis(dimethylaminomethyl)-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(trimethylammoniummethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-
 titanchlorid
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-((bis(2-methoxyethyl)amino)methyl)pyrr-1-yl)phenyl]-
 55 titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(morpholino)-methyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-((dibutylamino)methyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-((ethyloxy)-methyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan

- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,3,5,6-tetrafluor-4-(2,5-dimethyl-3-((4-methyl-1-piperazinyl)methyl)pyrr-1-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,3,5,6-tetrafluor-4-(2-(1-ethylpentyl)-5-methyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(dimethoxy)-methyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 5 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-isopropyl-2-methyl-3-(diethoxy)methyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(1,3-dioxolan-2-yl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,1-ethylendioxy-ethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 10 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-bis(2,2-diethoxyethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-methyl-3-(dimethoxy-methyl)-5-(2,2-dimethoxy-ethyl)pyrr-1-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-(diethoxymethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-methyl-2-(2,2-dimethoxyethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 15 Bis(methylcyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-propylthio-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-trimethylsilyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-diethoxymethyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-methyl-4,6-dihydro-1H-furo-[3,4-b]pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(4,6-dimethyl-3,5-dihydro-1H-furo[3,4-c]pyrr-5-yl)phenyl]-titan
- 20 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyrrolo[3,4-b]pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,3,5-trimethyl-2,4,5,6-tetrahydro-pyrrolo[3,4-c]pyrr-2-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,4,5,7-tetrahydro-3H-difuro[3,4-b:3',4'-d]pyrr-4-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,6-dimethyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dipyrrolo[3,4-b:3',4'-d]pyrr-4-yl)phenyl]-titan
- 25 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(6-methyl-1,3,4,5,6,7-hexahydro-furo[3,4-b]pyrrolo[3,4-d]pyrr-4-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-isobutyl-5-methyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(1-ethylpentyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(cyclohex-3-enyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 30 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(6-methyl-6-methoxy-heptyl)-5-methyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(1,1-dimethyl-2-methoxyethyl)-5-methyl-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-methyl-4-(2,5-dimethyl-3-(2-methylprop-1-enyl)-pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-5-methyl-3-(2,5-dimethyl-3-(ethoxymethyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-5-chlor-3-(5-methyl-2-(1-ethylpentyl)pyrr-1-yl)phenyl]-titan.
- 35 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,4,6-trifluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,5,6-trifluor-3-(2,5-dimethylpyrr-1-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[4-brom-2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,4,5,6-tetrafluor-3-(2,5-dimethylpyrr-1-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,4,5,6-tetrafluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 40 Bis(cyclopentadienyl)-bis[4-methyl-2,5,6-trifluor-3-(pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-diethylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,5-dimethyl-3-ethoxycarbonylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3,4,5-tetramethylpyrr-1-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3,5-trimethylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 45 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,4-dimethylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(3,4-dimethylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(2,5-dioxahexyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-(2,5-dioxanonyl)-5-methylpyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(4,5,6,7-tetrahydro-2H-isoindol-2-yl)phenyl]-titan
- 50 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2H-isoindol-2-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,3-diphenyl-1H-isoindol-2-yl)-phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta-[b]pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,4,5,6-tetrahydro-2-phenylcyclopenta[b]pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1,4,5,6-tetrahydro-2-methylcyclopenta[b]pyrr-1-yl)phenyl]-titan
- 55 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(4,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-dicyclopenta[b,d]pyrr-1-yl)phenyl]-titan

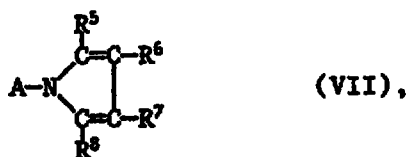
- Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-1H-carbazol-9-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-9-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3,4,9-tetrahydro-6-methoxy-1H-carbazol-9-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl]-titan
 5 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,3,5,6-tetrafluor-4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,4,6-trifluor-5-methyl-3-(9H-carbazol-9-yl)-phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,5,6-trifluor-3-(9H-carbazol-9-yl)-phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 10 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-methyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-methoxycarbonyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2-ethoxycarbonyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-hydroxy-2-methyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-methoxy-2-methyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 15 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-acetoxy-2-methyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(5-hydroxy-3-methyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(2,3-dimethyl-1H-indol-1-yl)-phenyl]-titan
 Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,3,5,6-tetrafluor-4-(2,3-dimethyl-1H-indol-1-yl)phenyl]-titan
 Die Herstellung der Titanocene der Formel I kann nach bekannten oder analogen Verfahren erfolgen, indem
 20 man 1 Mol einer Verbindung der Formel VI



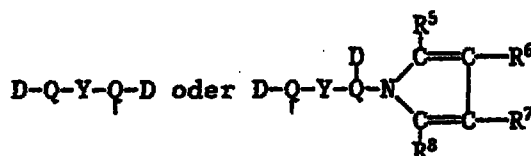
- worin R¹ die angegebene Bedeutung hat und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, mit einem Mol LiR²
 und mit einem Mol LiR³ oder mit 1 Mol Li₂QYQ umgesetzt, wobei R², R³ und QYQ die zuvor angegebenen
 30 Bedeutungen haben, und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.
 Die bekannten Verfahren sind z.B. in J. Organometal. Chem., 2 (1964) 206-212, J. Organometal. Chem.,
 4 (1965) 445-446 und in der EP-A-0 122 223 beschrieben.

- Die Ausgangsverbindungen der Formel VI, in denen Z besonders für Chlor steht, sind bekannt oder
 können nach analogen Verfahren durch die Umsetzung von TiCl₄ mit Natriumverbindungen NaR¹ erhalten
 35 werden. Die Lithiumverbindungen LiR² und Li₂QYQ sind neu. Sie können nach an sich bekannten Verfahren
 durch die Umsetzung von z.B. Lithiumbutyl mit Verbindungen der Formel VII hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel VII



- worin A einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring,
 der mindestens ein Fluoratom, in Orthostellung hierzu ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und
 gegebenenfalls weitere Substituenten enthält, oder A einen Rest der Formel

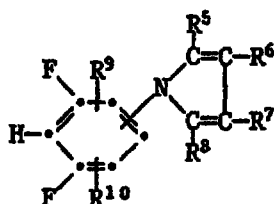


bedeutet, worin D für ein in Orthostellung zu Y gebundenes Wasserstoffatom oder Halogenatom steht, Q
 einen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in Orthostellung zur D-Gruppe jeweils durch ein

Fluoratom substituiert ist und Q weitere Substituenten enthalten kann, und Y, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, mit Ausnahme von 3,4-Dimethyl-1-(pentafluorphenyl)pyrrol.

Für A, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Q und Y gelten sinngemäss die gleichen Ausführungsformen und Bevorzugungen wie sie zuvor für R² bzw. R² und R³ zusammen und für den Rest der Formel IV beschrieben sind.

- 5 Der Rest A in der Bedeutung eines 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5-oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ringes enthält vorzugsweise in Orthostellung zum Wasserstoff- bzw. Halogenatom ein weiteres Fluoratom. Das Halogenatom ist bevorzugt aus F, Cl oder Br ausgewählt. Beim aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen Phenylring. In Orthostellung zum Fluoratom bzw. zu Y ist insbesondere ein Wasserstoffatom gebunden. Die Pyrrolgruppe ist vorzugsweise in Orthostellung zu einem
 10 F-Atom gebunden. Es wurde gefunden, dass bei solchen Verbindungen überraschend das zum F-Atom benachbarte H-Atom direkt durch Lithium ersetzt werden kann. Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen sind solche der Formel VIIa



(VIIa),

worin R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für H oder F, besonders für H, stehen, und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die zuvor angegebene Bedeutung haben. Die Pyrrolgruppe ist vorzugsweise in Orthostellung zum Fluoratom gebunden.

- 25 Die Herstellung der Verbindungen der Formel VII kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. 3,4-Dimethyl-1-(pentafluorphenyl)-pyrrol ist von U. Jäger et al. in Chem. Ber. 119, S. 3405 - 3410 (1986) beschrieben. Eine allgemeine Herstellungsmöglichkeit ist die Umsetzung von Aminen der Formel A-NH₂ mit gegebenenfalls substituierten 1,4-Diketonen, 1,4-Dialdehyden oder 1,4-Ketoaldehyden (Paal-Knorr-Synthese). Diese Reaktion ist z.B. in Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 4, 299 und in J. Chem. Soc., 1952,
 30 1467 beschrieben. Die Amine und Diketone und Dialdehyde sind bekannt, teilweise kommerziell erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Verbindungen der Formel VII, worin R⁵ und R⁸ H bedeuten, erhält man auch durch Umsetzung von Aminen A-NH₂ mit gegebenenfalls substituiertem 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran oder 2,5-Diacetoxytetrahydrofuran, vgl. G. Stefencich et al, Farmaco Ed. Sc. 40, 237 - 248 (1985) und Houben-Weyl, Band 6/3, 730.

- 35 Weitere Synthesen von Verbindungen der Formel VII aus den Aminen A-NH₂ sind die Umsetzung mit 2,2'-(Ethane-1,2-diyl)-bis-1,3-dioxolanen, die Umsetzung mit 2-Alkin-1,4-diolen oder die Umsetzung mit α-Haloketonen und β-Ketoestern (Hantzsch-Synthese), siehe Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 4, 298.

Verbindungen der Formel VII mit Indol-Struktur können z.B. nach der Neitzescu-Synthese oder nach der Bischler-Synthese hergestellt werden (Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 4, 461 und 462).

- 40 Verbindungen der Formel VII mit Isoindol-Struktur können z.B. aus dem entsprechenden Phthalimiden durch Reduktion mit komplexen Metallhydriden hergestellt werden (Houben-Weyl, Band 4/1d, 258). Verbindungen der Formel VII mit Carbazol-Struktur können z.B. nach der Methode von Dunlop und Tucker (J. Chem. Soc. 1939, 1945) hergestellt werden.

In unsubstituierte oder teilweise substituierte Pyrrolderivate der Formel VII können nachträglich Substituenten eingeführt werden. Mit Trifluormethansulfonsäuresilylestern können Silylgruppen eingeführt werden [G. Simchen, Tetrahedron 42(5), S. 1299 (1986)]. Ferner kann mittels POCl₃/DMF formyliert werden [G.F. Smith, J. Chem. Soc., 1954, 3842]. Mittels ROCl oder (RCO)₂O und AlCl₃ kann acyliert werden, vgl. J. Rockach et al., Tetrahedron Letters, 22, 4901 (1981) und M. Kakushima et al. J. Org. Chem., 48, 3214 (1983). Die Formylgruppe oder Acylgruppe kann im Rahmen der Erfindung weiter derivatisiert werden; z.B.

- 50 kann mittels Wittig-Reaktion eine C₂-C₅-Alkenylgruppe gebildet werden.

Die Herstellung der Metallocene der Formel I erfolgt im allgemeinen in Gegenwart inerter Lösungsmittel wie z.B. Kohlenwasserstoffen oder Ethern, bei Temperaturen von -30 bis -100°C, vorzugsweise -60 bis -90°C und unter Schutzgasatmosphäre. In einer Ausführungsform des Verfahrens wird zunächst LiR² bzw. LiR³ durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide in einem Ether als Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran, mit Lithiumbutyl bei Temperaturen um -78°C hergestellt. Zu der gekühlten Reaktionsmischung gibt man dann das entsprechende Titanocendihalogenid, entfernt die Kühlung und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird dann, gegebenenfalls nach Zugabe von Lösungsmitteln, filtriert und aus der Lösung durch Ausfällen oder Verdampfen des Lösungsmittels das erfindungsgemässe Titanocen

isoliert.

Es handelt sich im allgemeinen um kristalline meist orange-gefärbte Verbindungen, die sich durch eine hohe thermische Stabilität auszeichnen und sich erst bei hohen Temperaturen zersetzen. Auch unter Luft-
 5 einwirkung sowie unter Einwirkung von Wasser wird keine Zersetzung beobachtet. Die Verbindungen können in härtbaren Zusammensetzungen auch in höheren Mengen gelöst werden, und bieten daher wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Die Verbindungen sind auch in Lösungsmitteln gut löslich, und können in Form von Lösungen in härtbare Zusammensetzungen eingearbeitet werden, wonach das Lösungsmittel gegebenenfalls entfernt wird.

Die Verbindungen sind dunkellagerstabil und können ohne Schutzgas gehandhabt werden. Sie eignen
 10 sich alleine hervorragend als sehr wirksame Photoinitiatoren für die lichtinduzierte Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen. Sie zeichnen sich hierbei durch eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit und Wirksamkeit über einen grossen Wellenlängenbereich von ca. 200 nm (UV-Licht) bis etwa 600 nm aus. Ferner vermögen die Titanocene auch wirksam die Polymerisation unter dem Einfluss von Wärme zu initiieren, wobei ein Erwärmen auf 170°C bis 240°C zweckmässig ist. Selbstverständlich kann auch
 15 Lichteinwirkung und Erwärmung zur Polymerisation benutzt werden, wobei eine Erwärmung nach der Belichtung tiefere Temperaturen, z.B. 80-150°C, zur Polymerisation erlaubt. Die Lichtempfindlichkeit ist überraschend höher als bei Pyrrolidinderivaten.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine durch Strahlung polymerisierbare Zusammen-
 20 setzung, enthaltend (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I als Photoinitiator.

Die Zusammensetzungen können weitere von (b) verschiedene Photoinitiatoren (c), z.B. solche vom Typ der Benzoinalkylether, Benzophenone, Benzilketale, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, α -Hydroxycycloalkylphenylketone oder Mischungen davon enthalten.
 25 Der Vorteil besteht darin, dass man geringere Mengen der erfindungsgemässen Titanocene verwenden kann und trotzdem gleiche oder verbesserte Lichtempfindlichkeiten erzielen kann. Das Gewichtsverhältnis dieser Komponenten (c):(b) kann z.B. von 1:1 bis 30:1, bevorzugt 5:1 bis 15:1 betragen.

Die Zusatzmenge der erfindungsgemässen Titanocene richtet sich im wesentlichen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten, deren Löslichkeiten und nach der gewünschten Empfindlichkeit. Im allgemeinen
 30 werden 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05-10 und besonders 0,1 bis 5 Gew.% verwendet, bezogen auf die Komponente (a).

Als Komponente (a) kommen solche ethylenisch ungesättigten monomeren, oligomeren und polymeren Verbindungen in Frage, die durch Photopolymerisation zu höhermolekularen Produkten reagieren und hierbei ihre Löslichkeit verändern.

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

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

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

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-
 50 Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3 oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.
 55

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

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantri-
methacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat,
Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaeryth-
rittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythrit-
toctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipenta-
erythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Di-
pentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiol-diacylat,
1,3-Butandiol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifi-
ziert-triacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sorbithexaacylat, Oligoesteracrylate und -metha-
crylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethyl-
englykol mit Molekulargewicht von 200-1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von
aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4
Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin,
1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin,
1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Dieth-
ylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di-(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Po-
lyamine sind Polymere und Copolymere mit Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit
Aminoendgruppen.

Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryla-
mid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmetha-
crylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

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

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

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

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was beson-
ders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder
viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und
besonders 50-90 Gew.% betragen, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Die Wahl des Bindemit-
tels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in
wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2 000 000,
bevorzugt 10 000 bis 1 000 000. Beispiele sind: Homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B.
Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly-
(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose,
Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid,
Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvi-
nylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril,
Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polyamide wie Polycapro-
lactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(äthylenglykolterephthalat) und Poly-
(hexamethylenglykolsuccinat).

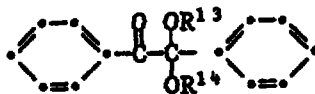
Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich als Beschichtungsmittel für Substrate aller
Art, z.B. Holz, Papier, Keramik, Kunststoffe, wie Polyester- und Celluloseacetatfilme, und Metalle, wie Kupfer
und Aluminium, bei denen durch Photopolymerisation eine Schutzschicht oder eine photographische
Abbildung aufgebracht werden soll. Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung sind die beschichteten

Substrate und ein Verfahren zum Aufbringen photographischer Abbildungen auf den Substraten. Die beschichteten Substrate können auch als Aufzeichnungsmaterial für Hologramme (volumen-Phasen-Diagramm) verwendet werden, wobei vorteilhaft ist, dass für diesen Zweck keine Nassentwicklung notwendig ist.

- 5 Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Flüssige Zusammensetzungen ohne Lösungsmittel sind bevorzugt. Hierbei kann es zweckmässig sein, die erfindungsgemässen Titanocene in Form eines flüssigen Photoinitiatorengemisches, enthaltend andere Photoinitiatoren, z.B. ein Benzilketale, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, ein α -Hydroxycycloalkylphenylketon oder Mischungen hiervon einzusetzen. Besonders vorteilhaft sind flüssige Mischungen aus flüssigen bis festen Photoinitiatoren und flüssigen Titanocenen oder flüssigen Photoinitiatoren und sirupösen bis festen Titanocenen. Diese Gemische bieten anwendungstechnische Vorteile und zeichnen sich durch eine hohe Dunkellagerstabilität aus.

Beispiele für Benzilketale sind solche der Formel

15



20

$R^{13} = R^{14} = -CH_3$

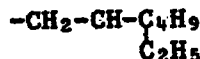
$-CH_2CH_3$

$-(CH_2)_2CH_3$

$-(CH_2)_3CH_3$

25

$-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$



30

$-(CH_2)_3CH_3$

$-C_{10}H_{21}$ -iso

$-C_{12}H_{25}$ -n

$-C_9H_{19}$ bis $-C_{11}H_{23}$ -Gemisch

35

$-C_{12}H_{25}$ -bis- $-C_{15}H_{31}$ -Gemisch

$-CH_2CH=CH_2$

$-CH(CH_3)CH=CH_2$

$-CH_2CH_2OC_3H_7$ -iso

$-CH_2CH_2OC_4H_9$

40

$-CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$

$-CH(CH_3)-CH_2OC_4H_9$

$-CH_2COOCH_3$

$-CH_2COOC_4H_9$

$-CH(CH_3)COOCH_3$

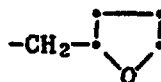
45

$-CH_2CH_2COOC_2H_5$

$-CH(CH_3)CH_2COOCH_3$

$-CH_2CH_2CH(CH_3)OCH_3$

50



55

$-(CH_2CH_2O)_2CH_3$

$-(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$

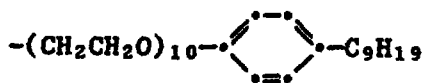
$-(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$

$-(CH_2CH_2O)_3CH_3$

$-(CH_2CH_2O)_3C_2H_5$

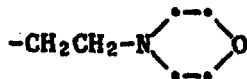
$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{C}_9\text{H}_{19}$ -bis- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (Gemisch)

5

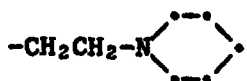


$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

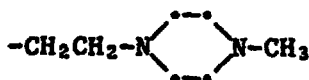
10



15



20



$\text{R}^{14} = \text{CH}_3$, $\text{R}^{13} = \text{C}_6\text{H}_{13}$

$\text{R}^{14} = \text{CH}_3$, $\text{R}^{13} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

$\text{R}^{14} = \text{CH}_3$, $\text{R}^{13} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ bis- $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ (Gemisch)

25 $\text{R}^{14} = \text{CH}_3$, $\text{R}^{13} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-C}_9\text{H}_{19}$ bis- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (Gemisch)

$\text{R}^{14} = \text{CH}_3$,

30



Beispiele für 4-Aroyl-1,3-dioxolane sind:

4-Benzoyl-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

4-Benzoyl-4-methyl-2,2-tetramethylen-1,3-dioxolan

35 4-Benzoyl-4-methyl-2,2-pentamethylen-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2,4-dimethyl-2-methoxymethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-4-methyl-2,2-pentamethylen-1,3-dioxolan

40 4-(4-Methylbenzoyl)-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2-methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan

4-Benzoyl-2,2,4,4,5-pentamethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-4-methyl-2-pentyl-1,3-dioxolan

45 cis-trans 4-Benzoyl-2-benzyl-2,4-dimethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2-(2-furyl)-4-methyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-5-phenyl-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-2,2,4,5,5-pentamethyl-1,3-dioxolan.

Beispiele für Dialkoxyacetophenone sind:

50 α,α -Dimethoxyacetophenon

α,α -Diethoxyacetophenon

α,α -Diisopropoxyacetophenon

α,α -Di-(2-methoxyethoxy)acetophenon

α -Butoxy- α -ethoxyacetophenon

55 α,α -Dibutoxy-4-chloracetophenon

α,α -Diethoxy-4-fluoracetophenon

α,α -Dimethoxy-4-methylacetophenon

α,α -Diethoxy-4-methylacetophenon

α,α -Dimethoxypropiophenon

α,α -Diethoxypropiophenon

α,α -Diethoxybutyrophenon

α,α -Dimethoxyisovalerophenon

5 α,α -Diethoxy- α -cyclohexylacetophenon

α,α -Dipropoxy-4-chlorpropiophenon.

Beispiele für α -Hydroxy- und α -Aminoacetophenone sind:

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon-1

2-Hydroxy-2-ethyl-1-phenylhexanon-1

10 1-(4-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-1

1-(2,4-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-1

2-Hydroxy-1-(4-methoxyphenyl)-2-ethylpropanon-1

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylbutanon-1

2-Dimethylamino-2-methyl-1-phenylpropanon-1

15 2-Dibutylamino-2-methyl-1-phenylpropanon-1

1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholinopentanon-1

2-Methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholinopropanon-1

2-Dimethylamino-1-(4-methoxyphenyl)-2-methylpropanon-1

2-Diethylamino-1-(4-diethylaminophenyl)-2-methylpropanon-1.

20 Beispiele für α -Hydroxycycloalkylphenylketone sind:

α -Hydroxycyclohexylphenylketon

α -Hydroxycyclopentylphenylketon

Das Photoinitiatorengemisch (b) + (c) kann in Mengen von 0,5-20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, zugegeben werden, bezogen auf die Komponente (a).

25 Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richtet sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Die Zusammensetzung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren auf ein Substrat gleichförmig aufgebracht, z.B. durch Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Elektrophorese, Aufpinseln, Spritzen oder Reverseroll-Beschichtung. Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Als Schichtträger für photographische Informationsaufzeichnung dienen z.B. Folien aus Polyester, 30 Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium und für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen im allgemeinen ca. 0,5 bis ca. 10 μm ; für gedruckte Schaltungen im allgemeinen 1 bis ca. 100 μm . Bei Mitverwendung von Lösungsmitteln werden 35 diese nach dem Beschichten entfernt.

Photohärtbare Zusammensetzungen, wie sie für die verschiedenen Zwecke verwendet werden, enthalten meist ausser den photopolymerisierbaren Verbindungen und den Photoinitiatoren eine Reihe sonstiger Zusätze. So ist es vielfach üblich, thermische Inhibitoren zuzusetzen, die vor allem während der Herstellung der Zusammensetzungen durch Mischen der Komponenten vor einer vorzeitigen Polymerisation schützen 40 sollen. Hierzu werden beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthole oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol verwendet. Weiter können geringe Mengen von UV-Absorbern zugesetzt werden, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon- oder Oxalanilid-Typ. Ebenso lassen sich Lichtschutzmittel vom Typus sterisch gehinderter Amine (HALS) zusetzen.

45 Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat, oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin, zugesetzt werden.

50 Um die inhibierende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschliessen setzt man photohärtbaren Gemischen häufig Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zu. Diese schwimmen bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren aus und bilden eine transparente Oberflächenschicht, die den Zutritt von Luft verhindert.

Weitere übliche Zusätze sind Photosensibilisatoren, welche in bestimmten Wellenlängen absorbieren und die absorbierte Energie an den Initiatoren weitergeben oder selbst als zusätzlicher Initiator fungieren. 55 Beispiele hierfür sind vor allem Thioxanthon-, Anthracen-, Anthrachinon- und Cumarinderivate.

Weitere übliche Zusätze sind Beschleuniger vom Amin-Typ, die vor allem in pigmentierten Zubereitungen von Bedeutung sind, da sie als Kettenüberträger wirken. Beispiele hierfür sind N-Methyldiethanolamin,

Triethylamin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester oder Michler's Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Benzophenontyp. Weitere übliche Beschleuniger sind 1,3,4-Thiadiazolderivate, wie z.B. 2-Mercapto-5-methylthio-1,3,4-thiadiazol.

Weitere übliche Zusätze sind z.B. Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Haft-, Netz- und Verlauffmittel.

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

10 Gut geeignet sind die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen auch zur Herstellung von Druckplatten, insbesondere Flexodruckplatten. Hierbei werden z.B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder von Styrol-Butadien-Kautschuk mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamiden oder Acrylaten, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Anteile anschliessend mit einem Lösungsmittel eluiert.

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

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplatten-Hüllen oder Buchumschlägen.

20 Wichtig ist auch die Verwendung der photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit kurzwelligem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (= Entwickler) entfernt. Die belichteten Stellen sind vernetztpolymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung
25 entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte Schaltungen und Photoresists herstellen.

Zur Belichtung eignen sich Lichtquellen mit hohem Anteil an kurzwelligem Licht. Hierfür stehen heute entsprechende technische Vorrichtungen und verschiedene Lampenarten zur Verfügung. Beispiele sind
30 Kohlelichtbogenlampen, Xenonlichtbogenlampen, Quecksilberdampflampen, Metall-Halogenlampen, Fluoreszenzlampen, Argonlampen oder photographische Flutlichtlampen. Neuerdings werden auch Laserlichtquellen verwendet. Diese haben den Vorteil, dass keine Photomasken notwendig sind; der gesteuerte Laserstrahl schreibt direkt auf die photohärtbare Schicht.

Die erfindungsgemässen Titanocene sind mit den Komponenten der photohärtbaren Zusammensetzungen gut vermischbar bzw. in der Zusammensetzung gut löslich, wodurch eine hohe Lichtempfindlichkeit erzielt werden kann. Sie sind auch leichter zugänglich, da die Lithiumfluorarylpyrrole als Ausgangsprodukte durch einen Lithium/Wasserstoffaustausch erhältlich sind. Eine vorherige Einführung von Halogenen in das Fluorarylpyrrol erübrigt sich daher.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

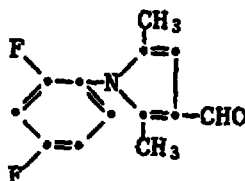
40

A) Herstellung der Zwischenprodukte (1-Arylpyrrole)

Beispiele 1 - 7: 1 Mol 2,4-Difluoranilin und 1 mol Diketon (siehe Tabelle 1) werden eine Stunde in 1 l Ethanol am Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wird die Mischung im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand aus heissem Ethanol
45 umkristallisiert. Weitere Angaben sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 8: 1 Mol der Verbindung gemäss Beispiel 1 wird mittels POCl_3/DMF formyliert [J. Chem. Soc., 1954, 3842]. Das erhaltene Produkt

50



55

wird mit $(\text{Phenyl})_3\text{PCH}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}\text{I}^{\ominus}$ /Kalium-butylat in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel umgesetzt. Weitere Angaben sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 9: 1 Mol der Verbindung gemäss Beispiel 1 wird nach der Vorschrift in Tetrahedron 42 (5), 1299 (1986) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ umgesetzt. Weitere Angaben sind in Tabelle 1 enthalten.

5 Beispiel 10: 129 g 2,4-Difluoranilin und 136,1 g 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran werden in einem Autokla-
ven während 2 Stunden auf 260°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten einer Wasser-
dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Petrolether ausgeschüttelt, die organische Phase
abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 167 g eines fast farblosen
Oels, das nach kurzem Stehen kristallisiert. Weitere Angaben sind in Tabelle 1 enthalten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

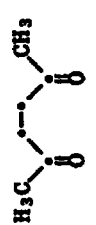
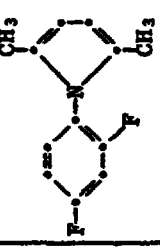
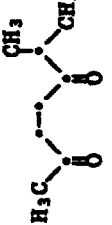
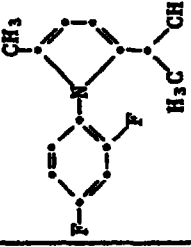
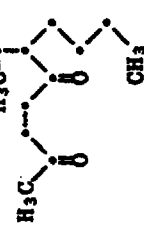
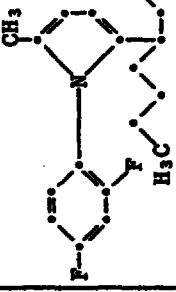
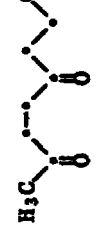
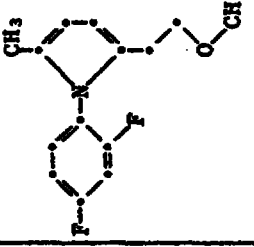
Bei- spiel	Diketon	Produkt	Isolierung /Reinigung	Aus- beute (%)	Konsi- stenz	Schmelz- -/ Siedepunkt (°C)	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)					
							% C	% H	% F	% N	% O	
1			Umkristal- lisation Ethanol (- 78°C)	80	weisse Nadeln	68	69,56 69,54	5,35 5,35	18,34 18,12	6,76 6,78		
2			Chromato- graphie, SiO ₂ , Hexan, Umkristal- lisation (- 78°C)	66	weisse Kri- stalle	27	71,47 71,57	6,43 6,48	16,15 15,99	5,95 5,97		
3			Umkristal- lisation Ethanol (- 78°C)	55	weisses Pulver	43	74,20 74,02	7,96 8,08	13,04 13,03	4,81 4,79		
4			Chromato- graphie SiO ₂ / Hexan mit Ether langsam mischen	33	gelb- liche ölige Flüs- sig- keit		66,92 66,37	6,02 6,03	15,12 16,65	5,58 6,13	6,37 4,82	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

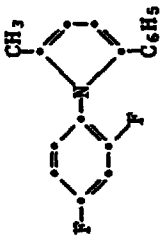
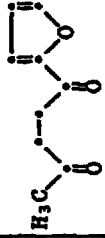
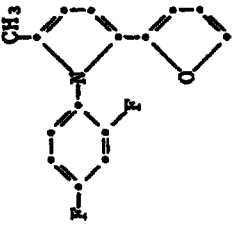
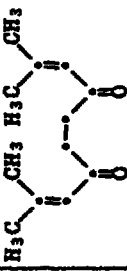
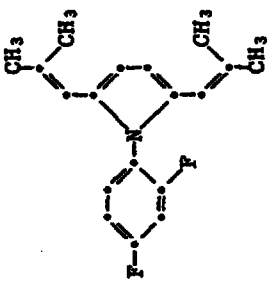
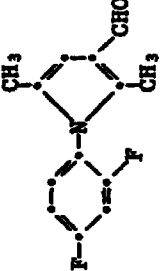
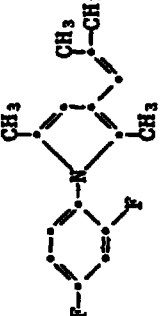
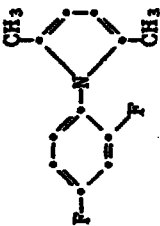
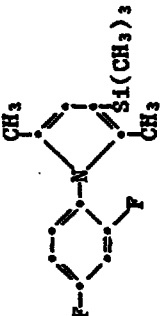
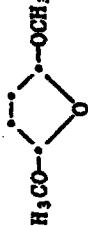
Bei- spiel	Diketon	Produkt	Isolierung /Reinigung	Aus- beute (%)	Konsi- stenz	Schmelz-/ Siede- punkt (°C)	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)				
							% C	% H	% F	% N	% O
5			Umkristal- lisation Ethanol	82	beige Nadeln	109	75,83 75,73	4,87 4,89	14,11 14,24	5,20 5,23	
6			Chromato- graphie SiO ₂ / Hexan	90	gelbe Kristalle	44	69,49 69,66	4,28 4,43	14,66 14,52	5,40 5,37	6,17 6,02
7			Umkristal- lisation Ethanol	39	gelbliche Kristalle	104	75,24 75,10	6,67 6,68	13,22 13,27	4,88 4,99	- -

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp.	Edukt	Produkt	Isolierung /Reinigung	Aus- beute (%)	Konsi- stenz	Schmelz- /Siede- punkt (°C)	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)				
							% C	% H	% F	% N	% O
8	 $\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{I}^- / \text{KO-}$ <i>t</i> -Butyl		Chromato- graphie SiO_2 / Hexan: Ether (1:1)	82	gelbliche Flüssig- keit		73.54	6.56	14.54	5.36	
9	 CF_3SO_3 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$		Kugelfrohr- destilla- tion	65	hellgelbe Flüssig- keit	170 2×10^{-1} mbar	64.48	6.86	13.60	5.01	10.05
10	 $\text{H}_3\text{CO-}$ OCH_3 2,4-Difluoranilin		Wasser- dampf- destilla- tion	93	farblose Kristalle	42	67.04	3.94	21.21	7.82	-
							67.11	3.99	21.37	7.92	-

Beispiel 11: Zu 0,1 mol 1-(2,4-Difluorphenyl)-2,5-dimethylpyrrol (Produkt von Beispiel 1) wird eine Lösung, bestehend aus 18 g 40 % Dimethylamin in Wasser (= 0,16 mol Dimethylamin), 13,7 g 35 %ige Formalinlösung (= 0,16 mol Formaldehyd) und 15 ml Eisessig zugetropft. Die entstehende Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, bis gemäss chromatographischer Analyse das Edukt umgesetzt ist. Mit verdünnter Natronlauge wird basisch gestellt, das Produkt in Ether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das nach Einengen der Lösung anfallende Rohprodukt kann als solches für die nächste Stufe

verwendet oder durch eine Kurzwegdestillation weiter gereinigt werden. Weitere Angaben sind in Tabelle 2 enthalten.

Beispiele 12 - 21: Die Verbindungen wurden nach dem für Beispiel 11 gegebenen Verfahren hergestellt. Die verwendeten Edukte, Molequivalente und Reaktionstemperaturen sind in Tabelle 2 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

Bei- spiel	Pyrrol	Amin (Molequi- valente Amin und CH ₂ O) Reaktions- temperatur	Produkt	Ausbeute	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)		
					% C	% H	% N
11	Verbin- dung aus Bsp. 1	HN(CH ₃) ₂ (1,6) RT		84 %	68,16 67,83	6,86 6,91	10,60 10,55
12	Verbin- dung aus Bsp. 1	HN(CH ₃) ₂ (3,2) 50°C		88 %	67,26 66,99	7,84 7,91	13,07 13,12
13	Verbin- dung aus Bsp. 1	 (1,6) RT		99 %	70,56 69,48	7,90 8,32	9,14 9,54
14	Verbin- dung aus Bsp. 1	HN(C ₄ H ₉) ₂ (1,6) RT		53 %	72,38 72,43	8,68 8,46	8,04 7,78

Tabelle 2: (Fortsetzung)

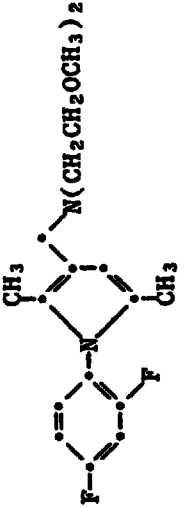
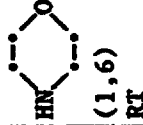
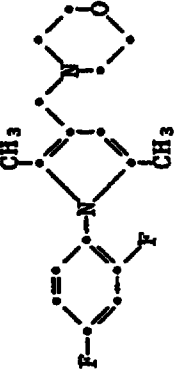
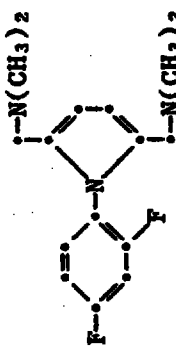
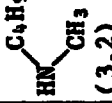
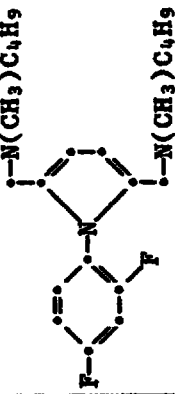
Bei- spiel	Pyrrol	Amin (Molequi- valente Amin und CH ₂ O) Reaktions- temperatur	Produkt	Ausbeute	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)		
					% C	% H	% N
15	Verbin- dung aus Bsp. 1	HN(CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂ (1,6) RT		69 %	64,75 64,34	7,44 7,52	7,95 7,86
16	Verbin- dung aus Bsp. 1	 (1,6) RT		45 %	66,65 66,44	6,58 6,51	9,14 8,96
17	Verbin- dung aus Bsp. 10	HN(CH ₃) ₂ (3,2) 50°C		76 %	65,51 65,51	7,22 7,15	14,32 14,07
18	Verbin- dung aus Bsp. 10	 (3,2) 50°C		93 %	69,99 69,61	8,81 8,94	11,13 11,01

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Bei- spiel	Pyrrol	Amin (Molequi- valente Amin und CH ₂ O) Reaktions- temperatur	Produkt	Ausbeute	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)		
					% C	% H	% N
19	Verbin- dung aus Bsp. 10	HN(C ₄ H ₉) ₂ (3,2) 50°C		68 %	72,84 72,60	9,82 9,96	9,10 9,32
20	Verbin- dung aus Bsp. 10	HN(CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂ (3,2) 50°C		81 %	61,26 61,35	8,14 7,92	8,93 8,76
21	Verbin- dung aus Bsp. 10	 (3,2) 50°C		95 %	63,65 63,38	6,68 7,02	11,13 11,36

Beispiele 22 und 23: 0,2 Mol des in Tabelle 3 angegebenen Pyrrolaldehydes (hergestellt durch Formylierung des entsprechenden Pyrrols mit POCl₃/DMF nach J. Chem. Soc. 1954, 3842) werden in 400 ml trockenem Diethylether mit 0,05 mol LiAlH₄ versetzt und die Suspension zum Rückfluss erwärmt, bis im Dünnschicht-Chromatogramm kein Edukt mehr nachgewiesen werden kann. Nach Hydrolyse mit wässriger MgSO₄-Lösung wird die Etherphase getrocknet und eingedampft, wobei der entsprechende Alkohol (Hy-

droxymethylpyrrol) hinterbleibt. Dieser wird mit einer Suspension von 0,2 mol NaH in 100 ml trockenem Diethylether gerührt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Alkohol mehr nachgewiesen werden kann. Danach werden 0,3 mol Methyljodid zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Waschen mit Wasser wird die Etherlösung getrocknet und eingedampft. Das rohe Methoxymethylpyrrol wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Hexan/Ethylacetat) gereinigt. Weitere Angaben siehe Tabelle 3

Beispiel 24: 0,1 Mol des Aminomethylpyrrols aus Beispiel 11 wird in 20 ml Ethanol gelöst und unter Kühlen mit 0,1 mol Methyljodid versetzt. Nach 30 Min. wird das ausgefallene Salz abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und zu einer Lösung von 0,14 mol C_2H_5ONa in Ethanol gegeben. Die Suspension wird 4 Tage zum Rückfluss erwärmt und dann auf Wasser gegossen. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert und durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt. Weiter Angaben in Tabelle 3.

15

20

25

30

35

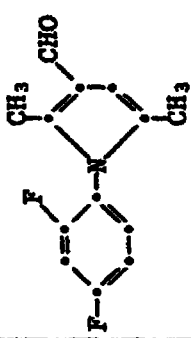
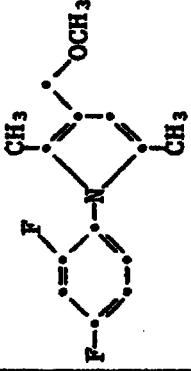
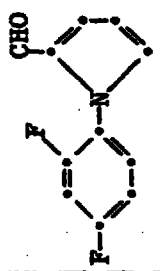
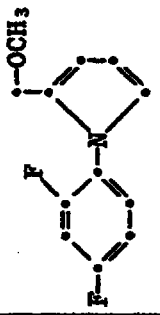
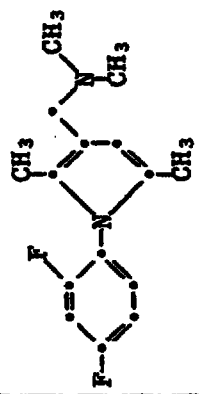
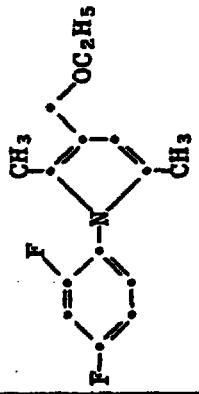
40

45

50

55

Tabelle 3:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeuten (1. Stufe/ 2. Stufe)	Analysen (Zeile 1: berechnet, Zeile 2: gefunden)		
				% C	% H	% N
22			78 % 56 %	66,92 67,02	6,02 5,99	5,57 5,62
23			88 % 37 %	64,57 64,51	4,97 5,19	6,27 6,07
24			11 %	67,91 67,82	6,46 6,47	5,28 5,13

B) Herstellung der Titanocene

Beispiele 25 - 35: Unter Argon wird die jeweils in Tabelle 4 angegebene Menge Fluoraromat im jeweiligen Lösungsmittel gelöst, bei -70°C tropfenweise mit der entsprechenden Menge 1,6 molarer Butyllithium-Hexan-Lösung versetzt und noch eine Stunde bei -70°C gerührt. Anschliessend wird die

angegebene Menge Titanocendichlorid in einer Portion zugegeben, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird im Vakuum vollständig eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan oder Chloroform extrahiert und die Extrakte filtriert. Das Filtrat wird erneut eingedampft und der verbleibende Rückstand wie in Tabelle 5 angegeben gereinigt.

Die Produkte haben gelb-orange bis rot-orange Farbe. Die Produkte sind kristallin. Alle Produkte sind unter Lichtausschuss stabil und nicht luftempfindlich.

In den folgenden Tabellen bedeuten Cp Cyclopentadienyl und Me Methyl. Die chromatographische Reinigung geschieht an Säulen aus Aluminiumoxid (Woelm) neutral (= Al_2O_3) oder aus Kieselgel 60 (Merck) (= SiO_2).

Beispiel 36: 44,7 g N-2,4-Difluorphenyl-pyrrol werden in 750 ml absolutem Diethylether gelöst und auf -75°C abgekühlt. Unter N_2 werden 170 ml einer 15 %igen Hexanlösung von Butyllithium zugetropft. Nach 1 stündigem Rühren bei -75°C werden 31,1 g Titanocendichlorid zugegeben. Nach dem Entfernen der Kühlung und dem Erreichen der Raumtemperatur wird die orange Suspension in 2 l Ethylacetat aufgenommen, dieses 3x mit H_2O gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Man erhält 73,5 g eines orangen Harzes.

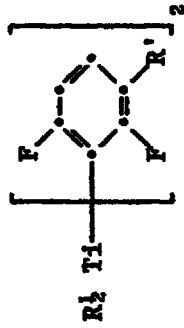
Das orange Harz wird über Nacht mit 250 ml Ethanol verrührt, wobei Kristallisation eintritt. Nach dem Filtrieren und dem Waschen mit etwas Ethanol erhält man 53,7 g helloranger Kristalle vom Fp. $165 - 166^\circ\text{C}$, Ausbeute 80,4 %. Zur Analyse kann das Produkt aus Aethanol umkristallisiert werden.

Beispiele 37 - 42: Es wurde wie in den Beispielen 25 - 35 vorgegangen. Weitere Angaben sind in den Tabellen 4 und 5 angeführt.

Tabelle 4

Bei- spiel	Titanverbindung/Menge	Fluoraromat gemäss Bei- spiel/Menge	Butyllithium 1.6 m in Hexan	Lösungs- mittel
25	cp ₂ TiCl ₂ /6,5 g	1: 10,4 g	31,25 ml	THF 250 ml
26	(Me ₃ Sicp) ₂ TiCl ₂ /10,2 g	1: 10,4 g	31,25 ml	THF 250 ml
27	(Me cp) ₂ TiCl ₂ /7,2 g	1: 10,4 g	31,25 ml	THF 250 ml
28	cp ₂ TiCl ₂ /4,8 g	2: 8,7 g	23,1 ml	THF 250 ml
29	cp ₂ TiCl ₂ /2,5 g	3: 5,8 g	12,5 ml	THF 140 ml
30	cp ₂ TiCl ₂ /2,0 g	4: 4,0 g	10 ml	THF 110 ml
31	cp ₂ TiCl ₂ /7,7 g	5: 16,2 g	37,5 ml	THF 400 ml
32	cp ₂ TiCl ₂ /2,2 g	6: 4,5 g	10,9 ml	THF 120 ml
33	cp ₂ TiCl ₂ /4,2 g	7: 9,2 g	20,05 ml	THF 200 ml
34	cp ₂ TiCl ₂ /2,4 g	8: 5,0 g	12,0 ml	THF 100 ml
35	cp ₂ TiCl ₂ /6,0 g	9: 13,0 g	29,1 ml	THF 300 ml
37	cp ₂ TiCl ₂ /1,9 g	11: 4,0 g	20,0 ml	THF 40 ml
38	cp ₂ TiCl ₂ /3,7 g	12: 10,4 g	20,3 ml	THF 220 ml
39	cp ₂ TiCl ₂ /3,7 g	15: 11,4 g	20,3 ml	THF 220 ml
40	cp ₂ TiCl ₂ /1,9 g	16: 4,6 g	10,0 ml	THF 40 ml
41	cp ₂ TiCl ₂ /3,7 g	17: 9,5 g	20,3 ml	THF 220 ml
42	cp ₂ TiCl ₂ /1,9 g	21: 5,1 g	10,0 ml	THF 40 ml

Tabelle 5



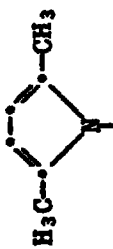
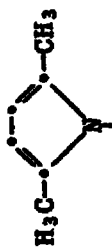
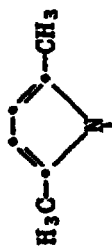
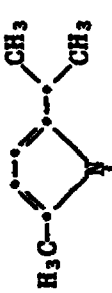
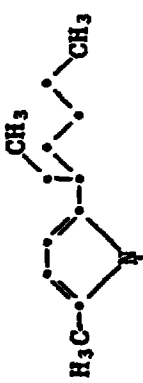
Bei- spiel	R ¹	R'	Reinigung	Schmelzpunkt (°C)
25	Cp		Umkristallisation Diethylether/Hexan	205 (Zersetzung)
26	Me ₃ SiCp		Waschen mit Pentan	113
27	MeCp		Waschen mit Pentan	106
28	Cp		Chromatographie: Hexan; Hexan/Di- ethylether	197
29	Cp		Chromatographie wie Beispiel 28	74

Tabelle 5 (Fortsetzung)

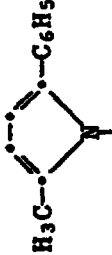
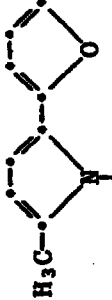
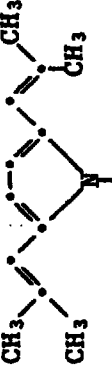
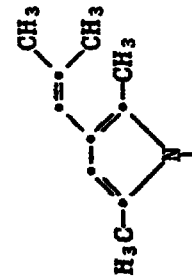
Bei- spiel	R ¹	R'	Reinigung	Schmelzpunkt (°C)
30	Cp		Chromatographie: Hexan/Ether	72
31	Cp		Umkristallisation Diethylether/ Pentan	200
32	Cp		Umkristallisation 1. Hexan 2. Diethylether	203
33	Cp		Chromatographie wie Beispiel 28, Umkristallisation aus Diäthylether/ Pentan	Zersetzung > 100
34	Cp		Umkristallisation Diethylether	Zersetzung > 100

Tabelle 5 (Fortsetzung)

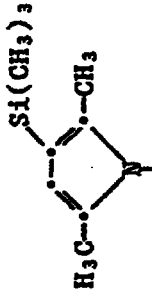
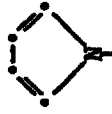
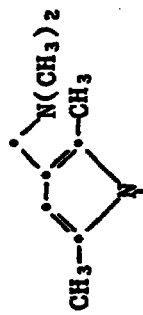
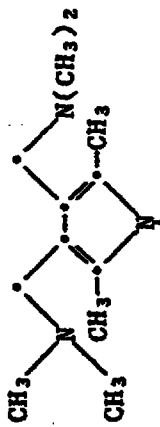
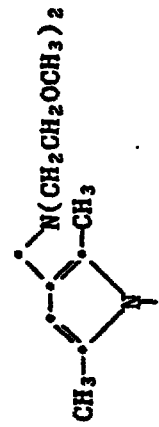
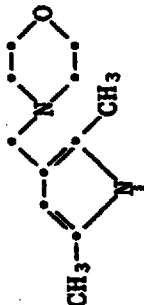
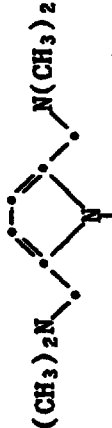
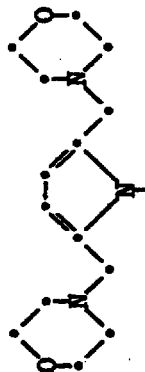
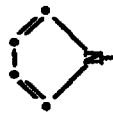
Bei- spiel	R ¹	R ¹	Reinigung	Schmelzpunkt (°C)
35	Cp		Waschen mit Hexan	130
36	Cp		Umkristallisation Ethanol	160
37	Cp		Umkristallisation aus CH ₂ Cl ₂ /Hexan	75-80
38	Cp		Extraktion mit H ₂ O; Umkristalli- sation aus Hexan	108
39	Cp		Waschen mit Hexan Umkristalli- sation aus CH ₂ Cl ₂ /Hexan	ab 70

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	R ¹	R'	Reinigung	Schmelzpunkt (°C)
40	Cp		Waschen mit Hexan; Umkristallisation aus CH ₂ Cl ₂ /Hexan	197-200
41	Cp		Umkristallisation aus CH ₂ Cl ₂ /Hexan	175
42	Cp		Chromatographie Umkristallisation aus CH ₂ Cl ₂ /Hexan	100-105
43	MeCp		Chromatographie Ethylacetat/Hexan	85°

c) Anwendungsbeispiele

Beispiel 43: Photohärtung eines Acrylat-Gemisches. Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

	Feststoffgehalt
150,30 g Scripset 540 ¹⁾ (30 %-ige Lsg. in Aceton)	45,1 g
48,30 g Trimethylolpropantriacylat	48,3 g
6,60 g Polyethylenglykoldiacrylat	6,6 g
0,08 g Kristallviolett	
205,28 g	100,0 g

¹⁾ Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Monsanto)

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Menge an Photoinitiator oder Initiatorgemischen vermischt. Bei den Initiatorgemischen handelt es sich um Lösungen eines Titanocens in einem flüssigen Initiator aus einer 1:1-Mischung von α -Hydroxycyclohexylphenylketon und Benzophenon. Alle Operationen werden unter Rotlicht oder Gelblicht ausgeführt.

Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 150 μm auf 200 μm Aluminiumfolie (10 x 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 μm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stauffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 5 KW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 20 Sekunden und einer zweiten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 120 Sekunden mit Entwickler A entwickelt und anschliessend bei 60°C 15 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben. Entwickler A enthält 15 g Natriummetasilikat-9H₂O; 0,16 g KOH; 3 g Polyethylenglykol 6000; 0,5 g Lävulinsäure und 1000 g deionisiertes Wasser.

Tabelle 6

Menge Photoinitiator ^{*)}		Zahl der abgebildeten Stufen	
Titanocen von Beispiel	Initiator	nach 20 s	nach 40 s Belichtung
0,3 % von 14	-	17	19
0,3 % von 14	1,7 %	18	20
0,3 % von 15	-	14	16
0,3 % von 15	1,7 %	15	18
0,3 % von 17	-	14	16
0,3 % von 17	1,7 %	16	18
0,3 % von 20	-	16	18
0,3 % von 20	1,7 %	17	19
0,3 % von 16	-	15	17
0,3 % von 18	-	11	13
0,3 % von 19	-	13	15
0,3 % von 21	-	14	16
0,3 % von 25	-	16	20
0,3 % von 26	-	13	16
0,3 % von 36	-	15	18
0,3 % von 43	-	12	14
0,2 % von 11	-	15	17
0,2 % von 12	-	11	13
0,2 % von 13	-	10	12

^{*)} bezogen auf die photohärtbare Zusammensetzung

Beispiel 44: Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

- 37,64 g Sartomer SR 444 (Pentaerythritol-triacrylat) (Sartomer Company, Westchester)
- 5 10,76 g Cymel 301 Hexamethoxymethylmelamin (Cyanamid)
- 47,30 g Carboset 525 (Thermoplastisches Acrylat mit Carboxylgruppen/B.F. Goodrich)
- 4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF)
- 100,00 g der obigen Mischung
- 0,50 g Irgalitgrün GLN
- 10 319,00 g Methylenchlorid
- 30,00 g Methanol
- 450,00 g

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen an Titanocen vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht oder Gelblicht ausgeführt.

- 15 Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 200 μm auf 200 μm Aluminiumfolie (10 x 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 μm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optische Dichte (Stauffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe
- 20 wird dann mit einer 5 KW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 20 Sekunden und in einer zweiten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit Entwickler A entwickelt und anschliessend bei 60°C 15 Min. im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen
- 25 bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Menge von Titanocen ^{*)} von Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen	
	nach 20 s	nach 40 s Belichtung
0,3 % von 14	13	15
0,3 % von 15	12	15
0,3 % von 16	11	14
0,3 % von 17	12	14
0,3 % von 18	10	13
0,3 % von 19	10	13
0,3 % von 20	11	13
0,3 % von 21	12	14
0,3 % von 25	13	16
0,3 % von 36	15	17
0,3 % von 39	8	10
0,3 % von 42	7	10
0,3 % von 43	13	15

^{*)} bezogen auf die lösungsmittelfreie photohärtbare Zusammensetzung



Patentansprüche

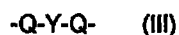
1. Titanocene der Formel I



worin beide R^1 unabhängig voneinander gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{18} -Alkyl oder -Alkoxy, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, SiR^4_3 , GeR^4_3 , Cyano oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl^o, Indenyl^o, 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl^o bedeuten oder beide R^1 zusammen für einen gegebenenfalls wie zuvor substituierten Rest der Formel II



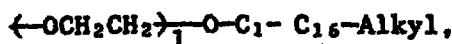
stehen, worin $X \{CH_2\}_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, SiR^4_2 , $SiR^4_2-O-SiR^4_2$, GeR^4_2 oder SnR^4_2 ist, und R^4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl oder C_7 - C_{16} -Aralkyl bedeutet, R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluoratom substituiert ist und wobei der aromatische Ring weitere Substituenten enthalten kann, R^3 unabhängig die Bedeutung von R^2 hat oder R^2 und R^3 zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,



in dem Q für einen carbocyclischen aromatischen Ring steht, wobei die beiden Bindungen jeweils in Orthostellung zur Y-Gruppe stehen und die zweiten Orthostellungen zur Titankohlenstoffbindung jeweils durch ein Fluoratom substituiert sind und wobei Q weitere Substituenten enthalten kann, und Y CH_2 , Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, NR^4 , O, S, SO, SO_2 , CO, SiR^4_2 , GeR^4_2 oder SnR^4_2 bedeutet und R^4 die zuvor angegebene Bedeutung hat, wobei die Titanocene dadurch gekennzeichnet sind, dass R^2 und R^3 durch einen Rest der Formel IV substituiert sind,



worin R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, unsubstituiertes oder mit C_2 - C_8 -Dialkylamino oder -aminomethyl, Bis[2-(C_1 - C_4 -alkoxy)ethyl]amino oder -aminomethyl, Morpholino, Morpholinylmethyl, Piperidino, Piperidinylmethyl, N-Methylpiperazino, N-Methylpiperazinylmethyl, Pyrrolidino, Pyrrolidinylmethyl, quaternärem C_3 - C_{10} -Trialkylammonium oder -ammoniummethyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy,

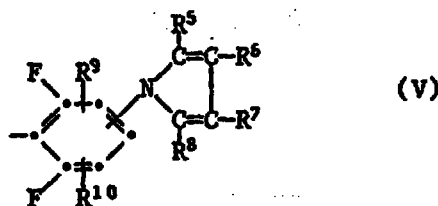


worin I eine Zahl von 1 bis 20 ist, 1,3-Dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, $-OCH_2CH_2O-$, C_1 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyloxy, C_2 - C_{12} -Alkanoyl, C_1 - C_{12} -Alkylthio, Halogen, Cyano oder SiR^4_3 , worin R^4 die zuvor angegebene Bedeutung hat, substituiertes lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Aralkyl oder -Alkaryl, C_8 - C_{10} -Alkaralkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, 2-Furyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl,



C₅-C₈-Cycloalkenyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl oder C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl bedeuten; oder -CHO, -SiR⁴₃ oder -GeR⁴₃ darstellen, worin R⁴ die zuvor angegebene Bedeutung hat; oder R⁵ und R⁶ und/oder R⁷ und R⁸ oder R⁵ und R⁷ jeweils zusammen -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=CH-C(R¹¹)=CR-, -CH₂OCH₂- oder -CH₂N(C₁-C₄-Alkyl)CH₂- sind, worin R¹¹ Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkanoyloxy bedeutet.

2. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Cyclopentadienyl^o oder Methylcyclopentadienyl^o ist.
3. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ die gleiche Bedeutung haben.
4. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R² in beiden Orthostellungen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluor substituiert ist.
5. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ für 2,6-Difluorphen-1-yl stehen, an das ein Rest der Formel IV gebunden ist, und das weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten enthalten kann.
6. Titanocene gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I beide R¹ Cyclopentadienyl^o oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl^o und R² und R³ Reste der Formel V



bedeuten, worin R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für H oder F stehen.

7. Titanocene gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel V die Pyrrolgruppe in Orthostellung zu einem F-Atom gebunden ist.
8. Titanocene gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R⁹ und R¹⁰ für H stehen.
9. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₇- oder C₈-Aralkyl oder -Alkaryl, Phenyl, 2-Furyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkanoyl oder C₂-C₅-Alkoxycarbonyl bedeuten; oder -CHO oder SiR⁴₃ darstellen, worin R⁴ C₁-C₈-Alkyl ist.
10. Titanocene gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Benzyl, Phenyl, 2-Furyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkanoyl oder C₂-C₅-Alkoxycarbonyl bedeuten; oder -CHO oder SiR⁴₃ darstellen, worin R⁴ C₁-C₄-Alkyl ist.
11. Titanocene gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl oder 2-Furyl darstellen oder SiR⁴₃ bedeuten, worin R⁴ C₁-C₄-Alkyl ist.
12. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel IV R⁶ oder R⁶ und R⁷ für H stehen.



13. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel VI



- 10 worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Z für Halogen, besonders Chlor, steht, mit einem Mol LiR² und einem Mol LiR³ oder mit 1 Mol Li₂QYQ umgesetzt, wobei R², R³ und QYQ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und danach die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise isoliert.
- 15 14. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I nach Anspruch 1 als Photoinitiator.
- 20 15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein von (b) verschiedener Photoinitiator (c) enthalten ist.
- 25 16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, enthaltend als Photoinitiator (c) einen Benzoinalkylether, ein Benzophenon, ein Benzilketal, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α-Hydroxy- oder α-Aminoacetophenon oder ein α-Hydroxycycloalkylphenylketon oder Mischungen davon als zusätzlichen Photoinitiator.
- 30 17. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 14 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial.
- 35 18. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 14 oder Anspruch 15 beschichtet ist.
- 40 19. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 18 bildmässig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.
- 45 20. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 1 alleine oder zusammen mit anderen Initiatoren als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung.
21. Photoinitiatorengemisch, enthaltend einen Photoinitiator vom Typ der Benzoinalkylether, Benzophenone, Benzilketale, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Dialkoxyacetophenone, α-Hydroxyacetophenone, α-Hydroxycycloalkylphenylketone, α-Aminoacetophenone oder Mischungen hiervon und ein Titanocen der Formel I gemäss Anspruch 1.

Claims

- 50 1. A titanocene of the formula I



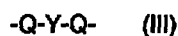
in which both R¹ radicals, independently of one another, are cyclopentadienyl^o, indenyl^o or 4,5,6,7-



tetrahydroindenyl⁹, each of which is unsubstituted or mono- or polysubstituted by C₁-C₁₈alkyl or -alkoxy, C₂-C₁₈alkenyl, C₅-C₈cycloalkyl, C₆-C₁₆aryl, C₇-C₁₆aralkyl, SiR₃⁴, GeR₃⁴, cyano or halogen, or both R¹ radicals together are a radical of the formula II



10 unsubstituted or substituted as above, in which X is -(CH₂)_n where n = 1, 2 or 3, unsubstituted or phenyl-substituted alkylidene having 2 to 12 carbon atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, SiR₂⁴, SiR₂⁴-O-SiR₂⁴, GeR₂⁴ or 2nR₂⁴, and R⁴ is C₁-C₁₂alkyl, C₅-C₁₂cycloalkyl, C₆-C₁₆aryl or C₇-C₁₆aralkyl, R² is a 6-membered carbocyclic or 5- or 6-membered heterocyclic aromatic ring which is substituted by fluorine atoms in at least one of the two ortho-positions to the titanium-carbon bond, and
15 in which the aromatic ring may contain further substituents, R³, independently, is as defined for R² or R² and R³ together are a radical of the formula III

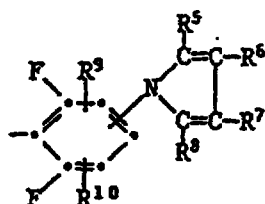


20 in which Q is a carbocyclic aromatic ring where the two bonds are each in the ortho-position to the y group and the second ortho-position to the titanium-carbon bond is in each case substituted by a fluorine atom and where Q may contain further substituents, and Y is CH₂, alkylidene having 2 to 12 carbon atoms, cycloalkylidene having 5 to 7 ring carbon atoms, NR⁴, O, S, SO, SO₂, CO, SiR₂⁴, GeR₂⁴ or SnR₂⁴, and R⁴ is as defined above, wherein, in the titanocenes, R² and R³ are substituted by a
25 radical of the formula IV



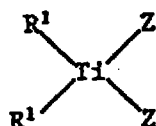
35 in which R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸, independently of one another, are a hydrogen atom, linear or branched C₁-C₁₈alkyl, C₂-C₅alkenyl, C₇-C₉aralkyl or -alkaryl, C₈-C₁₀alkaralkyl, C₆-C₁₀aryl, 2-furyl, C₅-C₈cycloalkyl, C₅-C₈cycloalkenyl, C₂-C₁₂alkanoyl or C₂-C₁₂alkoxycarbonyl each of which is unsubstituted or substituted by C₂-C₈dialkylamino or -aminomethyl, bis-[2-(C₁-C₄alkoxy)ethyl] amino or -aminomethyl, morpholino, morpholinylmethyl, piperidino, piperidinylmethyl, N-methylpiperazino, N-methylpiperazinylmethyl, pyrrolidino, pyrrolidinylmethyl, quaternary C₃-C₁₀trialkylammonium or -ammoniummethyl, C₁-C₁₂alkoxy, -(OCH₂CH₂)₁-O-C₁-C₁₆alkyl in which 1 is a number from 1 to 20, 1,3-dioxolan-2-yl, 4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, -OCH₂CH₂O-, C₁-C₁₂alkoxycarbonyl, C₂-C₁₂alkanoyloxy, C₂-C₁₂alkanoyl, C₁-C₁₂alkythio, halogen, cyano or SiR₃⁴ in which R⁴ is as defined above; or are -CHO, -SiR₃⁴ or -GeR₃⁴ in which R⁴ is as defined above; or R⁵ and R⁶ and/or R⁷ and R⁸ or R⁶ and R⁷ in each case together are
40 -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=CH-C(R¹¹)=CR-, -CH₂OCH₂- or -CH₂N(C₁-C₄alkyl)CH₂- in which R¹¹ is hydroxyl, C₁-C₄alkoxy or C₂-C₄alkanoyloxy.

2. A titanocene according to claim 1, wherein R¹ is cyclopentadienyl⁹ or methylcyclopentadienyl⁹.
3. A titanocene according to claim 1, wherein R² and R³ are identical.
4. A titanocene according to claim 1, wherein the R² radical is substituted by fluorine in both the ortho-positions to the titanium-carbon bond.
5. A titanocene according to claim 1, wherein R² and R³ are 2,6-difluorophen-1-yl to which a radical of the formula IV is bound, and which may contain a further 1 or 2 identical or different substituents.
6. A titanocene according to claim 5, wherein, in the formula I, both R¹ radicals are cyclopentadienyl⁹ or C₁-C₄alkyl-substituted cyclopentadienyl⁹, and R² and R³ are radicals of the formula V



(V)

- in which R^5 , R^6 , R^7 and R^8 are as defined in claim 1, and R^9 and R^{10} , independently of one another, are H or F.
7. A titanocene according to claim 6, wherein, in the formula V, the pyrrole group is bound in the ortho-position to an F atom.
 8. A titanocene according to claim 6, wherein R^9 and R^{10} are H.
 9. A titanocene according to claim 1, wherein R^5 , R^6 , R^7 and R^8 , independently of one another, are a hydrogen atom or unsubstituted or substituted C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_2 - or C_8 aralkyl or -alkaryl, phenyl, 2-furyl, C_5 - or C_6 cycloalkyl, C_5 - or C_6 cycloalkenyl, C_2 - C_8 alkanoyl or C_2 - C_5 alkoxycarbonyl; or are -CHO or SiR_3^4 in which R^4 is C_1 - C_8 alkyl.
 10. A titanocene according to claim 9, wherein R^5 , R^6 , R^7 and R^8 , independently of one another, are a hydrogen atom, or unsubstituted or substituted C_2 - C_8 alkyl, C_2 - C_4 alkenyl, benzyl, phenyl, 2-furyl, C_5 - or C_6 cycloalkyl, C_2 - C_6 alkanoyl or C_2 - C_5 alkoxycarbonyl; or are -CHO or SiR_3^4 in which R^4 is C_1 - C_4 alkyl.
 11. A titanocene according to claim 9, wherein R^5 , R^6 , R^7 and R^8 , independently of one another, are a hydrogen atom or unsubstituted or substituted C_1 - C_8 alkyl, C_2 - C_4 alkenyl, phenyl or 2-furyl or are SiR_3^4 in which R^4 is C_1 - C_4 alkyl.
 12. A titanocene according to claim 1, wherein, in the formula IV, R^6 or R^5 and R^7 are H.
 13. A process for the preparation of a titanocene of the formula I according to claim 1, wherein 1 mole of a compound of the formula VI



(VI),

in which R^1 is as defined in claim 1 and Z is halogen, particularly chlorine, is reacted with one mole of LiR^2 and with one mole of LiR^3 or with 1 mole of Li_2QYQ , where R^2 , R^3 and QYQ are as defined in claim 1, and the compound of the formula I is then isolated in a manner known per se.

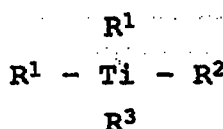
14. A radiation-polymerizable composition, containing (a) at least one non-volatile, monomeric, oligomeric or polymeric compound containing at least one polymerizable, ethylenically unsaturated double bond, and (b) at least one titanocene of the formula I according to claim 1 as photoinitiator.
15. A composition according to claim 14, wherein, in addition, at least one photoinitiator (c) other than (b) is present.
16. A composition according to claim 15 which contains, as photoinitiator (c), a benzoin alkyl ether, a benzophenone, a benzil ketal, a 4-aryloxy-1,3-dioxolane, a dialkoxycetophenone, an α -hydroxy- or α -aminoacetophenone or an α -hydroxycycloalkyl phenyl ketone, or a mixture thereof, as an additional photoinitiator.



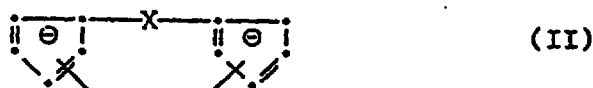
17. The use of a composition according to claim 14 for the production of surface coatings, printing inks, printing plates, resist materials or as image-recording materials.
18. A coated substrate which is coated on at least one surface with a composition according to claim 14 or claim 15.
19. A process for photographic production of relief images, wherein a coated substrate according to claim 18 is exposed imagewise, and the unexposed areas are then removed using a solvent.
20. The use of a titanocene of the formula I according to claim 1, alone or together with other initiators, as photoinitiators for photopolymerization of non-volatile, monomeric, oligomeric or polymeric compounds containing at least one polymerizable, ethylenically unsaturated double bond.
21. A photoinitiator mixture which contains a photoinitiator of the benzoin alkyl ether, benzophenone, benzil ketal, 4-aryl-1,3-dioxolane, dialkoxyacetophenone, α -hydroxyacetophenone, α -hydroxycycloalkyl phenyl ketone or α -aminoacetophenone type, or a mixture thereof, and a titanocene of the formula I according to claim 1.

Revendications

1. Titanocènes de formule I

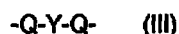


où les deux R^1 signifient chacun, indépendamment l'un de l'autre, un cyclopentadiényle^o, un indényle^o ou un 4,5,6,7-tétrahydroindényle^o mono- ou polysubstitués par un alkyle ou un alcoxy en C_1-C_{18} , un alcényle en C_2-C_{18} , un cycloalkyle en C_5-C_6 , un aryle en C_6-C_{16} , un arylalkyle en C_7-C_{16} , SiR_3^4 , GeR_3^4 , un cyanogène ou un halogène, ou les deux R^1 ensemble représentent un radical de formule II éventuellement substitué comme indiqué ci-dessus

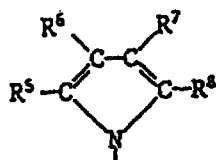


où $X-(CH_2)_n$ - avec $n = 1, 2$ ou 3 , est un alkylidène comportant de 2 à 12 atomes de C éventuellement substitué par un phényle, un cycloalkylidène comportant de 5 à 7 atomes de carbone cyclique, SiR_2^4 , $SiR_2^4-O-SiR_2^4$, GeR_2^4 ou SnR_2^4 et R^4 signifie un alkyle en C_1-C_{12} , un cycloalkyle en C_5-C_{12} , un aryle en C_6-C_{16} ou un aralkyle en C_7-C_{16} .

R^2 signifie un cycle aromatique carbocyclique à 6 chaînons ou hétérocyclique à 5 à 6 chaînons, qui est substitué par des atomes de fluor au moins dans une des deux positions ortho par rapport à la liaison titane-carbone et le cycle aromatique pouvant comporter d'autres substituants, R^3 indépendamment à la signification de R^2 ou R^2 et R^3 ensemble sont un radical répondant à la formule III



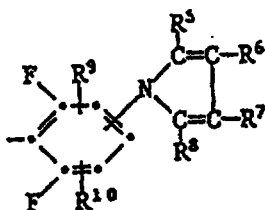
où Q représente un radical aromatique carbocyclique où les deux liaisons sont chacune en position ortho par rapport au groupement Y et la deuxième position ortho par rapport à la liaison titane-carbone est substituée chaque fois par un atome de fluor, Q pouvant être porteur d'autres substituants, et Y signifie CH_2 , un alkylidène avec 2 à 12 atomes de C, un cycloalkylidène avec 5 à 7 atomes de carbone cyclique, NR^4 , O, S, SO, SO_2 , CO, SiR_2^4 , GeR_2^4 ou SnR_2^4 et R^4 a la signification indiquée ci-dessus, les titanocènes sont alors caractérisés en ce que R^2 et R^3 sont substitués par un radical de formule IV



(IV)

dans laquelle R^5 , R^6 , R^7 et R^8 signifient chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} , un alcényle en C_2-C_5 , un aralkyle ou un alcaryle en C_7-C_9 , un alcaralkyle en C_8-C_{10} , un aryle en C_6-C_{10} , le 2-furyle, un cycloalkyle en C_5-C_8 , un cycloalcényle en C_5-C_8 , un alcanoyloxy en C_2-C_{12} ou un alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} linéaire ou ramifié, non substitué ou substitué par un dialkylamino-ou -aminométhyle en C_2-C_8 , un bis[2-(alcoxy C_1-C_4) éthyl]amino ou -aminométhyle, un morpholino, le morpholynylméthyle, un pipéridino, le pipéridynylméthyle, un N-méthylpipérazino, le N-méthylpipérazinylméthyle, un pyrrolidino, le pyrrolidynylméthyle, un trialkylammonium ou -ammoniumméthyl quaternaire en C_3-C_{10} , un alcoxy en C_1-C_{12} , un $(-OCH_2CH_2)_L$ -O-alkyle en C_1-C_{16} dans lequel L est un nombre allant de 1 à 20, le 1,3-dioxolan-2-yle, le 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-yle, $-OCH_2CH_2O-$, un alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} , un alcanoyloxy en C_2-C_{12} , un alcanoyloxy en C_2-C_{12} , un alkylthio en C_1-C_{12} , un halogène, un cyanogène ou SiR_3^4 où R^4 a la signification donnée auparavant; ou représentent $-CHO$, $-SiR_3^4$, ou $-GeR_3^4$ où R^4 a la signification donnée auparavant; ou R^5 et R^6 et/ou R^7 et R^8 ou R^5 et R^7 chaque fois ensemble sont $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-CH=CH-C(R^{11})=CH-$, $-CH_2OCH_2-$ ou $-CH_2N$ (alkyl en C_1-C_4) CH_2- où R^{11} signifie un hydroxyle, un alcoxy en C_1-C_4 , ou un alcanoyloxy en C_2-C_4 .

2. Titanocènes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R^1 est un cyclopentadiényle^o ou méthylcyclopentadiényle^o.
3. Titanocènes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R^2 et R^3 ont la même signification.
4. Titanocènes selon la revendication 1, caractérisés en ce que le radical R^2 est substitué par du fluor dans les deux positions ortho par rapport à liaison titane-carbone.
5. Titanocènes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R^2 et R^3 correspondent au 2,6-difluorophén-1-yle, auquel est lié un radical de formule IV et qui peut être porteur de 1 ou 2 autres substituants identiques ou différents.
6. Titanocènes selon la revendication 5, caractérisés en ce que les deux R^1 dans la formule 1 signifient le cyclopentadiényle^o ou un cyclopentadiényle^o substitué par un alkyle en $C-C_4$, et R^2 et R^3 des radicaux de formule V



(V)

dans laquelle R^5 , R^6 , R^7 et R^8 ont la signification donnée dans la revendication 1, et R^9 et R^{10} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre H ou F.

7. Titanocènes selon la revendication 6, caractérisés en ce que le groupe pyrrole dans la formule V est lié en position ortho par rapport à un atome de fluor.
8. Titanocènes selon la revendication 6, caractérisés en ce que R^9 et R^{10} correspondent à H.
9. Titanocènes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R^5 , R^6 , R^7 et R^8 signifient chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou, substitués ou non substitués, un alkyle en



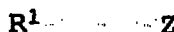
C₁-C₁₂, un alcényle en C₂-C₅, un aralkyle ou un alcaryle en C₇ ou en C₈, le phényle, le 2-furyle, un cycloalkyle en C₅ ou en C₆, un cycloalcényle en C₅ ou en C₆, un alcanoyle en C₂-C₈ ou un alcoxycarbonyle en C₂-C₅; ou représentent -CHO ou SiR₃⁴, ou R⁴ est un alkyle en C₁-C₈.

- 5 10. Titanocènes selon la revendication 9, caractérisés en ce que R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ signifient chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou, substitués ou non substitués, un alkyle en C₁-C₈, un alcényle en C₂-C₄, le benzyle, le phényle, le 2-furyle, un cycloalkyle en C₅ ou en C₆, un alcanoyle en C₂-C₈ ou un alcoxycarbonyle en C₂-C₅; ou représentent -CHO ou SiR₃⁴ où R⁴ est un alkyle en C₁-C₄.
- 10 11. Titanocènes selon la revendication 9 caractérisés en ce que R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ chacun indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène ou, substitués ou non substitués, un alkyle en C₁-C₈, un alcényle en C₂-C₄, un phényle -ou le 2-furyle ou signifient SiR₃⁴ où R⁴ est un alkyle en C₁-C₄.
- 15 12. Titanocènes selon la revendication 1 caractérisés en ce que dans la formule IV R⁵ ou R⁶ et R⁷ correspondent à H.
13. Procédé pour la préparation de titanocènes de formule I selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir une mole d'un composé de formule VI

20



25



30

dans laquelle R¹ a la signification donnée dans la revendication 1 et Z représente un halogène, surtout le chlore, avec une mole de LiR² et une mole de LiR³ ou avec une mole de Li₂QYQ, R², R³ et QYQ ayant la signification donnée dans la revendication 1 et après, on isole ensuite les composés de formule I de façon connue en soi.

35

14. Composition polymérisable par irradiation contenant (a) au moins un composé non volatil monomère, oligomère ou polymère avec au moins une double liaison à insaturation éthylénique polymérisable et (b) au moins un titanocène de formule I selon la revendication 1 en tant que photoamorceur.
15. Composition selon la revendication 14 caractérisée en ce qu'elle renferme en plus au moins un photo-amorceur (c) différent de (b).
16. Composition selon la revendication 15 contenant en tant que photo-amorceur (c) un éther benzoinalkylique, une benzophénone, un benzilcétal, un 4-aroyle-1,3-dioxolanne, une dialkylacétophénone, une α -hydroxy- ou α -aminoacétophénone ou une α -hydroxycycloalkulphénylcétone ou leurs mélanges en tant que photo-amorceur supplémentaire.
17. Utilisation d'une composition selon la revendication 14, pour la préparation de vernis, d'encre d'imprimerie, de clichés d'imprimerie, de matériaux de résists ainsi que de matériaux d'enregistrement d'images.
18. Substrat enduit dont au moins une surface est enduite d'une composition selon la revendication 14 ou la revendication 15.
19. Procédé pour la préparation Photographique de reproductions en relief caractérisé en ce qu'on irradie selon l'image un substrat enduit selon la revendication 18 et qu'on élimine ensuite les parties non exposées par un solvant.
20. Utilisation de titanocènes de formule I selon la revendication 1 seuls ou ensemble avec d'autres amorceurs en tant que photo-amorceurs pour la photopolymérisation de composés non volatiles monomères, oligomères ou polymères contenant au moins une double liaison polymérisable à insaturation éthylénique.



21. Mélange de photo-amorceurs contenant un photo-amorceur de type éther benzoinalkylique, benzophénone, benzilcétal, 4-aroyle-1,3-dioxolanne, dialkylacétophénone, α -hydroxyacétophénone, α -hydroxycycloalkylphénylcétone, α -aminocétophénone ou leurs mélanges et un titanocène de formule I selon la revendication 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55