

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1016815

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1016815

22 Ingediend: 06.12.2000

51 Int.Cl.⁷

C07C251/62, C07C271/28,
C07C317/32, C07C323/47,
C07D207/323, C07D209/86,
C07D333/22, C07D335/16,
C07D339/08, G03F7/031, G03F7/038,
G02F1/361, G02B1/04, G03F7/029,
C08F220/18

30 Voorrang:
15.12.1999 EP 99811160
17.07.2000 EP 00810629

41 Ingeschreven:
18.06.2001 I.E. 2001/08

47 Dagtekening:
14.05.2002

45 Uitgegeven:
01.07.2002 I.E. 2002/07

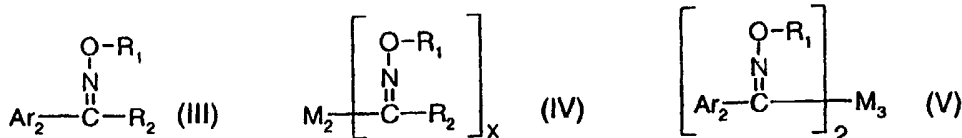
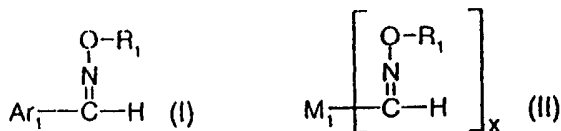
73 Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).

72 Uitvinder(s):
Kazahiko Kunimoto te Takatsuki (JP)
Hidetaka Oka te Takarazuka (JP)
Masaki Ohwa te Koebe (JP)
Hisatoshi Kura te Takarazuka (JP)
Junichi Tanabe te Takarazuka (JP)
Jean-Luc Birbaum te Binningen (CH)

74 Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Oximester-fotoinitiatoren.

57 De uitvinding heeft betrekking op nieuwe oximesterverbindingen met de formules I, II, III, IV en V volgens conclusie 1. De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van de nieuwe oximesterverbindingen als fotoinitiatoren in fotopolymeriseerbare samenstellingen, in het bijzonder resist-toepassingen. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het vormen van een soldeerresistpatroon door toepassing van de nieuwe oximesterverbindingen.



NL C 1016815

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Oximester-fotoinitiatoren

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe oximesterverbindingen en op de toepassing daarvan als fotoinitiatoren in fotopolymeriseerbare samenstellingen.

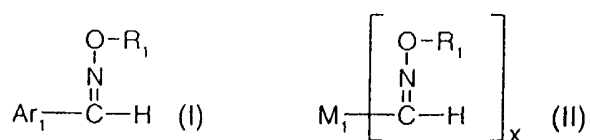
5 Uit het Amerikaanse octrooischrift 3558309 is bekend dat bepaalde oximesterderivaten fotoinitiatoren zijn. In US 4255513 worden oximesterverbindingen beschreven. In US 4202697 worden met acrylamino gesubstitueerde oximesters beschreven. In JP-A-7-140658, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4, Han'guk Somyu Konghakhoechi 1990, 27(9), 672-85, Macro-
10 molecules, 1991, 24(15), 4322-7 en European Polymer Journal, 1970, 933-943 worden enkele aldoximesterverbindingen beschreven.

In US 4590145 en JP-A-61-24558 worden verscheidene benzofenonoximesterverbindingen beschreven. In Chemical Abstract nr. 96:52526c, J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964), J. Chin. Chem. Soc. (Tiapai) 41 (5) 573-8, (1994), JP-A-62-273259 (= Chemical Abstract 109:83463w), JP-A-62-286961 (= Derwent nr. 88-025703/04), JP-A-62-
15 201859 (= Derwent nr. 87-288481/41), JP-A-62-184056 (= Derwent nr. 87-266739/38), US 5019482 en J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997) worden enkele p-alkoxyfenyloximesterverbindingen beschreven.

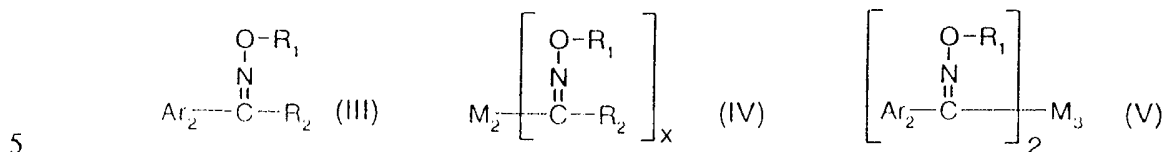
In de fotopolymerisatietechnologie bestaat er nog steeds behoefte aan zeer reactieve, gemakkelijk te bereiden en gemakkelijk te hanteren fotoinitiatoren. Daarnaast dienen dergelijke nieuwe fotoinitiatoren te voldoen aan de hoge eisen van de industrie met betrekking tot eigenschappen zoals bijvoorbeeld thermische stabiliteit en stabiliteit bij opslaan.
20

Verrassenderwijs is gevonden dat verbindingen met de formules I, II, III, IV en V

25



30



waarbij

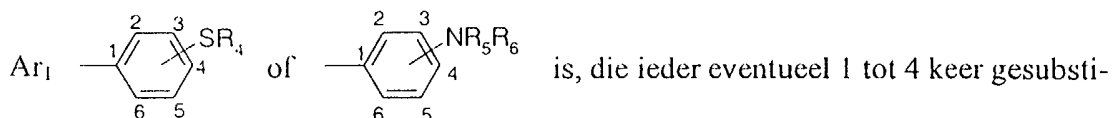
R_1 C_4 - C_9 cycloalkanoyl of C_1 - C_{12} alkanoyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen, fenyl of CN is; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat

10 ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, halogeen, CN, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_1 C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl, benzyloxycarbonyl; of fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;

15 R_2 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, halogeen, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_1 - C_{20} alkyl is of C_2 - C_{20} alkyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer halogeen, OH, OR_3 , fenyl, of fenyl dat is gesubstitueerd met OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_3 - C_8 cycloalkyl, C_2 - C_{20} alkanoyl; of benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_2 - C_{12} alkoxy-carbonyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of R_2 fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1 - C_6 alkyl, halogeen, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 - CONR_5R_6 , CN is;

20

25

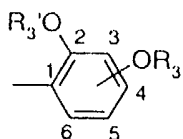


30 tueerd zijn met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, benzyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

met dien verstande, dat

- (i) als SR_4 2- $SC(CH_3)_3$ is, R_1 geen benzoyl is;
- (ii) als SR_4 2- SCH_3 of 4- SCH_3 is, R_1 geen 2-joodbenzoyl of 4-methoxybenzoyl is;
- (iii) NR_5R_6 geen 4- $N(CH_3)_2$ of 2-NHCO-fenyl is;
- 5 (iv) als NR_5R_6 2- NH_2 , 2-NHCOCH₃, 4-NHCOCH₃, 2-NHCOOCH₃ is, R_1 geen acetyl is;
- (v) als NR_5R_6 4-NHCO-fenyl is, R_1 geen benzoyl is; en
- (vi) als NR_5R_6 4- $N(CH_2CH_3)_2$ is, R_1 geen 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzoyl is;

10

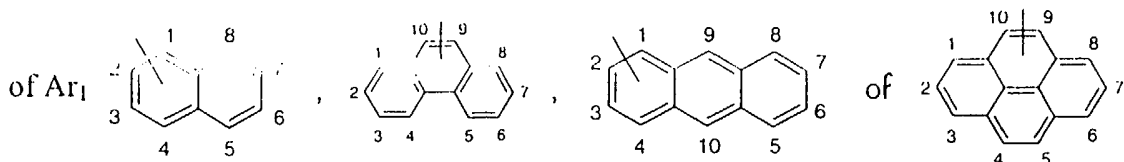
of Ar_1  is, dat eventueel 1 tot 3 keer is gesubstitueerd met halogeen, C_1 -

- 15 C_{12} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, benzyl, OR_3 , SOR_4 of SO_2R_4 , waarbij de substituenten OR_3 en/of OR_3' eventueel een 6 leden tellende ring vormen via de resten R_3 en/of R_3' met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring;

met dien verstande, dat

- 20 (vii) als Ar_1 2,4-dimethoxyfenyl is, R_1 geen acetyl of benzoyl is;
- (viii) als Ar_1 3,5-dibroom-2,4-dimethoxyfenyl is, R_1 geen chlooracetyl is; en
- (ix) als Ar_1 2,5-dimethoxyfenyl, 2-acetyloxy-3-methoxyfenyl, 2,4,5-trimethoxyfenyl, 2,6-diacetoxy-4-methylfenyl of 2,6-diacetoxy-4-acetoxymethylfenyl is, R_1 geen acetyl is;

25



- 30 is die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl; of ieder gesubstitueerd zijn met fenyl of met fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C_2 - C_{12} alkanoyl; C_2 - C_{12} alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is

door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; of ieder gesubstitueerd zijn met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

5

met dien verstande, dat

(x) Ar₁ geen 1-naftyl, 2-naftyl, 2-methoxy-1-naftyl, 4-methoxy-1-naftyl, 2-hydroxy-1-naftyl, 4-hydroxy-1-naftyl, 1,4-diacetyloxy-2-naftyl, 1,4,5,8-tetramethoxy-2-naftyl, 9-fenantryl, 9-antryl is; en

10

(xi) als Ar₁ 10-(4-chloorfenylthio)-9-antryl is, R₁ geen pivaloyl is;

of Ar₁ benzoyl, naftaleencarbonyl, fenantreencarbonyl, antraceencarbonyl of pyreencarbonyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer

15

OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen, fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄,

SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten

20

aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

met dien verstande, dat

(xii) als Ar₁ benzoyl is, R₁ geen acetyl, benzoyl of 4-methylbenzoyl is;

25

(xiii) als Ar₁ 4-benzoyloxybenzoyl of 4-chloormethylbenzoyl is, R₁ geen benzoyl is;

(xiv) als Ar₁ 4-methylbenzoyl, 4-broombenzoyl of 2,4-dimethylbenzoyl is, R₁ geen acetyl is;

of Ar₁ 3,4,5-trimethoxyfenyl of fenoxifyfenyl is;

of Ar₁ bifenylyl is, dat eventueel 1 tot 9 keer is gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂

30

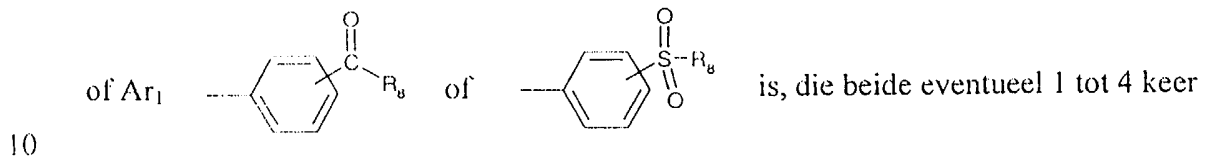
alkyl, C₄-C₉ cycloalkanoyl, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ en/of NR₅R₆, waarbij de substituenten C₁-C₁₂ alkyl, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C₁-C₁₂ alkyl, R₃, R₄, R₅, R₈ en/of R₆ met

verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

met dien verstande, dat

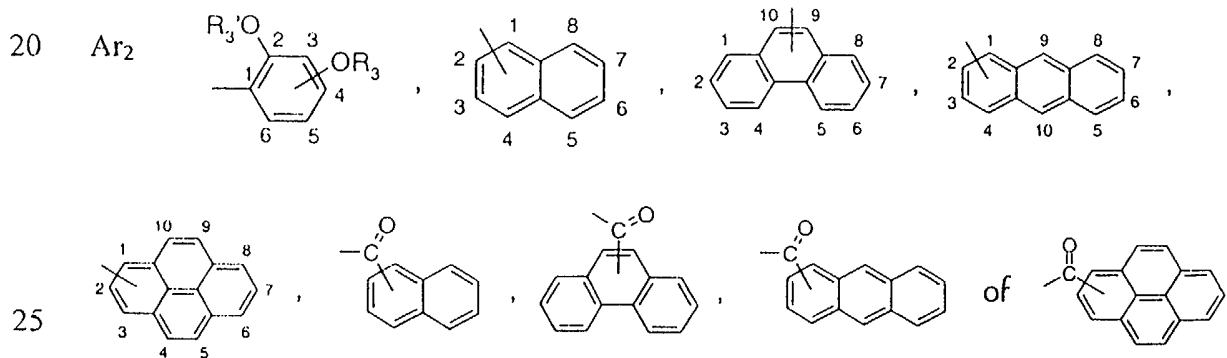
(xv) als Ar₁ 2-bifenylyl is, R₁ geen benzoyl is;

5



gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SR₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling of met de substituent R₈;

15 of Ar₁ thienyl of 1-methyl-2-pyrrolyl is; vooropgesteld dat R₁ acetyl is;



is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl; fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkokycarbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; fenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden

30

tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

met dien verstande, dat

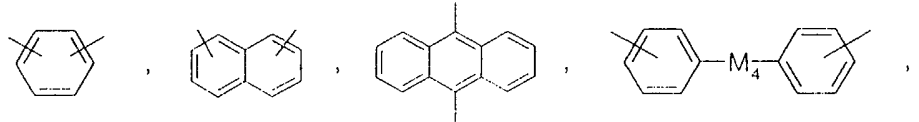
5 (xvi) als Ar_2 1-naftyl, 2-naftyl of 1-hydroxy-2-naftyl is, R_2 geen methyl, ethyl, n-propyl, butyl, fenyl of CN is;

(xvii) als Ar_2 2-hydroxy-1-naftyl, 2-acetoxy-1-naftyl, 3-fenantryl, 9-fenantryl of 9-antryl is, R_2 geen methyl is; en

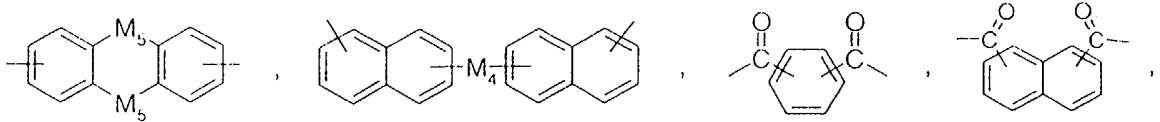
(xviii) als Ar_2 6-methoxy-2-naftyl is, R_1 geen $(CH_3)_3CCO$ of 4-chloorbenzoyl is;

10 x 2 of 3 is;

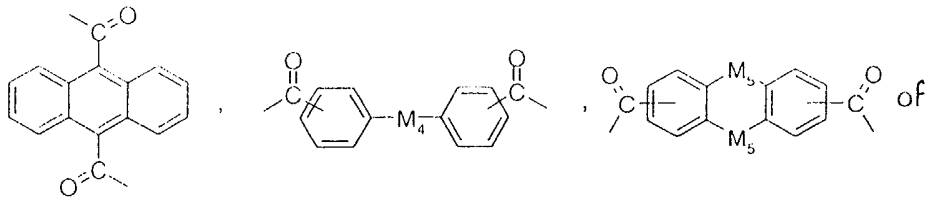
M_1 , als x 2 is,



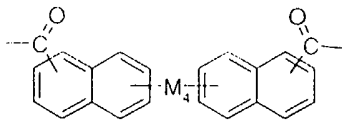
15



20



25

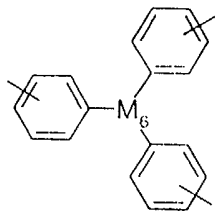


30

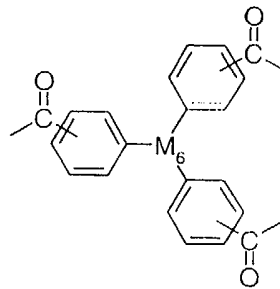
is, die ieder eventueel 1 tot 8 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;
 5 met dien verstande, dat

(xix) M₁ geen 1,3-fenyleen, 1,4-fenyleen, 1-acetoxy-2-methoxy-4,6-fenyleen of 1-methoxy-2-hydroxy-3,5-fenyleen is;

10

15 M₁, als x 3 is,

of



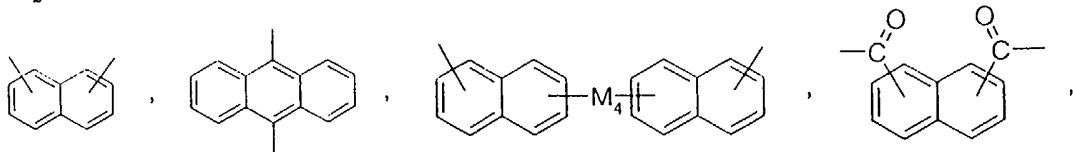
is, die ieder even-

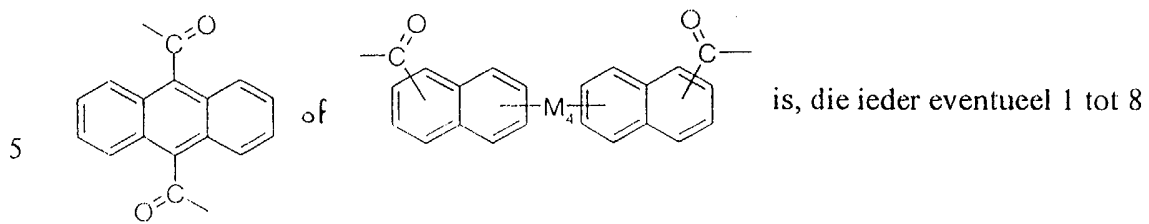
20 tueel 1 tot 12 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of die ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycar-

25 bonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

M₂

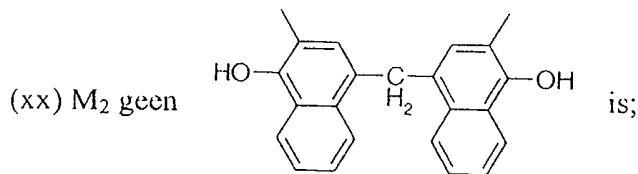
30





keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat onge-
 10 substitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesub-
 stitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat even-
 tueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of
 meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄,
 SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;
 met dien verstande, dat

15



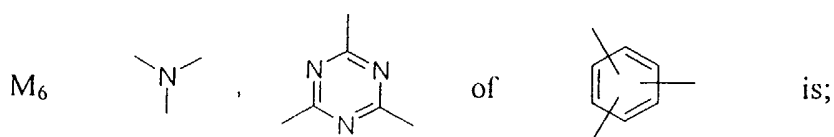
20

M₃ C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen, fenyleen, -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-,
 -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is;
 n 1-20 is;

25 M₄ een directe binding, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen,
 fenyleen, naftyleen, C₂-C₁₂ alkyleendioxy, C₂-C₁₂ alkyleendisulfanyl,
 -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of
 -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is; of M₄ C₄-C₁₂ alkyleen of C₄-C₁₂ alkyleendioxy is,
 die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;

M₅ een directe binding, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃- of -(CO)- is;

30



M_7 -O-, -S-, -SS- of -NR₃- is; of M_7 -O(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)O-,
-NR₃(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)NR₃- of C₂-C₁₂ alkyleendioxy- is, die ieder eventueel
onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;

R₃ waterstof of C₁-C₂₀ alkyl is; of R₃ C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH,
5 -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄
alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃ C₂-C₁₂ alkyl is dat on-
derbroken is door een of meer -O-; of R₃ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈
alkyl, C₁-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃ ben-
zoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halo-
10 geen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of
gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fe-
nyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;
r 0, 1, 2 of 3 is;

R₃' C₁-C₂₀ alkyl is; C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ al-
15 kenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl,
-O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃' C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken
is door een of meer -O-; of R₃' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈
alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃' benzoyl is dat on-
gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of
20 C₁-C₄ alkoxy; of R₃' fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd
zijn met halogeen, -OH, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃
alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;

R₄ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl; C₂-C₈
alkyl dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN,
25 -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of
-(CO)O(C₁-C₄ alkyl) is; of R₄ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-
of -S-; of R₄ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, ben-
zoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl is; of R₄ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubsti-
tueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenyl-C₁-
30 C₃ alkyloxy, fenoxo, C₁-C₁₂ alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂ alkyl)₂, difenyl-
amino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ of (CO)N(R₇)₂;

R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₄ hydroxyalkyl, C₂-C₁₀
alkoxyalkyl, C₃-C₅ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂

alkenoyl, benzoyl zijn; of R_5 en R_6 fenyl of naftyl zijn, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy of $-(CO)R_7$; of R_5 en R_6 samen C_2 - C_6 alkyleen zijn dat eventueel is onderbroken door $-O-$ of $-NR_3-$ en/of eventueel is gesubstitueerd met hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_4 alkanoyloxy of benzoyloxy; en

5 R_7 waterstof, C_1 - C_{20} alkyl is; C_2 - C_8 alkyl is dat gesubstitueerd is met halogeen, fenyl, $-OH$, $-SH$, $-CN$, C_3 - C_6 alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-O(CO)-C_1-C_4 \text{ alkyl}$, $-O(CO)$ -fenyl, $-(CO)OH$ of $-(CO)O(C_1-C_4 \text{ alkyl})$; of R_7 C_2 - C_{12} alkyl is dat onderbroken is door een of meer $-O-$; of R_7 $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-C_1-C_8 \text{ alkyl}$, C_3 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl is; of fenyl is dat

10 eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, $-OH$, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenoxo, C_1 - C_{12} alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, $-N(C_1-C_{12} \text{ alkyl})_2$ of difenylamino;

R_8 C_1 - C_{12} alkyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, fenyl, CN , $-OH$, $-SH$, C_1 - C_4 alkoxy, $-(CO)OH$ of $-(CO)O(C_1-C_4 \text{ alkyl})$; of R_8 C_3 - C_6 alkenyl is; of fenyl is dat eventueel gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, halogeen, CN ,

15 OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; een onverwacht goed gedrag vertonen bij fotopolymerisatiereacties.

Gesubstitueerde fenylresten zijn een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder twee keer gesubstitueerd. Substituenten aan de fenylring bevinden zich bij voorkeur op de plaatsen 4 of in de 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- of 2,4,6-configuratie aan de fenylring.

20

Gesubstitueerde arylresten Ar_1 , Ar_2 zijn 1 tot 9 respectievelijk 1 tot 7 keer gesubstitueerd. Het is duidelijk dat een gedefinieerde arylrest niet meer substituenten dan vrije plaatsen aan de arylring kan hebben. De resten zijn 1 tot 9 keer, bijvoorbeeld 1 tot 6 keer of 1 tot 4 keer, in het bijzonder een, twee of drie keer gesubstitueerd.

25

C_1 - C_{20} alkyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_1 - C_{18} -, C_1 - C_{14} -, C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - of C_1 - C_4 alkyl of C_4 - C_{12} - of C_4 - C_8 alkyl. Voorbeelden zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, octadecyl en icosyl.

30

C_2 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_{12} alkyl, C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 alkyl en C_1 - C_4 alkyl hebben dezelfde betekenissen zoals hierboven voor C_1 - C_{20} alkyl gegeven tot en met het desbetreffende aantal C-atomen.

C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer -O- is bijvoorbeeld 1-9, 1-5, 1-3 of een of twee keer door -O- onderbroken. Twee -O-atomen worden gescheiden door ten minste twee methyleengroepen, namelijk ethyleen. De alkylgroepen zijn lineair of vertakt. De volgende structuureenheden komen bijvoorbeeld voor:

5 $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, waarbij $y = 1-9$, $-(CH_2-CH_2O)_7-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ of $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$. C_2-C_6 alkyl dat is onderbroken door 1 of 2 -O- is bijvoorbeeld $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OCH_2CH_3$ of $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$.

C_2-C_4 hydroxyalkyl betekent C_2-C_4 alkyl dat gesubstitueerd is met een of twee O-atomen. De alkylrest is lineair of vertakt. Voorbeelden zijn 2-hydroxyethyl, 1-hydroxyethyl, 1-hydroxypropyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl, 1-hydroxybutyl, 4-hydroxybutyl, 2-hydroxybutyl, 3-hydroxybutyl, 2,3-dihydroxypropyl of 2,4-dihydroxybutyl.

C_3-C_8 cycloalkyl is bijvoorbeeld cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclo-octyl, in het bijzonder cyclopentyl en cyclohexyl.

C_1-C_4 alkoxy is lineair of vertakt, bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy.

C_2-C_{10} alkoxyalkyl is C_2-C_{10} alkyl dat is onderbroken door een O-atoom. C_2-C_{10} alkyl heeft dezelfde betekenissen zoals hierboven gegeven voor C_1-C_{20} alkyl tot en met het desbetreffende aantal C-atomen. Voorbeelden zijn methoxymethyl, methoxyethyl, methoxypropyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, ethoxypropyl, propoxymethyl, propoxyethyl, propoxypropyl.

C_2-C_{20} alkanoyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_2-C_{18} , C_2-C_{14} , C_2-C_{12} , C_2-C_8 , C_2-C_6 of C_2-C_4 alkanoyl of C_4-C_{12} of C_4-C_8 alkanoyl. Voorbeelden zijn acetyl, propionyl, butanoyl, isobutanoyl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl, nonanoyl, decanoyl, dodecanoyl, tetradecanoyl, pentadecanoyl, hexadecanoyl, octadecanoyl, icosanoyl, bij voorkeur acetyl.

C_1-C_{12} alkanoyl, C_2-C_{12} alkanoyl, C_1-C_8 alkanoyl, C_2-C_8 alkanoyl en C_2-C_4 alkanoyl hebben dezelfde betekenissen zoals hierboven gegeven voor C_2-C_{20} alkanoyl tot en met het desbetreffende aantal C-atomen.

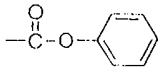
C_4-C_9 cycloalkanoyl is bijvoorbeeld cyclopropanoyl, cyclobutanoyl, cyclopentanoyl, cyclohexanoyl, cyclo-octanoyl.

C_2-C_4 alkanoyloxy is lineair of vertakt, bijvoorbeeld acetyloxy, propionyloxy, butanoyloxy, isobutanoyloxy, bij voorkeur acetyloxy.

C_2-C_{12} alkoxy-carbonyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld methoxy-carbonyl, ethoxy-carbonyl, propoxy-carbonyl, n-butyloxy-carbonyl, isobutyloxy-carbonyl, 1,1-dimethylpropoxy-carbonyl, pentyloxy-carbonyl, hexyloxy-carbonyl, heptyloxy-carbonyl, octyloxy-carbonyl, nonyloxy-carbonyl, decyloxy-carbonyl of dodecyloxy-carbonyl, in het bijzonder methoxy-carbonyl, ethoxy-carbonyl, propoxy-carbonyl, n-butyloxy-carbonyl of isobutyloxy-carbonyl, bij voorkeur methoxy-carbonyl.

C_2-C_6 alkoxy-carbonyl heeft dezelfde betekenissen zoals hierboven gegeven voor C_2-C_{12} alkoxy-carbonyl tot en met het desbetreffende aantal C-atomen.

C_2-C_{12} alkoxy-carbonyl dat is onderbroken door een of meer -O- is lineair of vertakt. Twee O-atomen worden gescheiden door ten minste twee methyleengroepen, namelijk ethyleen.

Fenoxycarbonyl is  . Gesubstitueerde fenoxycarbonylresten zijn

een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder twee of drie keer gesubstitueerd. Substituenten aan de fenylring bevinden zich bij voorkeur op de plaatsen 4 of op de 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- of 2,4,6-plaats aan de fenylring, in het bijzonder op de 4- of 3,4-plaats.

Fenyl- C_1-C_3 alkyl is bijvoorbeeld benzyl, fenylethyl, α -methylbenzyl of α,α -dimethylbenzyl, in het bijzonder benzyl.

C_3-C_{12} alkenylresten kunnen enkelvoudig of meervoudig onverzadigd zijn en zijn bijvoorbeeld allyl, methallyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 3-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 5-hexenyl, 7-octenyl of dodecenyl, in het bijzonder allyl. C_3-C_5 alkenylresten hebben dezelfde betekenissen zoals hierboven gegeven voor C_3-C_{12} alkenylresten tot en met het desbetreffende aantal C-atomen.

C_3-C_6 alkenoxyresten kunnen enkelvoudig of meervoudig onverzadigd zijn en zijn bijvoorbeeld allyloxy, methallyloxy, butenyloxy, pentenoxy, 1,3-pentadienyloxy, 5-hexenyloxy.

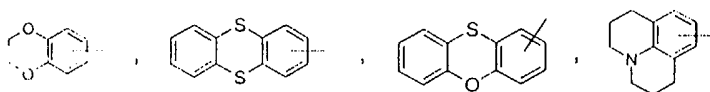
C_3-C_6 alkenoylresten kunnen enkelvoudig of meervoudig onverzadigd zijn en zijn bijvoorbeeld propenoyl, 2-methylpropenoyl, butenoyl, pentenoyl, 1,3-pentadienoyl, 5-hexenoyl.

Halogeen is fluor, chloor, broom en jood, in het bijzonder fluor, chloor en broom, bij voorkeur fluor en chloor.

Fenoxyfenyl is 2-fenoxyfenyl, 3-fenoxyfenyl of 4-fenoxyfenyl. Bifenylyl is 2-bifenylyl, 3-bifenylyl of 4-bifenylyl. Thienyl is 1-thienyl of 2-thienyl.

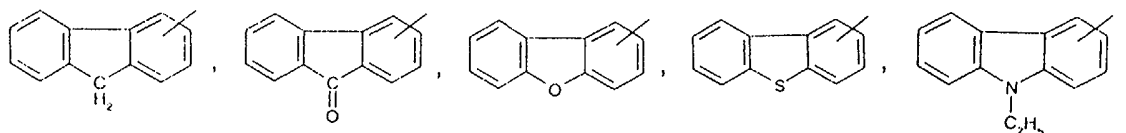
- 5 Als de substituenten OR_3 , SR_4 en NR_5R_6 aan een fenyling 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling worden structuren verkregen die twee of vier ringen (inclusief de fenyling) omvatten. Voorbeelden zijn

10



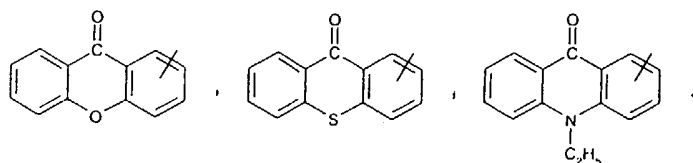
- 15 Als de substituenten C_1-C_{12} alkyl, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 aan een bifenylylgroep 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C_1-C_{12} alkyl, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 en/of R_8 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling worden structuren verkregen die drie of vier ringen (inclusief de bifenylylgroep) omvatten. Voorbeelden zijn

20



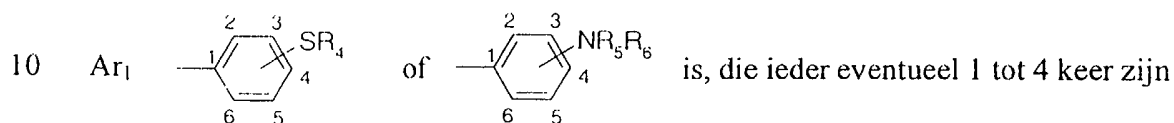
- 25 Als de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 aan een groep $R_8(CO)$ -fenyl 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling of de substituent R_8 worden structuren verkregen die twee of drie ringen (inclusief de fenyling) omvatten. Als R_8 fenyl is zijn voorbeelden

30

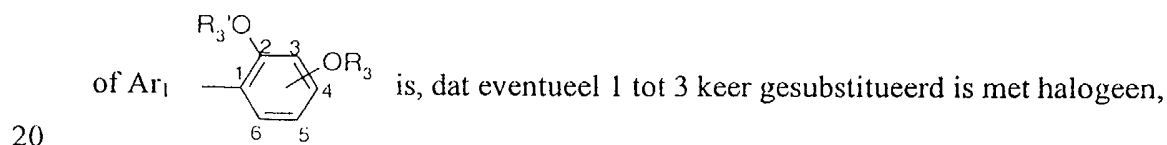


De voorkeur hebben verbindingen met de formules I en II volgens conclusie 1, waarbij

R_1 C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl of benzyloxy-carbonyl is; C_1 - C_{12} alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen of fenyl; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;



gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring;

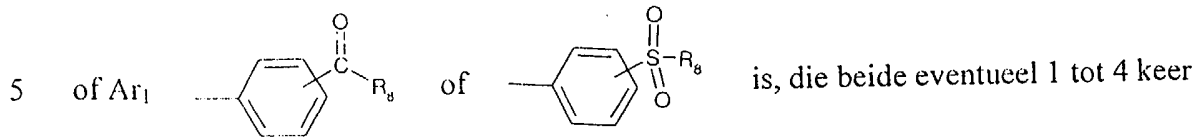


C_1 - C_{12} alkyl, OR_3 , waarbij de substituenten OR_3 en/of OR_3' eventueel een 6 leden tellende ring vormen via de resten R_3 en/of R_3' met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring;

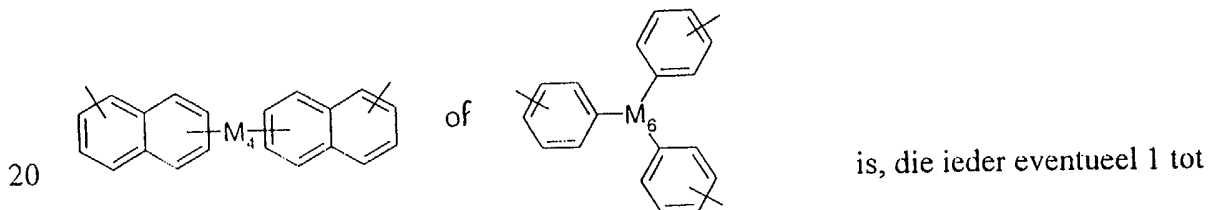
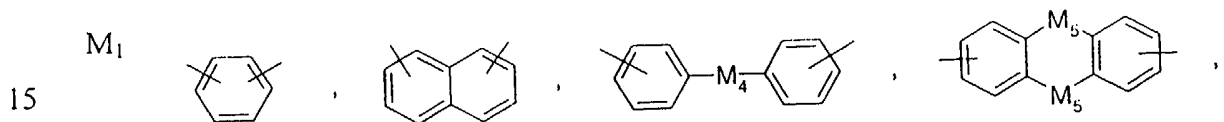
25 of Ar_1 naftyl is, dat ongesubstitueerd is of 1 tot 7 keer gesubstitueerd is met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de naftylring;

30 of Ar_1 bifenylyl is, dat eventueel 1 tot 9 keer gesubstitueerd is met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten C_1 - C_{12} alkyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C_1 - C_{12} alkyl, R_3 , R_4 ,

R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;



zijn gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen
10 vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling of met R_8 ;

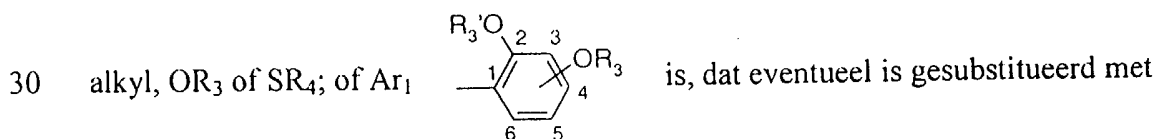


8 keer zijn gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 .

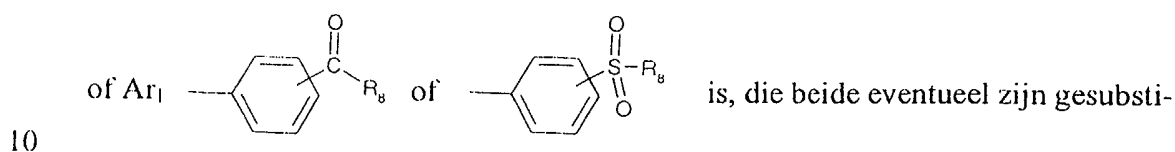
25 Bijzondere voorkeur hebben verbindingen met de formule I of II, waarbij

R_1 C_1 - C_{12} alkanoyl, benzoyl of C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl is;

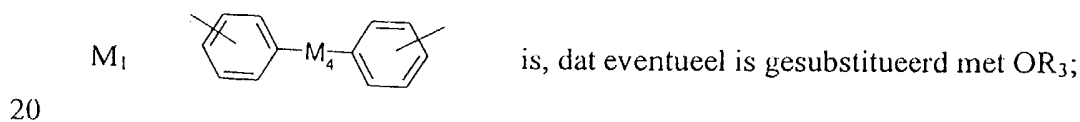
Ar_1 R_4S -fenyl of NR_2R_6 -fenyl is, die ieder eventueel gesubstitueerd zijn met C_1 - C_8



OR₃; of Ar₁ 1-naftyl of 2-naftyl is, die ieder eventueel zijn gesubstitueerd met OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of Ar₁ 3,4,5-trimethoxyfenyl of fenoxyfenyl is; of Ar₁ bifenylyl is, dat eventueel is gesubstitueerd met C₁-C₁₂ alkyl, OR₃ en/of NR₅R₆, waarbij de substituenten C₁-C₁₂ alkyl, OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C₁-C₁₂ alkyl, R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;



tueerd met OR₃ of SR₄, waarbij de substituenten OR₃ of SR₄ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃ en/of R₄ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling of met de substituent R₈;
15 of Ar₁ thienyl of 1-methyl-2-pyrrolyl is; vooropgesteld dat R₁ acetyl is;
x 2 is;



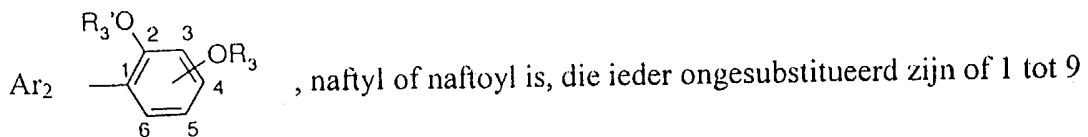
M₄ een directe binding, -O-, -S-, -SS- of C₂-C₁₂ alkyleendioxy is;
R₃ C₁-C₈ alkyl, fenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl is;
R₃' C₁-C₈ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl is;
25 R₄ C₁-C₂₀ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, benzoyl is; of fenyl of naftyl is, die beide ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyloxy, -(CO)R₇ of -(CO)OR₇;
R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, fenyl-C₁-C₃ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl of fenyl zijn;
30 R₇ C₁-C₂₀ alkyl of fenyl is;
R₈ fenyl is dat eventueel gesubstitueerd is met OR₃.

Verder hebben verbindingen met de formule III, IV of V de voorkeur, waarbij

R_1 C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl of benzyloxy-carbonyl is; C_1 - C_{12} alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen of fenyl; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;

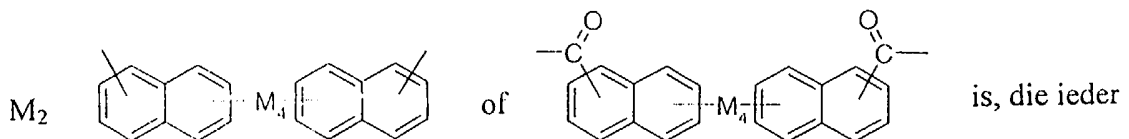
R_2 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, halogeen, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_1 - C_{20} alkyl is, dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer halogeen, OH, OR_3 ; fenyl of fenyl dat gesubstitueerd is met OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ;

10



15 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de naftylring;

20



eventueel 1 tot 8 keer zijn gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4

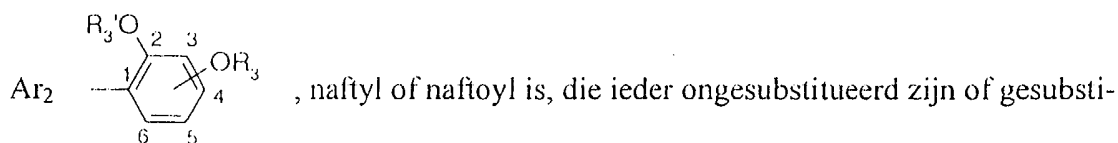
25 of NR_5R_6 ; en

M_3 C_1 - C_{12} alkyleen of fenyleen is.

Een andere voorkeursuitvoeringsvorm zijn verbindingen met de formule III, waarbij

R_1 C_1 - C_6 alkanoyl of benzoyl is;

30 R_2 C_1 - C_{20} alkyl of C_2 - C_{20} alkyl is;



5

tueerd zijn met OR₃ of SR₄;

R₃ en R₃' C₁-C₂₀ alkyl zijn; en

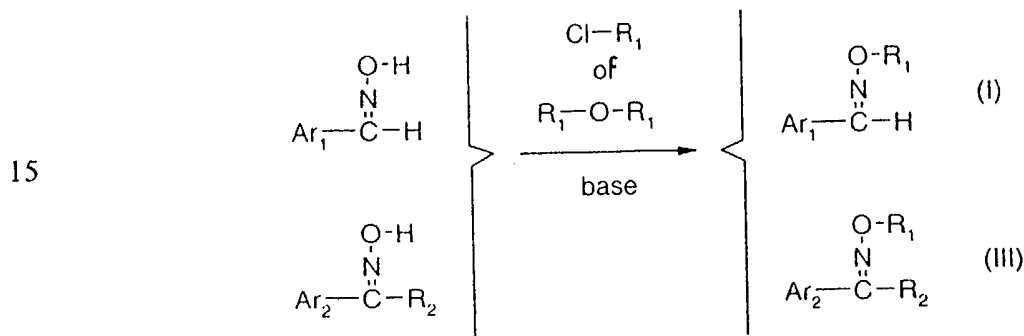
R₄ fenyl is.

Verbindingen volgens de uitvinding die bijzondere voorkeur hebben zijn 4-fenyl-
 10 sulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat, 2,5-diethoxybenzaldehydoxim-O-acetaat, 2,6-di-
 methoxybenzaldehydoxim-O-acetaat, 2,4,6-trimethoxybenzaldehydoxim-O-acetaat,
 2,3,4-trimethoxybenzaldehydoxim-O-acetaat, 3-benzylsulfanylbenzaldehydoxim-O-
 acetaat, 3-fenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat, 4-methylsulfanylbenzaldehyd-
 oxim-O-acetaat, 4-(5-tetr-butyl-2-methylfenylsulfanyl)benzaldehydoxim-O-acetaat, 4-
 15 (4-benzoylfenylsulfanyl)benzaldehydoxim-O-acetaat, 2-ethoxy-4-methyl-5-methyl-
 sulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat, 2-octyloxy-4-methyl-5-methylsulfanylbenzalde-
 hydroxim-O-acetaat, 4-methoxy-3-fenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat, 3-fenoxy-
 4-fenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat, 3,4-bismethylsulfanylbenzaldehydoxim-O-
 acetaat, 3-benzylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat, 4,8-dimethoxynaftaleen-1-car-
 20 baldehydoxim-O-acetaat, 4-fenylsulfanyl-naftaleen-1-carbaldehydoxim-O-acetaat, 6-
 methoxybifenylyl-3-carbaldehydoxim-O-acetaat, 4-methoxybifenylyl-3-carbaldehyd-
 oxim-O-acetaat, 2-methoxy-5-(4-methoxybenzoyl)benzaldehydoxim-O-acetaat, 4-oc-
 tyloxybifenylyl-3-carbaldehydoxim-O-acetaat, 4-difenylaminobenzaldehydoxim-O-
 acetaat, 9-oxo-9.H.-thioxantheen-2-carbaldehydoxim-O-acetaat, 9.H.-fluoreen-2-car-
 25 baldehydoxim-O-acetaat, 2,4-bis-pentyloxybenzaldehydoxim-O-acetaat, 2,4,5-tri-
 methoxybenzaldehydoxim-O-acetaat, 4-(4-benzyloxyfenylsulfanyl)benzaldehydoxim-
 acetaat, 4-(naftaleen-2-ylsulfanyl)benzaldehydoximacetaat, 2-methoxy-4-methylsulfa-
 nylbenzaldehydoximacetaat, thiantreen-2-carbaldehydoximacetaat, 2-octyloxy-nafta-
 leen-1-carbaldehydoximacetaat, 5,5'-thiobis(2-benzyloxybenzaldehydoxim-O-acetaat),
 30 5,5'-thiobis(2-methoxybenzaldehydoxim-O-acetaat), 4,4'-diethoxybifenylyl-3,3'-di-
 carbaldehyddioxim-O,O'-diacetaat.

Voorkeursverbindingen met de formules I en II worden gekenmerkt doordat ze ten minste een alkylthio- of arylthiosubstituent (SR₄), alkylamino- of arylaminosubsti-

tuent (NR_5R_6), arylsubstituent, alkanoyl- of aroylsubstituent, of ten minste twee alkoxy- of aryloxysubstituenten (OR_3 , OR_3') en tegelijkertijd een geanelleerde aromatische ring aan de arylgroep, die is gebonden aan het koolstofatoom van de oximinogroep, bevatten.

- 5 Oximesters met de formules I, II, III, IV en V worden bereid volgens werkwijzen die zijn beschreven in de literatuur, bijvoorbeeld door reactie van de overeenkomstige oxims met een acylchloride of een anhydride in een inert oplosmiddel zoals bijvoorbeeld tert-butylmethylether, tetrahydrofuran (THF) of dimethylformamide bij aanwezigheid van een base, bijvoorbeeld triethylamine of pyridine, of in een basisch oplos-
- 10 middel zoals pyridine.

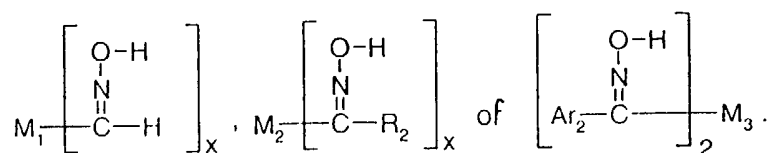


20

Dergelijke reacties zijn bekend bij deskundigen en worden in het algemeen uitgevoerd bij temperaturen van -15 tot $+50^\circ\text{C}$, bij voorkeur 0 tot 25°C .

De verbindingen met de formules II, IV en V kunnen op analoge wijze worden verkregen door toepassing van de desbetreffende oxims als uitgangsmaterialen:

25



30

R_1 , Ar_1 , M_1 - M_3 , R_2 , x en Ar_2 hebben de hierboven gegeven betekenissen.

De oxims die zijn vereist als uitgangsmaterialen kunnen worden verkregen volgens een verscheidenheid van werkwijzen die zijn beschreven in standaard chemieboeken (bijvoorbeeld in J. March, *Advanced Organic Chemistry*, vierde druk, Wiley Interscience, 1992), of in gespecialiseerde monografieën, bijvoorbeeld S.R. Sandler & W. Karo, *Organic functional group preparations*, deel 3, Academic Press.

Een van de meest gebruikelijke werkwijzen is bijvoorbeeld de reactie van aldehyden of ketonen met hydroxylamine of het zout daarvan in polaire oplosmiddelen zoals ethanol of waterige ethanol. In dat geval wordt een base zoals natriumacetaat of pyridine toegevoegd voor het regelen van de pH van het reactiemengsel. Het is bekend dat de reactiesnelheid afhankelijk is van de pH en de base kan aan het begin of continu tijdens de reactie worden toegevoegd. Basische oplosmiddelen zoals pyridine kunnen ook worden gebruikt als base en/of oplosmiddel of co-oplosmiddel. De reactietemperatuur is in het algemeen de terugvloei temperatuur van het mengsel, gewoonlijk ongeveer 60-120°C.

Een andere gebruikelijke synthese van oxims is de nitrosatie van "actieve" methyleengroepen met salpeterigzuur of een alkylnitriet. Zowel alkalische omstandigheden, zoals bijvoorbeeld beschreven in *Organic Syntheses* coll. deel VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), blz. 199 en 840, als zure omstandigheden, zoals bijvoorbeeld beschreven in *Organic Syntheses* coll. deel V, blz. 32 en 373, coll. deel III, blz. 191 en 513, coll. deel II, blz. 202, 204 en 363, zijn geschikt voor de bereiding van de oxims die worden gebruikt als uitgangsmaterialen bij de uitvinding. Salpeterigzuur wordt gewoonlijk gegenereerd uit natriumnitriet. Het alkylnitriet kan bijvoorbeeld methylnitriet, ethylnitriet, isopropylnitriet, butylnitriet of isoamylnitriet zijn.

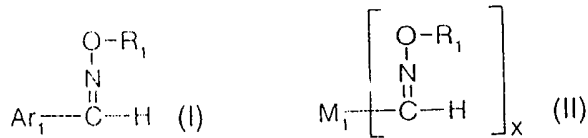
Iedere oximestergroep kan bestaan in twee configuraties, (Z) of (E). Het is mogelijk de isomeren volgens gebruikelijke werkwijzen te scheiden, maar het is ook mogelijk het mengsel van isomeren als zodanig als fotoinitiërende species te gebruiken. Derhalve heeft de uitvinding ook betrekking op mengsels van configuratie-isomeren van verbindingen met de formules I, II, III, IV en V.

Volgens de uitvinding kunnen de verbindingen met de formules I, II, III, IV en V worden gebruikt als fotoinitiatoren voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen of van mengsels die dergelijke verbindingen omvatten.

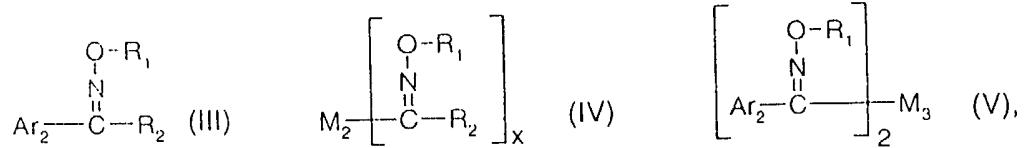
Een ander onderwerp van de onderhavige uitvinding is derhalve een fotopolymereerbare samenstelling, omvattende

- (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en
 (b) als fotoinitiator, ten minste een verbinding met de formule I, II, III, IV en/of V

5



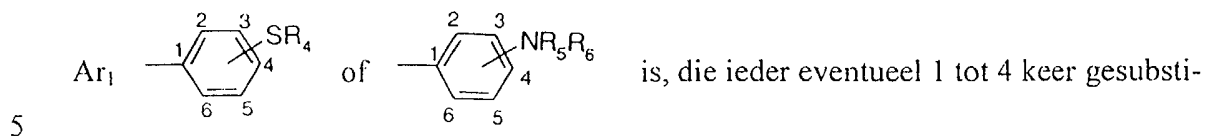
10



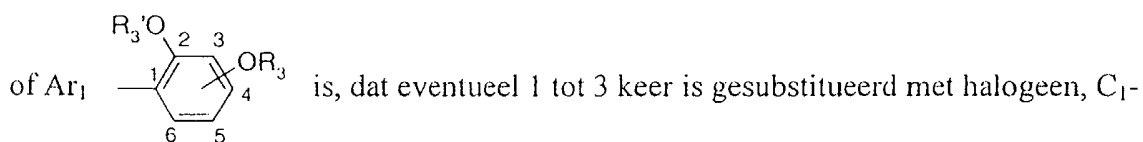
15 waarbij

R_1 C_4 - C_9 cycloalkanoyl is, of C_1 - C_{12} alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen, fenyl of CN; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, halogeen, 20 CN, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_1 C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl, benzyloxycarbonyl; of fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;

R_2 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, halogeen, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_1 - C_{20} alkyl is of C_2 - C_{20} alkyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of 25 meer halogeen, OH, OR_3 , fenyl, of fenyl dat is gesubstitueerd met OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_3 - C_8 cycloalkyl, C_2 - C_{20} alkanoyl; of benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_2 - C_{12} alkoxy-carbonyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is 30 gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of R_2 fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1 - C_6 alkyl, halogeen, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 - CONR_5R_6 , CN is;



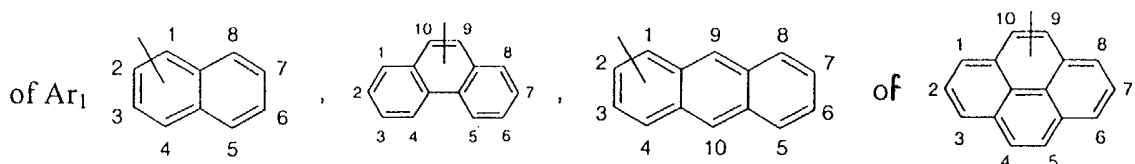
tueerd zijn met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, benzyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan
10 de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;



15

C_{12} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, benzyl, OR_3 , SOR_4 of SO_2R_4 , waarbij de substituenten OR_3 en/of OR_3' eventueel een 6 leden tellende ring vormen via de resten R_3 en/of R_3' met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

20



25 is die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl; of ieder gesubstitueerd zijn met fenyl of met fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C_2 - C_{12} alkanoyl; C_2 - C_{12} alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen;
30 of ieder gesubstitueerd zijn met fenoxycarbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de ge-

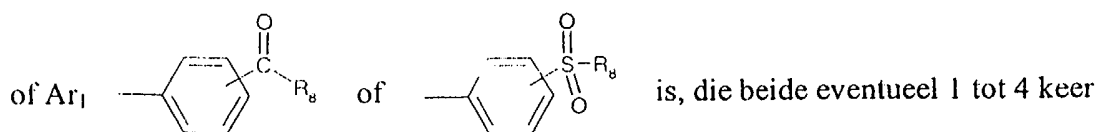
anelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

of Ar₁ benzoyl, naftaleencarbonyl, fenantreencarbonyl, antraceencarbonyl of pyreen-carbonyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met haloge-
 5 geen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen, fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄,
 10 SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

met dien verstande, dat als Ar₁ 4-benzoyloxybenzoyl is, R₁ geen benzoyl is;

of Ar₁ bifenylyl is, dat eventueel 1 tot 9 keer is gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂
 15 alkyl, C₄-C₉ cycloalkanoyl, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ en/of NR₅R₆, waarbij de substituenten C₁-C₁₂ alkyl, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C₁-C₁₂ alkyl, R₃, R₄, R₅, R₈ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring;

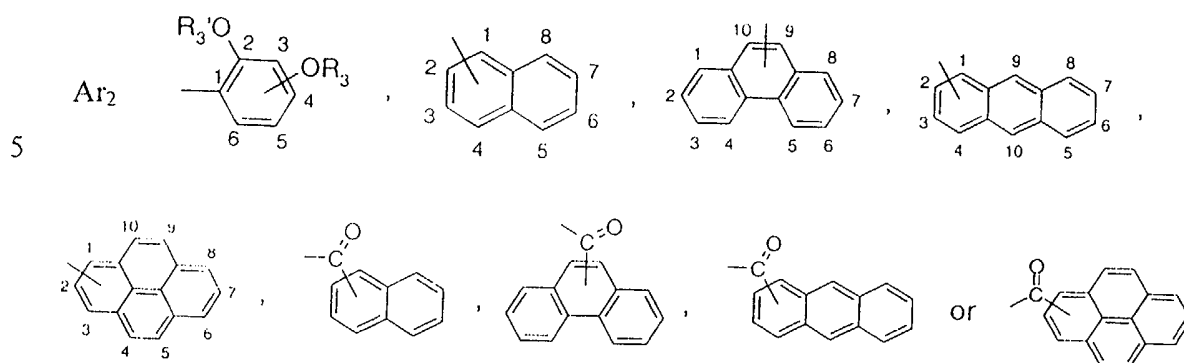
20



25

gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SR₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende
 30 ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring of met de substituent R₈;

of Ar₁ 3,4,5-trimethoxyfenyl of fenoxifyfenyl is; of Ar₁ thienyl of 1-methyl-2-pyrrolyl is; vooropgesteld dat R₁ acetyl is;



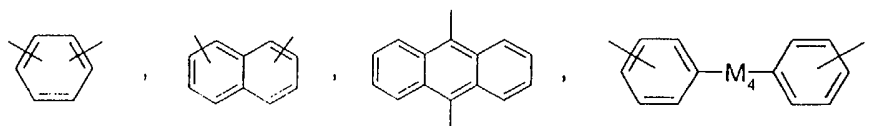
10

is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl; fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

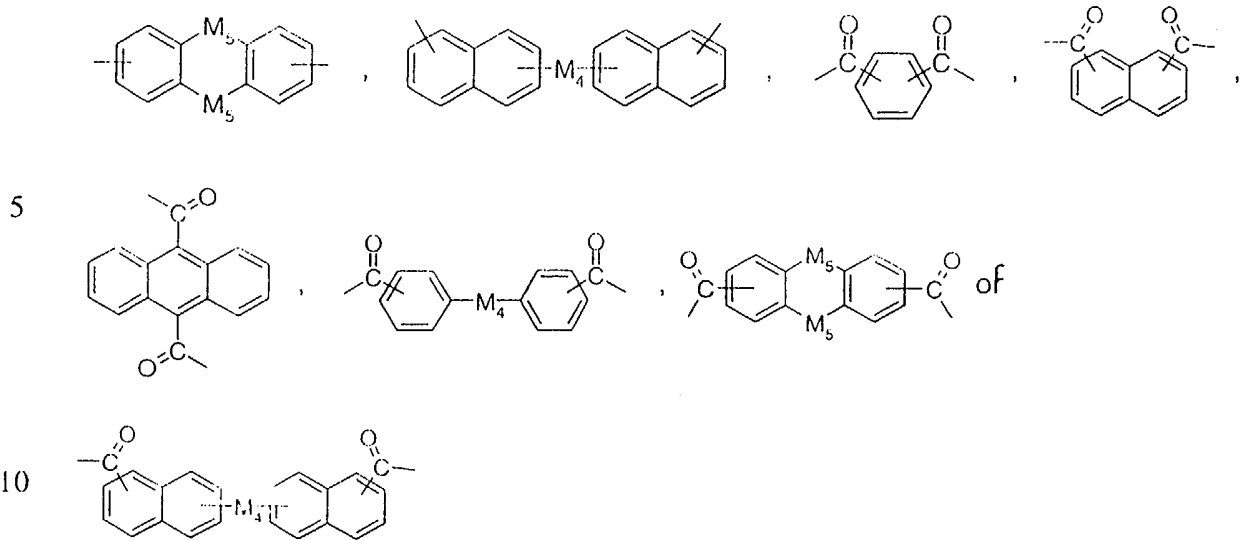
20

met dien verstande, dat als Ar₂ 1-naftyl of 2-naftyl is, R₂ geen methyl of fenyl;

x 2 of 3 is;

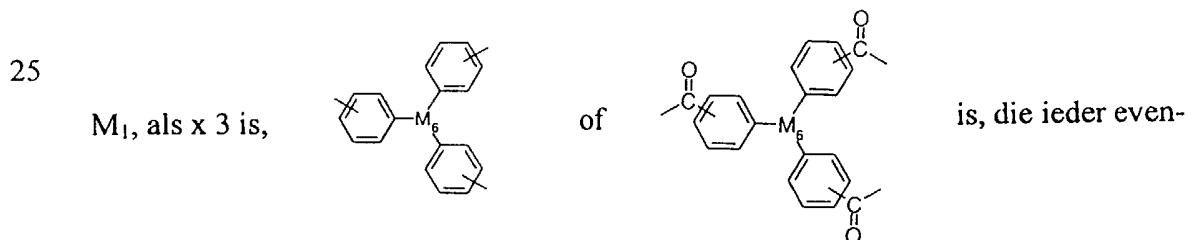
25 M₁, als x 2 is,

30



is, die ieder eventueel 1 tot 8 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

met dien verstande, dat M₁ geen 1,3-fenyleen, 1,4-fenyleen, 1-acetoxy-2-methoxy-4,6-fenyleen of 1-methoxy-2-hydroxy-3,5-fenyleen is;

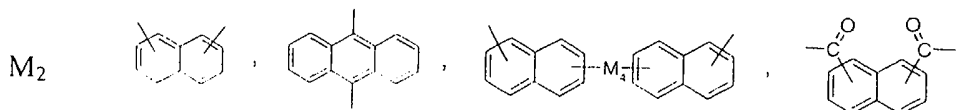


30

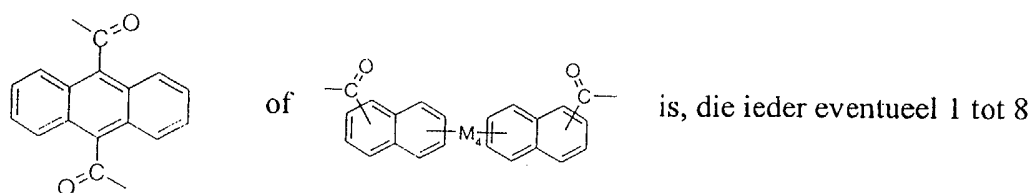
tueel 1 tot 12 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of die ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-

carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

5



10

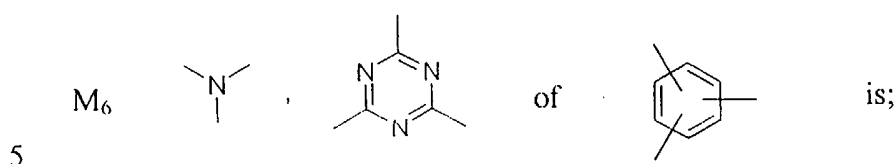


15 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat onge-
substitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesub-
stitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat even-
tueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of
meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄,
20 SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

M₃ C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen, fenyleen, -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-,
-(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is;
n 1-20 is;

M₄ een directe binding, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen,
25 fenyleen, naftyleen, C₂-C₁₂ alkyleendioxy, C₂-C₁₂ alkyleendisulfanyl,
-(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of
-(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is; of M₄ C₄-C₁₂ alkyleen of C₄-C₁₂ alkyleendioxy is,
die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;

M₅ een directe binding, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃- of -(CO)- is;



M_7 -O-, -S-, -SS- of -NR₃- is; of M_7 -O(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)NR₃- of C₂-C₁₂ alkyleendioxy- is, die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;

- 10 R₃ waterstof of C₁-C₂₀ alkyl is; of R₃ C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₃ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₁-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃ benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;
- r 0, 1, 2 of 3 is;

- 20 R₃' C₁-C₂₀ alkyl is; C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃' C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₃' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃' benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃' fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, -OH, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;

- R₄ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl; C₂-C₈ alkyl dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl) is; of R₄ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- of -S-; of R₄ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, ben-

- zoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl is; of R₄ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenyl-C₁-C₃ alkyloxy, fenoxo, C₁-C₁₂ alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂ alkyl)₂, difenylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ of (CO)N(R₇)₂;
- 5 R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₄ hydroxyalkyl, C₂-C₁₀ alkoxyalkyl, C₃-C₅ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenoyl, benzoyl zijn; of R₅ en R₆ fenyl of naftyl zijn, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₅ en R₆ samen C₂-C₆ alkyleen zijn dat eventueel is onderbroken door -O- of -NR₃- en/of eventueel is
- 10 gesubstitueerd met hydroxyl, C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₄ alkanoyloxy of benzoyloxy; en R₇ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl is; C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met halogeen, fenyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₇ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₇ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H,
- 15 -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of fenyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, -OH, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenoxo, C₁-C₁₂ alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂ alkyl)₂ of difenylamino; R₈ C₁-C₁₂ alkyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, fenyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄ alkoxy, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₈ C₃-C₆ alkenyl is; of
- 20 fenyl is dat eventueel gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, CN, OR₃, SR₄ of NR₅R₆.

De samenstelling kan naast de fotoinitiator (b) ten minste een verdere fotoinitiator (c) en/of andere toevoegsels (d) omvatten.

- 25 De onverzadigde verbindingen (a) kunnen een of meer alkenische dubbele bindingen omvatten. Ze kunnen een laag (monomeer) of hoog (oligomeer) molecuulgewicht hebben. Voorbeelden van monomeren die een dubbele binding bevatten zijn alkyl-, hydroxyalkyl- of aminoacrylaten of alkyl-, hydroxyalkyl- of aminomethacrylaten, bijvoorbeeld methyl-, ethyl-, butyl-, 2-ethylhexyl- of 2-hydroxyethylacrylaat, isobornylacrylaat, methylmethacrylaat of ethylmethacrylaat. Silikonenacrylaten zijn
- 30 eveneens voordelig. Andere voorbeelden zijn acrylonitril, acrylamide, methacrylamide, N-gesubstitueerde (meth)acrylamiden, vinylesters zoals vinylacetaat, vinylethers zoals isobutylvinylether, styreen, alkyl- en halogeenstyrenen, N-vinylpyrrolidon, vinylchloride of vinylideenchloride.

Voorbeelden van monomeren die twee of meer dubbele bindingen bevatten zijn de diacrylaten van ethyleenglycol, propyleenglycol, neopentylglycol, hexamethyleenglycol of van bisfenol-A, en 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)difenylpropan, trimethylolpropanetriacrylaat, pentaerytritoltriacrylaat of -tetra-acrylaat, vinylacrylaat, divinylben-
5 zeen, divinylsuccinaat, diallylftalaat, triallylfosfaat, triallylisocyanuraat of tris(2-acryloylethyl)isocyanuraat.

Voorbeelden van meervoudig onverzadigde verbindingen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht (oligomeren) zijn geacryleerde epoxyharsen, polyesters die acrylaat-, vinylether- of epoxygroepen bevatten en tevens polyurethanen en polyethers.
10 Verdere voorbeelden van onverzadigde oligomeren zijn onverzadigde polyesterharsen, die gewoonlijk worden bereid uit maleïnezuur, ftaalzuur en een of meer diolen en die molecuulgewichten hebben van ongeveer 500 tot 3000. Daarnaast is het ook mogelijk vinylether-monomeren en -oligomeren en tevens oligomeren met maleaat-eindgroepen met polyester-, polyurethaan-, polyether-, polyvinylether- en epoxy-hoofdketens te
15 gebruiken. Bijzonder geschikt zijn combinaties van oligomeren die vinylethergroepen bevatten en van polymeren zoals beschreven in WO 90/01512. Copolymeren van met vinylether en maleïnezuur functioneel gemaakte monomeren zijn echter ook geschikt. Onverzadigde oligomeren van dit type kunnen ook worden aangeduid als prepolymeren.

20 Bijzonder geschikte voorbeelden zijn esters van ethenisch onverzadigde carbonzuren en polyolen of polyepoxiden, en polymeren met ethenisch onverzadigde groepen in d eketen of in zijgroepen, bijvoorbeeld onverzadigde polyesters, polyamiden en polyurethanen en copolymeren daarvan, polymeren en copolymeren die (meth)acryl-
25 groepen in zijketens bevatten, en tevens mengsels van een of meer van dergelijke polymeren.

Voorbeelden van onverzadigde carbonzuren zijn acrylzuur, methacrylzuur, crotonzuur, itaconzuur, kaneelzuur, en onverzadigde vetzuren zoals linoleenzuur of oliezuur. Acryl- en methacrylzuur hebben de voorkeur.

30 Geschikte polyolen zijn aromatische en in het bijzonder alifatische en cycloalifatische polyolen. Voorbeelden van aromatische polyolen zijn hydrochinon, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-di(4-hydroxyfenyl)propan en tevens novolakken en resolen. Voorbeelden van polyepoxiden zijn die welke zijn gebaseerd op de hierboven genoemde polyolen, in het bijzonder de aromatische polyolen, en epichloorhydrine. Andere

geschikte polyolen zijn polymeren en copolymeren die hydroxylgroepen in de polymerketen of in zijngroepen bevatten, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcohol en copolymeren daarvan of polyhydroxyalkylmethacrylaten of copolymeren daarvan. Verdere polyolen die geschikt zijn, zijn oligo-esters met hydroxyl-eindgroepen.

5 Voorbeelden van alifatische en cycloalifatische polyolen zijn alkyleendiolen met bij voorkeur 1 tot 12 C-atomen, zoals ethyleenglycol, 1,2- of 1,3-propaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-butaandiol, pentaandiol, hexaandiol, octaandiol, dodecaandiol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, polyethyleenglycolen met molecuulgewichten van bij voorkeur 200 tot 1500, 1,3-cyclopentaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-cyclohexaandiol, 1,4-dihydroxymethyl-
10 cyclohexaan, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)amine, trimethylolethaan, trimethylolpropan, pentaerytritol, dipentaerytritol en sorbitol.

De polyolen kunnen gedeeltelijk of volledig veresterd zijn met een carbonzuur of met verschillende onverzadigde carbonzuren, en in de partiële esters kunnen de vrije hydroxylgroepen worden gemodificeerd, bijvoorbeeld veretherd of veresterd, met andere carbonzuren.
15

Voorbeelden van esters zijn:
trimethylolpropaantriacrylaat, trimethylolethaantriacrylaat, trimethylolpropaantrimethacrylaat, trimethylolethaantrimethacrylaat, tetramethyleenglycoldimethacrylaat, triethyleenglycoldimethacrylaat, tetraethyleenglycoldiacrylaat, pentaerytritoldiacrylaat,
20 pentaerytritoltriacrylaat, pentaerytritoltetra-acrylaat, dipentaerytritoldiacrylaat, dipentaerytritoltriacrylaat, dipentaerytritoltetra-acrylaat, dipentaerytritolpenta-acrylaat, dipentaerytritolhexa-acrylaat, tripentaerytritolocta-acrylaat, pentaerytritoldimethacrylaat, pentaerytritoltrimethacrylaat, dipentaerytritoldimethacrylaat, dipentaerytritoltetramethacrylaat, tripentaerytritoloctamethacrylaat, pentaerytritoldiitaconaat, dipentaerytritol-
25 trisitaconaat, dipentaerytritolpentaitaconaat, dipentaerytritolhexaitaconaat, ethyleenglycoldiacrylaat, 1,3-butaandioldiacrylaat, 1,3-butaandioldimethacrylaat, 1,4-butaandioldiitaconaat, sorbitoltriacrylaat, sorbitoltetra-acrylaat, met pentaerytritol gemodificeerd triacrylaat, sorbitoltetramethacrylaat, sorbitolpenta-acrylaat, sorbitolhexa-acrylaat, oligoester-acrylaten en -methacrylaten, glyceroldiacrylaat en -triacrylaat, 1,4-cyclo-
30 hexaandioldiacrylaat, bisacrylaten en bismethacrylaten van polyethyleenglycol met een molecuulgewicht van 200 tot 1500, of mengsels daarvan.

Ook geschikt als componenten (a) zijn de amiden van dezelfde of verschillende, onverzadigde carbonzuren met aromatische, cycloalifatische en alifatische polyaminen

met bij voorkeur 2 tot 6, in het bijzonder 2 tot 4 aminogroepen. Voorbeelden van dergelijke polyaminen zijn ethyleendiamine, 1,2- of 1,3-propyleendiamine, 1,2-, 1,3- of 1,4-butyleendiamine, 1,5-pentyleendiamine, 1,6-hexyleendiamine, octyleendiamine, dodecyleendiamine, 1,4-diaminocyclohexaan, isoforondiamine, fenyleendiamine, bis-
 5 fenyleendiamine, di- β -aminoethylether, diethyleentriamine, triethyleentetramine, di(β -aminoethoxy)- of di(β -aminopropoxy)ethaan. Andere geschikte polyaminen zijn polymeren en copolymeren, bij voorkeur met extra aminogroepen in de zijketen, en oligo-
 amiden met amino-eindgroepen. Voorbeelden van dergelijke onverzadigde amiden zijn methyleenbisacrylamide, 1,6-hexamethyleenbisacrylamide, diethyleentriaminetris-
 10 methacrylamide, bis(methacrylamidopropoxy)ethaan, β -methacrylamidoethylmethacrylaat en N-[(β -hydroxyethoxy)ethyl]acrylamide.

Geschikte onverzadigde polyesters en polyamiden worden bijvoorbeeld verkregen uit maleïnezuur en uit diolen of diaminen. Een gedeelte van het maleïnezuur kan worden vervangen door andere dicarbonsuren. Ze kunnen samen met ethenisch onverzadigde comonomeren, bijvoorbeeld styreen, worden toegepast. De polyesters en poly-
 15 amiden kunnen ook worden verkregen uit dicarbonsuren en uit ethenisch onverzadigde diolen of diaminen, in het bijzonder die met betrekkelijk lange ketens van bijvoorbeeld 6 tot 20 C-atomen. Voorbeelden van polyurethanen zijn die welke bestaan uit verzadigde of onverzadigde diisocyanaten en uit onverzadigde of, respectievelijk, verzadigde
 20 diolen.

Polymeren met (meth)acrylaatgroepen in de zijketen zijn eveneens bekend. Het kunnen bijvoorbeeld reactieproducten zijn van epoxyharsen gebaseerd op novolakken met (meth)acrylzuur, of het kunnen homo- of copolymeren zijn van vinylalcohol of hydroxyalkyl-derivaten daarvan die zijn veresterd met (meth)acrylzuur, of het kunnen
 25 homo- en copolymeren zijn van (meth)acrylaten die zijn veresterd met hydroxyalkyl-(meth)acrylaten.

Andere geschikte polymeren met acrylaat- of methacrylaatgroepen in de zijketens zijn bijvoorbeeld in oplosmiddel oplosbare of in alkali oplosbare polyimide-precursors, bijvoorbeeld poly(amidezuurester)-verbindingen, met de fotopolymeriseerbare zijgroepen ofwel bevestigd aan het skelet ofwel aan de estergroepen in de molecule, d.w.z. volgens EP 624826. Dergelijke oligomeren of polymeren kunnen worden geformuleerd met de nieuwe fotoinitiatoren en eventuele reactieve verdunningsmiddelen, zoals poly-

functionele (meth)acrylaten, teneinde uiterst gevoelige polyimide-precursor-resists te vervaardigen.

De fotopolymeriseerbare verbindingen kunnen alleen of in elk gewenst mengsel worden toegepast. Het heeft de voorkeur mengsels van polyol(meth)acrylaten te gebruiken.

Voorbeelden van de component (a) zijn tevens polymeren of oligomeren met ten minste twee ethenisch onverzadigde groepen en ten minste een carboxylfunctie in de molecuulstructuur, zoals een hars verkregen door reactie van een verzadigd of onverzadigd meerwaardig zuuranhydride met een product van de reactie van een epoxyverbinding en een onverzadigd monocarbonzuur (bijvoorbeeld EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD), of een additieproduct gevormd tussen een carboxylgroepen bevattende hars en een onverzadigde verbinding met een α,β -onverzadigde dubbele binding en een epoxygroep (bijvoorbeeld ACA200M, Daicel Industries, Ltd.).

Als verdunningsmiddel kan een mono- of multifunctioneel ethenisch onverzadigde verbinding, of mengsels van verscheidene van dergelijke verbindingen, in een hoeveelheid tot 70 gew.%, gebaseerd op het gehalte vaste stof van de samenstelling, in de bovenstaande samenstelling worden opgenomen.

De onverzadigde verbindingen (a) kunnen ook worden toegepast als een mengsel met niet-fotopolymeriseerbare, filmvormende componenten. Dit kunnen bijvoorbeeld fysisch drogende polymeren of oplossingen daarvan in organische oplosmiddelen, bijvoorbeeld nitrocellulose of celluloseacetobutyrat, zijn. Het kunnen echter ook chemisch en/of thermisch hardende (onder invloed van warmte hardende) harsen zijn, zoals bijvoorbeeld polyisocyanaten, polyepoxiden en melamineharsen, alsook polyimide-precursors. De gelijktijdige toepassing van onder invloed van warmte hardende harsen is belangrijk voor de toepassing in systemen die bekend staan als hybridesystemen, die in een eerste stap onder invloed van licht worden gepolymeriseerd en in een tweede stap worden verknoopt door middel van de thermische nabehandeling.

De uitvinding verschaft tevens samenstellingen die als component (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding omvatten die is geëmulgeerd of opgelost in water. Veel variaties van dergelijke onder invloed van straling hardende waterige prepolymerdispersies zijn in de handel verkrijgbaar. Een prepolymerdispersie is een dispersie van water en ten minste een prepolymer dat daarin is

gedispergeerd. De concentratie van water in deze systemen bedraagt bijvoorbeeld 5 tot 80 gew.%, in het bijzonder 30 tot 60 gew.%. De concentratie van het onder invloed van straling hardende prepolymer of mengsel van prepolymeren bedraagt bijvoorbeeld 95 tot 20 gew.%, in het bijzonder 70 tot 40 gew.%. In deze samenstellingen is de som van de percentages die worden gegeven voor water en prepolymer in ieder geval 100, waarbij hulpstoffen en toevoegsels afhankelijk van de beoogde toepassing worden toegevoegd in verschillende hoeveelheden.

De onder invloed van straling hardende, filmvormende prepolymeren die zijn gedispergeerd in water en vaak ook zijn opgelost zijn waterige prepolymerdispersies van mono- of polyfunctionele, ethenisch onverzadigde prepolymeren die als zodanig bekend zijn, die geïnitieerd kunnen worden door vrije radicalen en die bijvoorbeeld een gehalte hebben van 0,01 tot 1,0 mol polymeriseerbare dubbele bindingen per 100 g prepolymer en een gemiddeld molecuulgewicht van bijvoorbeeld ten minste 400, in het bijzonder 500 tot 10.000. Prepolymeren met hogere molecuulgewichten kunnen afhankelijk van de beoogde toepassing echter ook in overweging worden genomen. Er worden bijvoorbeeld polyesters met polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen en met een zuurgetal van hooguit 10, polyethers met polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen, hydroxyl bevattende reactieproducten van een polyepoxide, die ten minste twee epoxygroepen per molecule bevatten, met ten minste een α,β -ethenisch onverzadigd carbonzuur, polyurethaan(meth)acrylaten en acryl-copolymeren die α,β -ethenisch onverzadigde acrylresten bevatten, zoals beschreven in EP 12339, toegepast. Mengsels van deze prepolymeren kunnen ook worden toegepast. Ook geschikt zijn de polymeriseerbare prepolymeren die zijn beschreven in EP 33896, hetgeen thioether-adducten zijn van polymeriseerbare prepolymeren met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 600, een gehalte aan carboxylgroepen van 0,2 tot 15% en een gehalte van 0,01 tot 0,8 mol polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen per 100 g prepolymer. Andere geschikte waterige dispersies, gebaseerd op specifieke alkyl(meth)acrylaat-polymeren, worden beschreven in EP 41125, en geschikte in water dispergeerbare, onder invloed van straling hardende prepolymeren van urethaanacrylaten kunnen worden gevonden in DE 2936039.

Verdere toevoegsels die opgenomen kunnen worden in deze onder invloed van straling hardende waterige prepolymerdispersies zijn dispergeerhulpstoffen, emulgatoren, antioxidantia, b.v. 2,2-thiobis(4-methyl-6-tert-butylfenol) of 2,6-di-tert-butylfenol,

licht-stabilisatoren, kleurstoffen, pigmenten, vulstoffen, zoals glas of aluminiumoxide, bijvoorbeeld talk, gips, kiezelzuur, rutiel, roet, zinkoxide, ijzeroxiden, reactieversnellers, egalisatiemiddelen, smeermiddelen, bevochtigingsmiddelen, verdikkingsmiddelen, matteringsmiddelen, antischuimmiddelen en andere hulpstoffen die gebruikelijk zijn in de verftechnologie. Geschikte dispergeerhulpstoffen zijn in water oplosbare organische verbindingen die een hoog molecuulgewicht hebben en die polaire groepen bevatten, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcoholen, polyvinylpyrrolidon of cellulose-ethers. Emulgatoren die gebruikt kunnen worden zijn niet ionische emulgatoren en desgewenst ook ionische emulgatoren.

In bepaalde gevallen kan het voordelig zijn mengsels van twee of meer van de nieuwe fotoinitiatoren toe te passen. Het is natuurlijk ook mogelijk om mengsels te gebruiken met bekende fotoinitiatoren (c), bijvoorbeeld mengsels met kamferchinon, benzofenon, benzofenon-derivaten, acetofenon, acetofenon-derivaten, bijvoorbeeld α -hydroxycycloalkylfenylketonen of 2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanon, dialkoxyacetofenonen, α -hydroxy- of α -aminoacetofenonen, b.v. (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfolinoethaan, (4-morfolinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropaan, 4-aroxy-1,3-dioxolanen, benzoïnealkylethers en benzilketalen, b.v. dimethylbenzilketal, fenylglyoxaalesters en derivaten daarvan, dimere fenylglyoxaalesters, diacetyl, persters, b.v. benzofenontetracarbonsuurpersters, zoals bijvoorbeeld beschreven in EP 126541, monoacylfosfienoxiden, b.v. (2,4,6-trimethylbenzoyl)difenylfosfienoxide, bisacylfosfienoxiden, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)fosfienoxiden, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfienoxide, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyfenylfosfienoxide, trisacylfosfienoxiden, halogeenmethyltriazinen, b.v. 2-[2-(4-methoxyfenyl)vinyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-(4-methoxyfenyl)-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-(3,4-dimethoxyfenyl)-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-methyl-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-(4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminofenyl)-4,6-bis(trichloormethyl)-[1,3,5]-triazine, 2-(4-methoxy-naftyl)-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-(1,3-benzodioxool-5-yl)-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-[4-(pentyloxy)fenyl]ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-(3-methyl-2-furanyl)ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-(5-methyl-2-furanyl)ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-(2,4-dimethoxyfenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-(2-methoxyfenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-[4-isopropoxy-

fenyl]ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-(3-chloor-4-methoxy-fenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-broom-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminofenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[2-chloor-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminofenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-
 5 [3-broom-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminofenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, 2-[3-chloor-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminofenyl]-4,6-bis-trichloormethyl-[1,3,5]-triazine, of andere halogeenmethyltriazinen, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in G. Buhr, R. Dammel en C. Lindley, Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269 (1989) en EP 0262788; halogeenmethyloxazool-fotoinitiatoren, zoals beschreven in US
 10 4371606 en US 4371607; 1,2-disulfonen, zoals beschreven in E.A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993); hexa-arylbisimidazool en hexa-arylbisimidazool/coinitiatorsystemen, b.v. ortho-chloorhexafenylbisimidazool gecombineerd met 2-mercaptobenzthiazool, ferroceniumverbindingen of titanocenen, b.v. bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-pyrrylfenyl)titanium.

15 Waar de nieuwe fotoinitiatorsystemen worden toegepast in hybridesystemen wordt gebruikt gemaakt, naast de nieuwe vrije-radikaal-hardingsmiddelen, van kationische fotoinitiatoren, van peroxideverbindingen, zoals benzoylperoxide (andere geschikte peroxiden worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4950581, kolom 19, regels 17-25), van aromatische sulfonium-, fosfonium- of jodoniumzouten, zoals
 20 bijvoorbeeld zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4950581, kolom 18, regel 60 tot kolom 19, regel 10, of cyclopentadienyl-areen-ijzer(II)-complexzouten, bijvoorbeeld $(\eta^6\text{-isopropylbenzeen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ijzer(II)hexafluorfosfaat}$, alsook oximsulfonzuuresters, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in EP 780729. Ook kunnen pyridinium- en (iso)chinoliniumzouten, zoals b.v. beschreven in EP 497531 en
 25 EP 441232, in combinatie met de nieuwe fotoinitiatoren worden toegepast.

De nieuwe fotoinitiatoren, ofwel alleen ofwel in mengsels met andere bekende fotoinitiatoren en sensibiliseermiddelen, kunnen ook worden toegepast in de vorm van een dispersie of emulsie in water of waterige oplossingen.

Onderwerp van de uitvinding zijn samenstellingen die naast de verbinding met de
 30 formule I, II, III, IV of V ten minste een α -aminoketon, in het bijzonder (4-methylthio-benzoyl)-1-methyl-1-morfolinoethaan, omvatten.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen omvatten in het algemeen 0,05 tot 25 gew.%, bij voorkeur 0,01 tot 10 gew.%, in het bijzonder 0,01 tot 5 gew.% van de foto-

initiator, gebaseerd op de vaste samenstelling. De hoeveelheid heeft betrekking op de som van alle fotoinitiatoren opgesteld, als mengsels van initiatoren worden toegepast. Dienovereenkomstig heeft de hoeveelheid betrekking op ofwel de fotoinitiator (b) ofwel de fotoinitiatoren (b) + (c).

5 Naast de fotoinitiator kunnen de fotopolymeriseerbare mengsels verschillende toevoegsels (d) omvatten. Voorbeelden hiervan zijn thermische inhibitoren, die bedoeld zijn om voortijdige polymerisatie te voorkomen, zoals bijvoorbeeld hydrochinon, hydrochinon-derivaten, p-methoxyfenol, β -naftol of sterisch gehinderde fenolen, zoals 2,6-di-tert-butyl-p-kresol. Teneinde de stabiliteit bij bewaren in het donker te vergroten
10 is het bijvoorbeeld mogelijk om koperverbindingen, zoals kopernaftenaat, -stearaat of -octoaat, fosforverbindingen, bijvoorbeeld trifenylfosfien, tributylfosfien, triethylfosfiet, trifenylfosfiet of tribenzylfosfiet, quaternaire ammoniumverbindingen, bijvoorbeeld tetramethylammoniumchloride of trimethylbenzylammoniumchloride, of hydroxylamine-derivaten, bijvoorbeeld N-diethylhydroxylamine, te gebruiken. Teneinde
15 zuurstof uit de atmosfeer uit te sluiten tijdens de polymerisatie is het mogelijk om paraffine of overeenkomstige was-achtige stoffen toe te voegen, die, daar ze onvoldoende oplosbaar zijn in het polymeer, aan het begin van de polymerisatie naar het oppervlak migreren en een transparante oppervlaktelaag vormen die de toevoer van lucht voorkomt. Het is ook mogelijk een voor zuurstof impermeabele laag bovenop de bekleding,
20 bijvoorbeeld poly(vinylalcohol-co-vinylacetaat), aan te brengen. Licht-stabilisatoren die in een kleine hoeveelheid toegevoegd kunnen worden zijn UV-absorptiemiddelen, bijvoorbeeld die van het hydroxyfenylbenzotriazol-, hydroxyfenylbenzofenon-, oxaalamide- of hydroxyfenyl-s-triazine-type. Deze verbindingen kunnen afzonderlijk of in mengsels, met of zonder sterisch gehinderde aminen (HALS), worden toegepast.

25 Voorbeelden van dergelijke UV-absorptiemiddelen en licht-stabilisatoren zijn

1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-

ethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool. 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-ylfenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ - met R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

2. 2-hydroxybenzofenonen, zoals bijvoorbeeld het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy- en 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

3. Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaat, fenylsalicylaat, octylfenylsalicylaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoë-zuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester en 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

4. Acrylaten, zoals bijvoorbeeld α -cyaan- β,β -difenylacrylzuur-ethylester resp. -isooctylester, α -carbomethoxykaneelzuur-methylester, α -cyaan- β -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester en N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

5. Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)ester, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonaat, het condensatieproduct van 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteen-zuur, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetracarboxylaat, 1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-

benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonaat, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion en 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion.

6. Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethylloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

7. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

8. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerytritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerytritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerytritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerytritoldifosfiet, diisodecyloxy-pentaerytritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-

butyl-6-methylfenyl)pentaerytritoldifosfiet, bis(2,4,6-tri-tert-butylfenyl)pentaerytritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet en bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

Voor het versnellen van de fotopolymerisatie is het mogelijk aminen als component (d) toe te voegen, bijvoorbeeld triethanolamine, N-methyldiethanolamine, ethyl-p-dimethylaminobenzoaat, 2-(dimethylamino)ethylbenzoaat, 2-ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoaat, octyl-para-N,N-dimethylaminobenzoaat, N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-para-toluidine of Michler's keton. De werking van de aminen kan worden versterkt door het toevoegen van aromatische ketonen van het benzofenon-type. Voorbeelden van aminen die gebruikt kunnen worden als zuurstofafvangsters zijn gesubstitueerde N,N-dialkylanilinen, zoals beschreven in EP 339841. Andere versnellers, co-initiatoren en auto-oxidatiemiddelen zijn thiolen, thioethers, disulfiden, fosfoniumzouten, fosfienoxiden of fosfienen, zoals bijvoorbeeld beschreven in EP 438123, in GB 2180358 en in JP Kokai Hei 6-68309.

Het is verder mogelijk als component (d) ketenoverdrachtsmiddelen die gebruikelijk zijn in de stand der techniek aan de samenstellingen volgens de uitvinding toe te voegen. Voorbeelden zijn mercaptanen, aminen en benzothiazool.

De fotopolymerisatie kan ook worden versneld door het toevoegen van verdere fotosensibiliseermiddelen of co-initiatoren (als component (d)), die de spectrale gevoeligheid verschuiven of verbreden. Dit zijn in het bijzonder aromatische verbindingen, bijvoorbeeld benzofenon en derivaten daarvan, thioxanthon en derivaten daarvan, antrachinon en derivaten daarvan, cumarine en fenothiazine en derivaten daarvan en tevens 3-(aroylmethyleen)thiazolinen, rhodanine, kamferchinon, maar ook eosine-, rhodamine-, erytrosine-, xantheen-, thioxantheen-, acridine-, b.v. 9-fenylacridine, 1,7-bis(9-acridinyl)heptaan-, 1,5-bis(9-acridinyl)pentaaan-, cyanine- en merocyanine-kleurstoffen.

Specifieke voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn

30 1. Thioxanthonen

Thioxanthon, 2-isopropylthioxanthon, 2-chloorthioxanthon, 1-chloor-4-propoxythioxanthon, 2-dodecylthioxanthon, 2,4-diethylthioxanthon, 2,4-dimethylthioxanthon, 1-methoxycarbonylthioxanthon, 2-ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-methoxyethoxycar-

bonyl)-thioxanthon, 4-butoxycarbonylthioxanthon, 3-butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-cyaan-3-chloorthioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-chloorthioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-ethoxycarbonyl-3-fenylsulfurylthioxanthon, 3,4-di[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthon, 1,3-dimethyl-2-hydroxy-9H-thioxantheen-9-on-2-ethylhexylether, 1-ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morfolinoethyl)-thioxanthon, 2-methyl-6-dimethoxymethylthioxanthon, 2-methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-morfolinomethylthioxanthon, 2-methyl-6-morfolinomethylthioxanthon, N-allylthioxanthon-3,4-dicarboximide, N-octylthioxanthon-3,4-dicarboximide, N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximide, 1-fenoxythioxanthon, 6-ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, thioxanthon-2-carbonzuur-polyethyleenglycolester, 2-hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloride;

2. Benzofenonen

15 benzofenon, 4-fenylbenzofenon, 4-methoxybenzofenon, 4,4'-dimethoxybenzofenon, 4,4'-dimethylbenzofenon, 4,4'-dichloorbenzofenon, 4,4'-bis(dimethylamino)benzofenon, 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon, 4,4'-bis(methylethylamino)benzofenon, 4,4'-bis(p-isopropylfenoxy)benzofenon, 4-methylbenzofenon, 2,4,6-trimethylbenzofenon, 4-(4-methylthiofenyl)benzofenon, 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzofenon, methyl-2-benzoylbenzoaat, 4-(2-hydroxyethylthio)benzofenon, 4-(4-tolylthio)benzofenon, 1-[4-(4-benzoylfenylsulfanyl)fenyl]-2-methyl-2-(tolueen-4-sulfonyl)propaan-1-on, 4-benzoyl-N,N,N-trimethylbenzeenmethanaminiumchloride, 2-hydroxy-3-(4-benzoylfenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloride-monohydraat, 4-(13-acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)benzofenon, 4-benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ethylbenzeenmethanaminiumchloride;

3. Cumarinen

Cumarine 1, Cumarine 2, Cumarine 6, Cumarine 7, Cumarine 30, Cumarine 102, Cumarine 106, Cumarine 138, Cumarine 152, Cumarine 153, Cumarine 307, Cumarine 314, Cumarine 314T, Cumarine 334, Cumarine 337, Cumarine 500, 3-benzoylcumarine, 3-benzoyl-7-methoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-dimethoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-dipropoxycumarine, 3-benzoyl-6,8-dichloorcumarine, 3-benzoyl-6-chloorcumarine, 3,3'-carbonylbis[5,7-di(propoxy)cumarine], 3,3'-carbonylbis(7-methoxycumarine), 3,3'-carbonylbis(7-diethylaminocumarine), 3-isobutyroylcumarine, 3-benzoyl-5,7-di-

methoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-diethoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-dibutoxycumarine, 3-benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)cumarine, 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)cumarine, 3-benzoyl-7-dimethylaminocumarine, 3-benzoyl-7-diethylaminocumarine, 3-isobutyroyl-7-dimethylaminocumarine, 5,7-dimethoxy-3-(1-naftoyl)cumarine, 5,7-diethoxy-3-(1-naftoyl)cumarine, 3-benzoylbenzo[f]cumarine, 7-diethylamino-3-thienoylcumarine, 3-(4-cyaanbenzoyl)-5,7-dimethoxycumarine, 3-(4-cyaanbenzoyl)-5,7-dipropoxycumarine, 7-dimethylamino-3-fenylcumarine, 7-diethylamino-3-fenylcumarine, de cumarine-derivaten die worden beschreven in JP-A-09-179299 en JP-A-09-325209, bijvoorbeeld 7-[(4-chloor-6-(diethylamino)-S-triazine-2-yl)amino]-3-fenylcumarine;

10 4. 3-(aroylmethyleen)thiazolinen

3-methyl-2-benzoylmethyleen- β -naftothiazoline, 3-methyl-2-benzoylmethyleenbenzothiazoline, 3-ethyl-2-propionylmethyleen- β -naftothiazoline;

5. Rhodaninen

15 4-dimethylaminobenzalrhodanine, 4-diethylaminobenzalrhodanine, 3-ethyl-5-(3-octyl-2-benzothiazolinylideen)rhodanine, de rhodanine-derivaten, formules [1], [2], [7], die zijn beschreven in JP-A-08-305019;

6. Andere verbindingen

20 acetofenon, 3-methoxyacetofenon, 4-fenylacetofenon, benzil, 4,4'-bis(dimethylamino)-benzil, 2-acetylnaftaleen, 2-naftaldehyd, dansylzuur-derivaten, 9,10-antrachinon, antra-ceen, pyreen, aminopyreen, peryleen, fenantreen, fenantreenchinon, 9-fluorenon, di-benzosuberon, curcumine, xanthon, thiomichler's keton, α -(4-dimethylaminobenzyl-ideen)ketonen, b.v. 2,5-bis(4-diethylaminobenzylideen)cyclopentanon, 2-(4-dimethylaminobenzylideen)indaan-1-on, 3-(4-dimethylaminofenyl)-1-indaan-5-ylpropenon, 3-fenylthioftaalimide, N-methyl-3,5-di(ethylthio)ftaalimide, N-methyl-3,5-di(ethylthio)-ftaalimide, fenothiazine, methylfenothiazine, aminen, b.v. N-fenylglycine, ethyl-4-dimethylaminobenzoaat, butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoaat, 4-dimethylaminoaceto-fenon, triethanolamine, dimethylaminoethanol, 2-(dimethylamino)ethylbenzoaat, poly(propyleenglycol)-4-(dimethylamino)benzoaat.

30 Een fotopolymeriseerbare samenstelling die als verder toevoegsel (d) een fotosensibiliseerverbinding omvat, die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit benzo-fenon en de derivaten daarvan, thioxanthon en de derivaten daarvan, antrachinon en de derivaten daarvan of cumarine-derivaten, heeft de voorkeur.

Het hardingsproces kan worden ondersteund door het toevoegen van fotosensibilisermiddelen, in het bijzonder bij samenstellingen die gepigmenteerd zijn (bijvoorbeeld met titaniumdioxide), en tevens door het toevoegen van een component die onder thermische omstandigheden vrije radicalen vormt, bijvoorbeeld een azo-verbinding
5 zoals 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), een triazeen-, diazosulfide-, pentazadieen- of een peroxy-verbinding, bijvoorbeeld een waterstofperoxide of peroxy-carbonaat, bijvoorbeeld tert-butylhydroperoxide, zoals bijvoorbeeld beschreven in EP 245639.

De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen als verder toevoegsel (d) een
10 onder invloed van licht reduceerbare kleurstof, b.v. xantheen-, benzoxantheen-, benzo-thioxantheen-, thiazine-, pyronine-, porfyriene- of acridine-kleurstoffen, en/of trihalo-geenmethylverbindingen die gesplitst kunnen worden door straling omvatten. Overeenkomstige samenstellingen worden bijvoorbeeld beschreven in EP 445624.

Verdere toevoegsels die bekend zijn uit de stand der techniek kunnen worden
15 toegevoegd als component (d), zoals bijvoorbeeld vloeiverbeteraars, middelen die de hechting bevorderen, zoals vinyltrimethoxysilaan, vinyltriethoxysilaan, vinyltris(2-methoxyethoxy)silaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilaan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilaan, 3-aminopropyltriethoxysilaan, 3-glycid-oxypropyltrimethoxysilaan, 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilaan, 2-(3,4-epoxy-
20 cyclohexyl)ethyltrimethoxysilaan, 3-chloorpropylmethyldimethoxysilaan, 3-chloor-propyltrimethoxysilaan, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilaan en 3-mercaptopropyl-trimethoxysilaan. Oppervlakte-actieve stoffen, optische bleekmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, bevochtigingsmiddelen, egalisatiehulpmiddelen, dispergeermiddelen, middelen die aggregatie voorkomen, antioxidantia of vulstoffen zijn verdere voorbeel-
25 den van toevoegsels (d).

Teneinde dikke en gepigmenteerde bekledingen te harden is het geschikt om gla-zen microbolletjes of verpulverde glasvezels toe te voegen, zoals bijvoorbeeld is be-schreven in US 5013768.

De keuze van toevoegsel(s) (d) wordt afhankelijk van het toepassingsgebied en
30 van de hiervoor vereiste eigenschappen gemaakt. De hierboven beschreven toevoegsels zijn gebruikelijk in de stand der techniek en worden dienovereenkomstig toegevoegd in hoeveelheden die gebruikelijk zijn bij de respectievelijke toepassing.

Er kunnen ook bindmiddelen (e) worden toegevoegd aan de nieuwe samenstellingen. Dit is in het bijzonder geschikt als de fotopolymeriseerbare verbindingen vloeibare of viskeuze stoffen zijn. De hoeveelheid bindmiddel kan bijvoorbeeld 2-98 gew.%, bij voorkeur 5-95 gew.% en in het bijzonder 20-90 gew.% bedragen, ten opzichte van het totale gehalte vaste stof. De keuze van het bindmiddel wordt afhankelijk van het toepassingsgebied en van de hiervoor vereiste eigenschappen, zoals het vermogen tot ontwikkelen in waterige en organische oplosmiddelsystemen, hechting aan substraten en gevoeligheid voor zuurstof, gemaakt.

Voorbeelden van geschikte bindmiddelen zijn polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 2000 tot 2.000.000, bij voorkeur 5000 tot 1.000.000. Voorbeelden van in alkali ontwikkelbare bindmiddelen zijn acrylpolymeren met een carbonzuurfunctie als zijgroep, zoals algemeen bekende copolymeren die zijn verkregen door het copolymeriseren van een ethenisch onverzadigd carbonzuur zoals (meth)acrylzuur, 2-carboxyethyl(meth)acrylzuur, 2-carboxypropyl(meth)acrylzuur, itaconzuur, crotonzuur, maleïnezuur en fumaarzuur, met een of meer monomeren die worden gekozen uit esters van (meth)acrylzuur, zoals methyl(meth)acrylaat, ethyl(meth)acrylaat, propyl(meth)acrylaat, butyl(meth)acrylaat, benzyl(meth)acrylaat, 2-ethylhexyl(meth)acrylaat, hydroxyethyl(meth)acrylaat, hydroxypropyl(meth)acrylaat; vinylaromatische verbindingen, zoals styreen, α -methylstyreen, vinyltolueen, p-chloorstyreen; onverzadigde verbindingen van het amide-type, (meth)acrylamidediacetonacrylamide, N-methylolacrylamide, N-butoxymethacrylamide; en verbindingen van het polyalkeen-type, zoals butadieen, isopreen, chloropreen en dergelijke; methacrylonitril, methylisopropenylketon, vinylacetaat, vinylpropionaat of vinylpivalaat. Voorbeelden van copolymeren zijn copolymeren van acrylaten en methacrylaten met acrylzuur of methacrylzuur en met styreen of gesubstitueerd styreen, fenolische harsen, bijvoorbeeld novolak, (poly)hydroxystyreen en copolymeren van hydroxystyreen met alkylacrylaten, acrylzuur en/of methacrylzuur. Voorbeelden van copolymeren die de voorkeur hebben zijn copolymeren van methylmethacrylaat/methacrylzuur, copolymeren van benzylmethacrylaat/methacrylzuur, copolymeren van methylmethacrylaat/ethylacrylaat/methacrylzuur, copolymeren van benzylmethacrylaat/methacrylzuur/styreen, copolymeren van benzylmethacrylaat/methacrylzuur/hydroxyethylmethacrylaat, copolymeren van methylmethacrylaat/butylmethacrylaat/methacrylzuur/styreen, copolymeren van methylmethacrylaat/benzylmethacrylaat/methacrylzuur/hydroxyfenylmethacrylaat. Voorbeel-

den van in oplosmiddel ontwikkelbare bindmiddelpolymeren zijn poly(alkylmethacrylaten), poly(alkylacrylaten), poly(benzylmethacrylaat-co-hydroxyethylmethacrylaat-co-methacrylzuur), poly(benzylmethacrylaat-co-methacrylzuur); cellulose-esters en cellulose-ethers, zoals celluloseacetaat, celluloseacetobutyraat, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinylbutyral, polyvinylformal, gecycliseerde rubber, polyethers zoals polyethyleenoxide, polypropyleenoxide en polytetrahydrofuran; polystyreen, polycarbonaat, polyurethaan, gechloteerde polyalkenen, polyvinylchloride, vinylchloride/vinylideen-copolymeren, copolymeren van vinylideenchloride met acrylonitril, methylmethacrylaat en vinylacetaat, polyvinylacetaat, copoly(etheen/vinylacetaat), polymeren zoals polycaprolactam en poly(hexamethyleenadipamide) en polyesters zoals poly(ethyleenglycoltereftalaat) en poly(hexamethyleenglycolsuccinaat) en polyimide-bindmiddelharsen.

De polyimide-bindmiddelhars in de onderhavige uitvinding kan ofwel een in oplosmiddel oplosbaar polyimide ofwel een polyimide-precursor, bijvoorbeeld een polyamidezuur, zijn.

De voorkeur heeft een fotopolymeriseerbare samenstelling, die als bindmiddel-polymeer (e) een copolymeer van methacrylaat en methacrylzuur omvat.

Verder zijn polymere bindmiddelcomponenten zoals b.v. beschreven in JP-A-10-171119, in het bijzonder voor toepassing in kleurfilters, interessant.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen kunnen worden gebruikt voor verschillende doeleinden, bijvoorbeeld als drukinkt, b.v. zeefdrukinkt, inkt voor offset- of flexo-drukken, als blanke lak, als witte of gekleurde lak, bijvoorbeeld voor hout of metaal, als poederlak, als bekledingsmateriaal, onder andere voor papier, hout, metaal of kunststof, als een onder invloed van daglicht hardende bekleding voor het markeren van gebouwen en wegmarkeringen, voor fotografische reproductietechnieken, voor fotografische registratiematerialen, voor beeldregistratietechnieken of voor het produceren van drukplaten die ontwikkeld kunnen worden met organische oplosmiddelen of met waterige basen, voor het produceren van maskers voor zeefdrukken, als dentale vulsamenstellingen, als hechtmiddelen, als voor druk gevoelige hechtmiddelen, als lamineerharsen, als etsresists, soldeerresists, galvaniseerresists of permanente resists, zowel vloeibare als droge films, als onder invloed van licht structureerbaar diëlectricum en als soldeermaskers voor platen met gedrukte schakelingen en elektronische schakelingen, als resists voor het produceren van kleurfilters voor een verscheidenheid van

weergave-toepassingen of voor het genereren van structuren bij het productieproces van plasma-display-panelen en elektroluminescentie-displays (zoals bijvoorbeeld beschreven in US 5853446, EP 863534, JP-A-09-244320, JP-A-10-62980, JP-A-08-171863, US 5840465, EP 855731, JP-A-05-271576, JP-A-05-67405) voor de productie van optische schakelaars, optische roosters (interferentierooster), lichtschakelingen, voor het produceren van driedimensionele voorwerpen door harden van de massa (UV-harden in transparante vormen) of door de stereolitografie-techniek, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 4575330, voor het produceren van composietmaterialen (bijvoorbeeld styrenische polyesters, die desgewenst glasvezels en/of andere vezels en andere hulpstoffen kunnen bevatten) en andere uit dikke lagen bestaande samenstellingen, voor het bekleden of afdichten van elektronische componenten en geïntegreerde schakelingen, of als bekledingen voor optische vezels, of voor het produceren van optische lenzen, b.v. contactlenzen of Fresnel-lenzen. De samenstellingen volgens de uitvinding zijn verder geschikt voor de productie van medische apparatuur, hulpstoffen of implantaten. Verder zijn de samenstellingen volgens de uitvinding geschikt voor de bereiding van gels met thermotrope eigenschappen, zoals bijvoorbeeld is beschreven in DE 19700064 en EP 678534.

De nieuwe fotoinitiatoren kunnen bovendien worden toegepast als initiatoren voor emulsiopolymerisaties, parelpolymerisaties of suspensiepolymerisaties, als polymerisatie-initiatoren voor het fixeren van geordende toestanden van vloeibaar-kristallijne monomeren en oligomeren, of als initiatoren voor het fixeren van kleurstoffen op organische materialen.

In bekledingsmaterialen wordt vaak gebruik gemaakt van mengsels van een prepolymer met meervoudig onverzadigde monomeren, die bovendien ook een enkelvoudig onverzadigd monomeer kunnen omvatten. Het is hier het prepolymer dat in hoofdzaak de eigenschappen van de bekledingsfilm bepaalt en door dit te variëren kan een deskundige de eigenschappen van de geharde film beïnvloeden. Het meervoudig onverzadigde monomeer is werkzaam als verknopingsmiddel dat de film onoplosbaar maakt. Het enkelvoudig onverzadigde monomeer is werkzaam als reactief verdunningsmiddel, dat wordt gebruikt voor het verlagen van de viscositeit zonder dat een oplosmiddel gebruikt moet worden.

Onverzadigde polyesterharsen worden gewoonlijk samen met een enkelvoudig onverzadigd monomeer, bij voorkeur met styreen, in tweecomponentssystemen toege-

past. Voor fotoresists worden vaak specifieke ééncomponentssystemen gebruikt, bijvoorbeeld polymaleïmiden, polychalkonen of polyimiden, zoals is beschreven in DE 2308830.

De nieuwe fotoinitiatoren en mengsels daarvan kunnen ook worden gebruikt voor
5 de polymerisatie van onder invloed van straling hardende poederlakken. De poederlakken kunnen zijn gebaseerd op vaste harsen en monomeren die reactieve dubbele bindingen bevatten, bijvoorbeeld maleaten, vinylethers, acrylaten, acrylamiden en mengsels daarvan. Een met vrije radicalen, onder invloed van UV hardende poederlak kan worden geformuleerd door het mengen van onverzadigde polyesterharsen met vaste
10 acrylamiden (bijvoorbeeld methylmethacrylamidoglycolaat) en een nieuwe vrije-radikalen-fotoinitiator, waarbij dergelijke formuleringen zijn zoals bijvoorbeeld is beschreven in het document "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 van M. Wittig en Th. Gohmann. De poederlakken kunnen tevens bindmiddelen bevatten, zoals bijvoorbeeld is beschreven in DE 4228514 en in
15 EP 636669.

Met vrije radicalen, onder invloed van UV hardende poederlakken kunnen ook worden geformuleerd door het mengen van onverzadigde polyesterharsen met vaste acrylaten, methacrylaten of vinylethers en met een nieuwe fotoinitiator (of mengsel van fotoinitiatoren). De poederlakken kunnen ook bindmiddelen omvatten, zoals bijvoorbeeld
20 beeld is beschreven in DE 4228514 en in EP 636669. De onder invloed van UV hardende poederlakken kunnen bovendien witte of gekleurde pigmenten omvatten. Bijvoorbeeld kan bij voorkeur rutiel titaniumdioxide worden toegepast in concentraties tot 50 gew.% teneinde een geharde poederlak met een goed verbergend vermogen te verkrijgen. De werkwijze omvat gewoonlijk het elektrostatisch of tribostatisch sproeien
25 van het poeder op het substraat, bijvoorbeeld metaal of hout, het smelten van het poeder door verhitten en, nadat een gladde film is gevormd, het onder invloed van straling harden van debekleding met ultraviolet en/of zichtbaar licht, onder toepassing van bijvoorbeeld kwiklampen van gemiddelde druk, metaalhalogenidelampen of xenonlampen. Een bijzonder voordeel van de onder invloed van straling hardende poederlakken ten opzichte van de door verhitten hardende tegenhangers daarvan is dat de vloeitijd na het smelten van de poederdeeltjes kan worden uitgesteld teneinde de vorming van een gladde, sterk glanzende bekleding te waarborgen. In tegenstelling tot door
30 verhitten hardende systemen kunnen onder invloed van straling hardende poederlakken

zodanig worden geformuleerd, dat ze smelten bij lagere temperaturen zonder het ongewenste effect van het verkorten van de levensduur daarvan. Derhalve zijn ze ook geschikt als bekledingen voor voor warmte gevoelige substraten, bijvoorbeeld hout of kunststof. Naast de nieuwe fotoinitiatorsystemen kunnen de poederlakformuleringen
5 tevens UV-absorptiemiddelen omvatten. Geschikte voorbeelden zijn hierboven in de secties 1.-8. vermeld.

De nieuwe, onder invloed van licht hardende samenstellingen zijn bijvoorbeeld geschikt als bekledingsmaterialen voor allerlei substraten, bijvoorbeeld hout, textiel, papier, keramiek, glas, kunststoffen zoals polyesters, polyethyleentereftalaat, polyalke-
10 nen of celluloseacetaat. in het bijzonder in de vorm van films, en tevens metalen zoals Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg of Co en GaAs, Si of SiO₂, waarop het een beschermende laag dient aan te brengen of, door middel van beeldgewijze belichting, een beeld dient te genereren.

De nieuwe, voor straling gevoelige samenstellingen worden verder toegepast als
15 negatieve resists, met een zeer grote gevoeligheid voor licht en die zonder zwellen in een waterig alkalisch medium ontwikkeld kunnen worden. Ze zijn geschikt als fotoresists voor elektronica zoals elektrogalvaniseerresist, etsresist, zowel vloeibare als droge films, soldeerresist, als resists voor het vervaardigen van kleurfilters voor een verscheidenheid van display-toepassingen of voor het genereren van structuren bij het produc-
20 tieproces van plasma-display-panelen en elektroluminescentie-displays, de productie van drukplaten, zoals offsetdrukplaten of zeefdrukplaten, voor de productie van drukvormen voor reliëfdrukken, planografisch drukken, fotogravure of van zeefdrukvormen, voor de productie van reliëfcopieën, bijvoorbeeld voor de productie van teksten in braille, voor de productie van postzegels, voor toepassing bij chemisch malen of als een
25 microresist bij de productie van geïntegreerde schakelingen. De samenstellingen kunnen verder worden toegepast als een onder invloed van licht gemodelleerde diëlektrische laag of bekleding, inkapselingsmateriaal en isolatiebekleding bij de productie van computerchips, schakelplaten en andere elektrische of elektronische componenten. De mogelijke dragers van de laag en de verwerkingsomstandigheden van de bekledings-
30 substraten zijn net zo gevarieerd.

De nieuwe samenstelling heeft tevens betrekking op een voor licht gevoelige, thermohardende harssamenstelling en een werkwijze voor het vormen van een soldeerresistpatroon door toepassing daarvan en heeft meer in het bijzonder betrekking op een

5 nieuwe, voor licht gevoelige, thermohardende harssamenstelling welke bruikbaar is als materiaal voor de productie van platen met een gedrukte schakeling, de nauwkeurige vervaardiging van metallieke voorwerpen, het etsen van voorwerpen van glas en steen, het reliëf van voorwerpen van kunststof en de vervaardiging van drukplaten en in het bijzonder bruikbaar als een soldeerresist voor platen met een gedrukte schakeling en op een werkwijze voor het vormen van een soldeerresistpatroon door de stappen van het selectief blootstellen van een laag van de harssamenstelling aan een actinische straal door een fotomasker met een patroon en het ontwikkeling van het niet blootgestelde gedeelte van de laag.

10 De soldeerresist is een stof die wordt gebruikt tijdens het solderen van een gegeven deel aan een plaat met gedrukte schakeling teneinde te voorkomen dat gesmolten soldeer aan onbelangrijke delen hecht en voor het beschermen van de schakelingen. Deze moet derhalve dergelijke eigenschappen bezitten zoals sterke hechting, isolatieweerstand, weerstand tegen soldeertemperatuur, weerstand tegen oplosmiddelen, weerstand tegen basen, weerstand tegen zuren en weerstand tegen galvaniseren.

15 Omdat de onder invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding een goede thermische stabiliteit bezitten en voldoende bestand zijn tegen inhibitie door zuurstof zijn ze bijzonder geschikt voor de productie van kleurfilters of kleurenmozaieksystemen, zoals bijvoorbeeld is beschreven in EP 320264. Kleurfilters worden gewoonlijk toegepast bij de vervaardiging van LCD-displays, projectiesystemen en beeldsensoren. De kleurfilters kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt voor de weergave en beeldscanner in televisie-ontvangers, video-monitoren of computers, in display-technologie met een vlak scherm enz.

25 De kleurfilters worden gewoonlijk vervaardigd door het vormen van rode, groene en blauwe pixels en een zwarte matrix op een glassubstraat. Bij deze werkwijzen kunnen onder invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding worden toegepast. Een toepassingswerkwijze die bijzondere voorkeur heeft omvat het toevoegen van de kleurmaterialen, kleurstoffen en pigmenten met een rode, groene en blauwe kleur aan de voor licht gevoelige harssamenstelling volgens de onderhavige uitvinding, het bekleden van het substraat met de samenstelling, het drogen van de bekleding met 30 een korte warmtebehandeling, de patroonsgewijze blootstelling van de bekleding aan actinische straling en vervolgens het modelleren in een waterige alkalische ontwikkelbaar-oplossing en eventueel een warmtebehandeling. Aldus kan door het achtereenvol-

gens op elkaar aanbrengen van een rood, groen en blauw gepigmenteerde bekleding, in iedere gewenste volgorde, met deze werkwijze een kleurfilterlaag met rode, groene en blauwe kleurpixels worden geproduceerd.

5 De ontwikkeling wordt uitgevoerd door het met een geschikte alkalische ontwikkelaar-oplossing wegspoelen van de gebieden die niet zijn gepolymeriseerd. Deze werkwijze wordt herhaald voor het vormen van het beeld met meerdere kleuren.

In de voor licht gevoelige harssamenstelling volgens de onderhavige uitvinding, met een werkwijze waarbij ten minste een of meer beeldelementen worden gevormd op een transparant substraat en vervolgens een blootstelling wordt gegeven van een kant
10 van het transparante substraat, waarop de bovenstaande beeldelementen niet worden gevormd, kunnen de bovenstaande beeldelementen worden gebruikt als een masker voor afscherming tegen licht. In dit geval, bijvoorbeeld in het geval dat een totale blootstelling wordt gegeven, wordt een positionele aanpassing van een masker niet noodzakelijk en komt de zorg van een positionele verschuiving daarvan te vervallen.
15 En het is mogelijk alles van het deel waarop de bovenstaande beeldelementen niet worden gevormd te harden. Verder is het in dit geval ook mogelijk een deel van het gedeelte waarop de bovenstaande beeldelementen niet worden gevormd te ontwikkelen en te verwijderen door gedeeltelijke toepassing van een masker voor afscherming tegen licht.

20 Omdat in beide gevallen geen opening wordt gevormd tussen de beeldelementen die het eerste worden gevormd en die welke later worden gevormd is de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding geschikt voor bijvoorbeeld een uitgangsmateriaal voor een kleurfilter. Om concreet te zijn worden de kleurmaterialen, kleurstoffen en pigmenten met een rode, groene en blauwe kleur toegevoegd aan de voor licht gevoelige harssamenstelling volgens de onderhavige uitvinding en worden de werkwijzen
25 voor het vormen van een beeld herhaald voor het vormen van de beeldelementen met een rode, groene en blauwe kleur. Vervolgens wordt de voor licht gevoelige harssamenstelling waaraan bijvoorbeeld de zwarte kleurmaterialen, kleurstoffen en pigmenten zijn toegevoegd aangebracht op een totaal oppervlak. Een totale blootstelling
30 (of een gedeeltelijke blootstelling via een masker voor afscherming tegen licht) kan daarop worden verschaft voor het vormen van de beeldelementen met een zwarte kleur over alle ruimten (of alle behalve een gedeeltelijk gebied van het masker voor afscherming tegen licht) tussen de beeldelementen met een rode, groene en blauwe kleur.

Naast een werkwijze waarbij de voor licht gevoelige harssamenstelling als bekle-
ding wordt aangebracht op een substraat en wordt gedroogd kan de voor licht gevoelige
harssamenstelling volgens de onderhavige uitvinding ook worden gebruikt voor laag-
overdrachtsmateriaal. Dat wil zeggen dat de voor licht gevoelige harssamenstelling
5 laagsgewijs direct op een tijdelijke drager is aangebracht, bij voorkeur op een poly-
ethyleentereftalaatfilm of op een polyethyleentereftalaatfilm waarop een tegen zuurstof
afschermende laag en een aftreklaag of een aftreklaag en een tegen zuurstof afscher-
mende laag zijn aangebracht. Gewoonlijk wordt een verwijderbaar dekvel dat is ge-
maakt van een synthetische hars daarop gelamineerd voor bescherming bij hanteren.
10 Verder kan er ook een laagstructuur worden aangebracht waarbij een in base oplosbare
thermoplastische harslaag en een tussenlaag zijn aangebracht op een tijdelijke drager en
verder daarop een laag van een voor licht gevoelige harssamenstelling is aangebracht
(JP-A-5-173320).

Het bovenstaande dekvel wordt verwijderd bij in gebruik zijn en de laag van de
15 voor licht gevoelige harssamenstelling wordt op een permanente drager gelamineerd.
Vervolgens wordt aftrekken uitgevoerd tussen die laag en een tijdelijke drager als een
tegen zuurstof afschermende laag en een aftreklaag zijn aangebracht, tussen de af-
treklaag en de tegen zuurstof afschermende laag als de aftreklaag en de tegen zuurstof
afschermende laag zijn aangebracht, en tussen de tijdelijke drager en de laag van de
20 voor licht gevoelige harssamenstelling als ofwel de aftreklaag ofwel de tegen zuurstof
afschermende laag niet is aangebracht, en wordt de tijdelijke drager verwijderd.

Een metalen drager, glas, keramiek en een synthetische harsfilm kunnen worden
gebruikt als drager voor een kleurfilter. Glas en een synthetische harsfilm die transparant is en een uitstekende dimensionele stabiliteit hebben hebben bijzondere voorkeur.

25 De dikte van de laag van de voor licht gevoelige harssamenstelling bedraagt ge-
woonlijk 0,1 tot 50 micrometer, in het bijzonder 0,5 tot 5 micrometer.

Een verdunde waterige oplossing van een alkalische stof kan worden gebruikt als
ontwikkelaar-oplossing voor de voor licht gevoelige harssamenstelling volgens de on-
derhavige uitvinding als de samenstelling een in alkali oplosbare hars of in alkali op-
30 losbare monomeren of oligomeren bevat, en verder wordt ook een ontwikkelaar-oplos-
sing omvat die is bereid door het daaraan toevoegen van een kleine hoeveelheid van
een met water mengbaar organisch oplosmiddel.

Voorbeelden van geschikte alkalische materialen omvatten alkalimetaalhydroxiden (bijvoorbeeld natriumhydroxide en kaliumhydroxide), alkalimetaalcarbonaten (bijvoorbeeld natriumcarbonaat en kaliumcarbonaat), alkalimetaalwaterstofcarbonaten (bijvoorbeeld natriumwaterstofcarbonaat en kaliumwaterstofcarbonaat), alkalimetaal-

5 silikaten (bijvoorbeeld natriumsilikaat en kaliumsilikaat), alkalimetaalmetasilikaten (bijvoorbeeld natriummetasilikaat en kaliummetasilikaat), triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, morfoline, tetra-alkylammoniumhydroxiden (bijvoorbeeld tetramethylammoniumhydroxide) of trinatriumfosfaat. De concentratie van de alkalische stof bedraagt 0,01 tot 30 gew.% en de pH is bij voorkeur 8 tot 14.

10 Geschikte organische oplosmiddelen die mengbaar zijn met water omvatten methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetonalcohol, ethyleenglycol-monomethylether, ethyleenglycol-monoethylether, ethyleenglycol-mono-n-butylether, diethyleenglycol-dimethylether, propyleenglycol-monomethyletheracetaat, ethyl-3-ethoxypropionaat, methyl-3-methoxypropionaat, n-butylacetaat, benzylalcohol, aceton,

15 methylethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, 2-heptanon, 2-pentanon, epsilon-caprolacton, gamma-butyrolacton, dimethylformamide, dimethylacetoamide, hexamethylfosforamide, ethyllactaat, methyllactaat, epsilon-caprolactam en N-methylpyrrolidon. De concentratie van het organische oplosmiddel dat mengbaar is met water bedraagt 0,1 tot 30 gew.%.

20 Verder kan een algemeen bekende oppervlakte-actieve stof worden toegevoegd. De concentratie van de oppervlakte-actieve stof bedraagt bij voorkeur 0,001 tot 10 gew.%.

De voor licht gevoelige harssamenstelling volgens de onderhavige uitvinding kan ook worden ontwikkeld met organische oplosmiddelen, waaronder mengsels van twee

25 of meer oplosmiddelen, die geen alkalische verbindingen bevatten. Geschikte oplosmiddelen omvatten methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetonalcohol, ethyleenglycol-monomethylether, ethyleenglycol-monoethylether, ethyleenglycol-mono-n-butylether, diethyleenglycol-dimethylether, propyleenglycol-monomethyletheracetaat, ethyl-3-ethoxypropionaat, methyl-3-methoxypropionaat, n-butylacetaat,

30 benzylalcohol, aceton, methylethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, 2-heptanon, 2-pentanon, epsilon-caprolacton, gamma-butyrolacton, dimethylformamide, dimethylacetoamide, hexamethylfosforamide, ethyllactaat, methyllactaat, epsilon-caprolactam en N-methylpyrrolidon. Eventueel kan water worden toegevoegd aan deze oplosmid-

delen tot een niveau waarbij nog steeds een heldere oplossing wordt verkregen en waarbij voldoende oplosbaarheid van de niet blootgestelde gebieden van de voor licht gevoelige samenstelling in stand wordt gehouden.

De ontwikkelaar-oplossing kan worden toegepast in alle vormen die bekend zijn bij een deskundige, bijvoorbeeld in de vorm van een bad-oplossing, poel of een sproei-oplossing. Teneinde het niet geharde gedeelte van de laag van de voor licht gevoelige harssamenstelling te verwijderen kunnen werkwijzen worden gecombineerd, zoals wrijven met een roterende borstel en wrijven met een spons. Gewoonlijk ligt de temperatuur van de ontwikkelaar-oplossing bij voorkeur bij of rond kamertemperatuur tot 40°C. De ontwikkeltijd is variabel volgens het specifieke soort van de voor licht gevoelige harssamenstelling, de alkaliteit en temperatuur van de ontwikkelaar-oplossing en het type en de concentratie van het organische oplosmiddel in de gevallen dat dit wordt toegevoegd. Gewoonlijk bedraagt deze 10 seconden tot 2 minuten. Het is mogelijk een spoelstap na het ontwikkelen toe te passen.

Na het ontwikkelen wordt bij voorkeur een laatste warmtebehandeling uitgevoerd. Dienovereenkomstig wordt een drager met een laag die onder invloed van licht wordt gepolymeriseerd door belichten (hierna aangeduid als een onder invloed van licht geharde laag) verwarmd in een elektrische oven en een droger, of wordt de onder invloed van licht geharde laag bestraald met een infraroodlamp of verwarmd op een hete plaat. De verwarmingstemperatuur en -tijd hangen af van de samenstelling die wordt gebruikt en de dikte van de gevormde laag. In het algemeen wordt ongeveer 5 tot ongeveer 60 minuten op bij voorkeur ongeveer 120 °C tot ongeveer 250°C verhit.

De pigment die aanwezig kan zijn in de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding, waaronder een gepigmenteerde kleurfilter-resistsamenstelling, is bij voorkeur een bewerkte pigment, bijvoorbeeld een poedervormig of pasta-achtig product dat is bereid door het fijn dispergeren van een pigment in ten minste een hars die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit acrylhars, vinylchloride-vinylacetaat-copolymeer, maleïnezuurhars en ethylcellulosehars.

De rode pigment omvat bijvoorbeeld alleen een pigment van het antrachinon-type, alleen een pigment van het peryleen-type, of een mengsel dat bestaat uit ten minste een van deze en een geel-pigment van het disazo-type of een geel-pigment van het isoindoline-type, in het bijzonder alleen C.I. Pigment Red 177, alleen C.I. Pigment Red 155 of een mengsel dat bestaat uit ten minste een lid van C.I. Pigment Red 177, C.I.

Pigment Red 155 en C.I. Pigment Yellow 83 of C.I. Pigment Yellow 139 ("C.I." heeft betrekking op kleurindex, bekend bij een deskundige en algemeen toegankelijk). Verdere geschikte voorbeelden van de pigment zijn C.I. Pigment Red 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 en C.I. Pigment Yellow 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 en C.I. Pigment Orange 43.

De groene pigment omvat bijvoorbeeld alleen een pigment van het gehalogeneerde ftalocyanine-type of het mengsel daarvan met een geel-pigment van het disazo-type of een geel-pigment van het isoindoline-type, in het bijzonder alleen C.I. Pigment Green 7, alleen C.I. Pigment Green 36, alleen C.I. Pigment Green 37 of een mengsel dat bestaat uit ten minste een lid van C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36, C.I. Pigment Green 37, C.I. Pigment Green 136 en C.I. Pigment Yellow 83 of C.I. Pigment Yellow 139. Andere geschikte groene pigmenten zijn C.I. Pigment Green 15 en 25.

Voorbeelden van geschikte blauwe pigmenten zijn pigmenten van het ftalocyanine-type, ofwel alleen ofwel in combinatie met een violet-pigment van het dioxazine-type, bijvoorbeeld een combinatie van C.I. Pigment Blue 15:3 en C.I. Pigment Violet 23, toegepast. Verdere voorbeelden van blauwe pigmenten zijn C.I. Blue 15:3, 15:4, 15:6, 16 en 60, d.w.z. ftalocyanine CI Pigment Blue 15:3 of ftalocyanine C.I. Pigment Blue 15:6. Andere geschikte pigmenten zijn C.I. Pigment Blue 22, 28, C.I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 en C.I. Orange 73.

De pigment van de fotopolymere samenstelling van de zwarte matrix omvat bij voorkeur ten minste een lid gekozen uit de groep die bestaat uit koolstof, titanium-zwart en ijzeroxide. Echter kan ook een mengsel van andere pigmenten, die in totaal het zwarte uiterlijk geven, worden toegepast. Bijvoorbeeld kunnen ook C.I. Pigment Black 1 en 7 alleen of in combinatie worden toegepast.

Voor elke kleur kunnen ook combinaties van meer dan twee pigmenten worden toegepast. Bijzonder geschikt bij kleurfilter-toepassingen zijn poedervormige verwerkte pigmenten die zijn bereid door het fijn dispergeren van de hierboven genoemde pigmenten in een hars.

De concentratie van de pigment in de totale vaste component (pigmenten met verschillende kleuren en hars) ligt bijvoorbeeld in het traject van 5 gew.% tot 80 gew.%, in het bijzonder in het traject van 20 gew.% tot 45 gew.%.

De pigmenten in de kleurfilter-resistsamenstelling hebben bij voorkeur een gemiddelde deeltjesdiameter kleiner dan de golflengte van zichtbaar licht (400 nm tot 700 nm). Bijzondere voorkeur heeft een gemiddelde pigmentdiameter < 100 nm.

5 Indien noodzakelijk kunnen de pigmenten worden gestabiliseerd in de voor licht gevoelige samenstelling door voorbehandeling van de pigmenten met een dispergeermiddel voor het verbeteren van de dispersie-stabiliteit van de pigment in de vloeibare formulering.

Voorbeelden van kleurfilterresists, de samenstelling van dergelijke resists en de verwerkingsomstandigheden worden gegeven door T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. 10 deel 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. deel 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, blz. S15-S18; US 5368976; US 5800952; US 5882843; US 5879855; US 5866298; US 5863678; JP-A-06-230212; EP 320264; JP-A-09-269410; JP-A-10-221843; JP-A-01-0909516; JP-A-10-171119, US 5821016, US 5847015, US 5882843, US 5719008, EP 881541 of EP 902327.

15 De fotoinitiatoren volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast in kleurfilterresists, bijvoorbeeld zoals degene die hierboven als voorbeeld zijn gegeven, of kunnen de bekende fotoinitiatoren gedeeltelijk of volledig vervangen in dergelijke resists. Voor een deskundige is het duidelijk dat de toepassing van de nieuwe fotoinitiatoren volgens de onderhavige uitvinding niet beperkt is tot de specifieke bindmiddel- 20 harsen, verknopingsmiddelen en formuleringen van de kleurfilterresists, waarvan voorbeelden hiervoor zijn gegeven, maar samen met een door radicalen polymeriseerbare component in combinatie met een kleurstof of kleurpigment of latente pigment kunnen worden toegepast voor het vormen van een voor licht gevoelige kleurfilterinkt of kleurfilterresist.

25 Dienovereenkomstig is een onderwerp van de uitvinding tevens een kleurfilter, dat is vervaardigd door het verschaffen van rode, groene en blauwe (RGB) kleurelementen en eventueel een zwarte matrix, die alle een voor licht gevoelige hars en een pigment op een transparant substraat omvatten en het verschaffen van een transparante elektrode, ofwel op het oppervlak van het substraat ofwel op het oppervlak van de 30 kleurfilterlaag, waarbij de voor licht gevoelige hars een polyfunctioneel acrylaatmonomeer, een organisch polymeer bindmiddel en een fotopolymerisatie-initiator met de formule I, II, III, IV of V, zoals hierboven beschreven, omvat. De monomeer- en bindmiddelcomponenten, alsook geschikte pigmenten zijn zoals hiervoor beschreven. Bij de

vervaardiging van kleurfilters kan de transparante elektrodelaaag ofwel zijn aangebracht op het oppervlak van het transparante substraat ofwel zijn verschaft op het oppervlak van de rode, groene en blauwe beeldelementen en de zwarte matrix. Het transparante substraat is bijvoorbeeld een glassubstraat dat bovendien een elektrodelaaag op zijn oppervlak kan hebben.

Het heeft de voorkeur een zwarte matrix aan te brengen tussen de kleurgebieden met verschillende kleur teneinde het contrast van het kleurfilter te verbeteren.

In plaats van het vormen van een zwarte matrix onder toepassing van een voor licht gevoelige samenstelling en het door fotolitografie modelleren van de zwarte, voor licht gevoelige samenstelling door patroonsgewijze belichting (d.w.z. door een geschikt masker) voor het vormen van het zwarte patroon dat de rood, groen en blauw gekleurde gebieden op het transparante substraat scheidt is het daarnaast ook mogelijk een anorganische zwarte matrix te gebruiken. Een dergelijke anorganische zwarte matrix kan worden gevormd uit een afgezette (d.w.z. gesputterde) metaal (d.w.z. chroom) film op het transparante substraat door middel van ene geschikt beeldvormingsproces, bijvoorbeeld onder toepassing van fotolitografische modellering door middel van een etsresist, etsen van de anorganische laag in de gebieden die niet worden beschermd door de etsresist en vervolgens het verwijderen van de resterende etsresist.

Er zijn verschillende werkwijzen bekend hoe en tijdens welke stap in het productieproces van het kleurfilter de zwarte matrix kan worden aangebracht. Deze kan ofwel direct op het transparante substraat, vóór de vorming van het rode, groene en blauwe (RGB) kleurfilter, zoals hiervoor reeds is genoemd, worden aangebracht, of deze kan worden aangebracht nadat het RGB-kleurfilter op het substraat is gevormd.

In een andere uitvoeringsvorm van een kleurfilter voor een vloeibaar-kristal-display, volgens US 5626796, kan de zwarte matrix ook worden aangebracht op het substraat tegenover het RGB-kleurfilterelement bevattende substraat, dat van het eerste substraat wordt gescheiden door een laag vloeibare kristallen.

Als de transparante elektrodelaaag wordt afgezet na het aanbrengen van de RGB-kleurfilterelementen en - eventueel - de zwarte matrix kan een extra bovenbekledingsfilm als beschermende laag worden aangebracht op de kleurfilterlaag voordat de elektrodelaaag wordt afgezet, bijvoorbeeld zoals is beschreven in US 5650263.

Voor het vormen van een bovenbekledingslaag van een kleurfilter worden voor licht gevoelige hars- of thermohardende hars-samenstellingen toegepast. De voor licht

gevoelige samenstelling volgens de onderhavige uitvinding kan ook worden toegepast voor het vormen van dergelijke bovenbekledingslagen, omdat een geharde film van de samenstelling uitstekend is qua vlakheid, hardheid, chemische en thermische weerstand, transparantie, in het bijzonder in een zichtbaar gebied, hechting aan een substraat en geschiktheid voor het vormen van een transparante geleidende film, b.v. een ITO-film, daarop. Bij de productie van een beschermende laag was er de eis dat niet noodzakelijke delen van de beschermende laag, bijvoorbeeld op kraslijnen voor het snijden van het substraat en op bindingsvlakken van van vaste beeldsensoren, dienen te worden verwijderd van het substraat, zoals is beschreven in JP-A-57-42009, JP-A-1-130103 en JP-A-1-134306. In dit opzicht is het moeilijk selectief met een goede nauwkeurigheid onder toepassing van de hierboven genoemde thermohardende harsen een beschermende laag te vormen. De voor licht gevoelige samenstelling maakt het echter mogelijk de niet noodzakelijke delen van de beschermende laag gemakkelijk door fotolitografie te verwijderen.

Het is duidelijk voor deskundigen dat de voor licht gevoelige samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding gebruikt kunnen worden voor het genereren van rode, groene en blauwe pixels en een zwarte matrix, voor de vervaardiging van een kleurfilter, ongeacht de hierboven beschreven verschillen in verwerking, ongeacht extra lagen die aangebracht kunnen zijn en ongeacht verschillen in het ontwerp van het kleurfilter. De toepassing van een samenstelling volgens de onderhavige uitvinding voor het vormen van gekleurde elementen zal niet als beperkt worden beschouwd door verschillende ontwerpen en productieprocessen van dergelijke kleurfilters.

Bij voorkeur bevat de kleurfilter-resistsamenstelling volgens de onderhavige uitvinding bovendien ten minste een door additie polymeriseerbare monomere verbinding als component (a).

Bijvoorbeeld kunnen de volgende verbindingen alleen of in combinatie met de andere monomeren als het door additie polymeriseerbare monomeer met een ethenisch onverzadigde dubbele binding dat wordt toegepast bij de onderhavige uitvinding worden toegepast. In het bijzonder omvatten ze tert-butyl(meth)acrylaat, ethyleenglycol-di(meth)acrylaat, 2-hydroxypropyl(meth)acrylaat, triethyleenglycol-di(meth)acrylaat, trimethylolpropanetri(meth)acrylaat, 2-ethyl-2-butylpropanedioldi(meth)acrylaat, pentaerytritoltri(meth)acrylaat, pentaerytritoltetra(meth)acrylaat, dipentaerytritolhexa(meth)acrylaat, dipentaerytritolpenta(meth)acrylaat, gepolyoxyethyleerd trimethylol-

propaantri(meth)acrylaat, tris-(2-(meth)acryloyloxyethyl)isocyanuraat, 1,4-diisopropenylbenzeen, 1,4-dihydroxybenzeen(meth)acrylaat, decamethyleenglycoldi(meth)acrylaat, styreen, diallylfumaraat, triallyltrimellitaat, lauryl(meth)acrylaat, (meth)acrylamide en xyleenbis(meth)acrylamide. Verder kan een reactieproduct van een verbinding met een hydroxylgroep, zoals 2-hydroxyethyl(meth)acrylaat, 2-hydroxypropyl(meth)acrylaat en polyethyleenglycolmono(meth)acrylaat, met diisocyanaat, zoals hexamethyleendiisocyanaat, toluendiisocyanaat en xyleendiisocyanaat, worden toegepast. Bijzondere voorkeur hebben pentaerytritoltetra-acrylaat, dipentaerytritolhexa-acrylaat, dipentaerytritolpenta-acrylaat en tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanuraat.

10 In een kleurfilter-resistsamenstelling bedraagt de gehele hoeveelheid van de monomeren welke aanwezig zijn in de fotopolymeriseerbare samenstelling bij voorkeur 5 tot 80 gew.%, in het bijzonder 10 tot 70 gew.%, gebaseerd op het gehele gehalte vaste stof van de samenstelling, d.w.z. de hoeveelheid van alle componenten zonder oplosmiddel(en).

15 Als het bindmiddel dat wordt gebruikt in de kleurfilter-resistsamenstelling, dat oplosbaar is in een alkalische waterige oplossing en onoplosbaar is in water, kan bijvoorbeeld een homopolymeer van een polymeriseerbare verbinding met een of meer zuurgroepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen in de molecule, of een copolymeer van twee of meer soorten daarvan, en een copolymeer van een of
 20 meer polymeriseerbare verbindingen met een of meer onverzadigde bindingen die copolymeriseerbaar zijn met deze verbindingen en die geen zuurgroep bevatten, worden gebruikt. Dergelijke verbindingen kunnen worden verkregen door het copolymeriseren van een of meer soorten van een verbinding met een laag molecuulgewicht met en of
 25 meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen in de molecule met een of meer polymeriseerbare verbindingen met een of meer onverzadigde bindingen die copolymeriseerbaar zijn met deze verbindingen en die geen zuurgroep bevatten. Voorbeelden van zuurgroepen zijn een -COOH-groep, een -SO₃H-groep, een -SO₂NHCO-groep, een fenolische hydroxylgroep, een -SO₂NH-groep en een -CO-NH-CO-groep. Van deze heeft een verbinding met een hoog molecuulgewicht met
 30 een -COOH-groep bijzondere voorkeur.

Bij voorkeur omvat het organische polymeer-bindmiddel in de kleurfilter-resistsamenstelling een in alkali oplosbaar copolymeer, omvattende, als door additie polymeriseerbare monomeer-eenheden, ten minste een onverzadigde organische zuurverbin-

ding zoals acrylzuur, methacrylzuur en dergelijke. Het heeft de voorkeur als verder comonomeer voor het polymeer-bindmiddel een onverzadigde organische zuurester-verbinding, zoals methylacrylaat, ethyl(meth)acrylaat, benzyl(meth)acrylaat, styreen en dergelijke te gebruiken teneinde eigenschappen zoals oplosbaarheid in alkali, hechtingsstijfheid, chemische weerstand enz. in evenwicht te brengen.

Het organische polymeer-bindmiddel kan ofwel een statistisch verdeeld copolymeer ofwel een blokcopolymeer zijn, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 5368976.

Voorbeelden van polymeriseerbare verbindingen met een of meer zuurgroepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen in de molecule omvatten de volgende verbindingen:

Acrylzuur, methacrylzuur, itaconzuur, crotonzuur, maleïnezuur, vinylbenzoëzuur en kaneelzuur zijn voorbeelden van de polymeriseerbare verbindingen met een of meer -COOH-groepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen in een molecule.

Vinylbenzeensulfonzuur en 2-(meth)acrylamide-2-methylpropaansulfonzuur zijn voorbeelden van de polymeriseerbare verbindingen met een of meer -SO₃H-groepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen.

N-methylsulfonyl(meth)acrylamide, N-ethylsulfonyl(meth)acrylamide, N-fenylsulfonyl(meth)acrylamide en N-(p-methylfenylsulfonyl)(meth)acrylamide zijn voorbeelden van de polymeriseerbare verbindingen met een of meer -SO₂NHCO-groepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen.

Voorbeelden van polymeriseerbare verbindingen met een of meer fenolische hydroxylgroepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen in een molecule omvatten hydroxyfenyl(meth)acrylamide, dihydroxyfenyl(meth)acrylamide, hydroxyfenyl-carbonyloxyethyl(meth)acrylaat, hydroxyfenyloxyethyl(meth)acrylaat, hydroxyfenylthioethyl(meth)acrylaat, dihydroxyfenylcarbonyloxyethyl(meth)acrylaat, dihydroxyfenyloxyethyl(meth)acrylaat en dihydroxyfenylthioethyl(meth)acrylaat.

Voorbeelden van de polymeriseerbare verbinding met een of meer -SO₂NH-groepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen in de molecule omvatten verbindingen die worden weergegeven met de formule (a) of (b):



waarbij Y₁ en Y₂ ieder -COO-, -CONA₇- of een enkele binding voorstellen; A₁ en A₄ ieder H of CH₃ voorstellen; A₂ en A₅ ieder C₁-C₁₂ alkyleen, eventueel met een substi-

tuent, cycloalkyleen, aryleen of aralkyleen, of C₂-C₁₂ alkyleren waarin een ethergroep en een thioethergroep zijn ingevoegd, cycloalkyleen, aryleen of aralkyleen voorstellen; A₃ en A₆ ieder H, C₁-C₁₂ alkyl, eventueel met een substituent, een cycloalkylgroep, een arylgroep of een aralkylgroep voorstellen; en A₇ H, C₁-C₁₂ alkyl, eventueel met een substituent, een cycloalkylgroep, een arylgroep of een aralkylgroep voorstelt.

De polymeriseerbare verbindingen met een of meer -CO-NH-CO-groepen en een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen omvatten maleimide en N-acryloylacrylamide. Deze polymeriseerbare verbindingen worden de verbindingen met een hoog molecuulgewicht die een -CO-NH-CO-groep omvatten, waarbij door polymerisatie samen met een primaire keten een ring wordt gevormd. Verder kan ook een methacrylzuurderivaat en een acrylzuurderivaat, ieder met een -CO-NH-CO-groep, worden gebruikt. Dergelijke methacrylzuurderivaten en acrylzuurderivaten omvatten bijvoorbeeld een methacrylamide-derivaat zoals N-acetylmethacrylamide, N-propionylmethacrylamide, N-butanoylmethacrylamide, N-pentanoylmethacrylamide, N-decanoylmethacrylamide, N-dodecanoylmethacrylamide, N-benzoylmethacrylamide, N-(p-methylbenzoyl)methacrylamide, N-(p-chloorbenzoyl)methacrylamide, N-(naftylcarbonyl)methacrylamide, N-(fenylacetyl)methacrylamide en 4-methacryloylaminofthalimide, en een acrylamide-derivaat met dezelfde substituent als deze. Deze polymeriseerbare verbindingen polymeriseren tot verbindingen met een -CO-NH-CO-groep in een zijketen.

Voorbeelden van polymeriseerbare verbindingen met een of meer polymeriseerbare onverzadigde bindingen en die geen zuurgroep bevatten omvatten een verbinding met een polymeriseerbare onverzadigde binding, gekozen uit (meth)acrylaten, (meth)acrylamiden, een acrylverbinding, vinylethers, vinylesters, styrenen en crotonaten, en omvatten in het bijzonder (meth)acrylaten zoals alkyl(meth)acrylaat of gesubstitueerd alkyl(meth)acrylaat (bijvoorbeeld methyl(meth)acrylaat, ethyl(meth)acrylaat, propyl(meth)acrylaat, isopropyl(meth)acrylaat, butyl(meth)acrylaat, amyl(meth)acrylaat, hexyl(meth)acrylaat, cyclohexyl(meth)acrylaat, ethylhexyl(meth)acrylaat, octyl(meth)acrylaat, tert-octyl(meth)acrylaat, chloorethyl(meth)acrylaat, allyl(meth)acrylaat, 2-hydroxyethyl(meth)acrylaat, 2-hydroxypropyl(meth)acrylaat, 4-hydroxybutyl(meth)acrylaat, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl(meth)acrylaat, 5-hydroxypentyl(meth)acrylaat, trimethylolpropanmono(meth)acrylaat, pentaerytritolmono(meth)acrylaat, benzyl(meth)acrylaat, methoxybenzyl(meth)acrylaat, chloorbenzyl(meth)acrylaat, furfuryl-

- (meth)acrylaat, tetrahyfurfuryl(meth)acrylaat, fenoxylethyl(meth)acrylaat en aryl(meth)acrylaat (bijvoorbeeld fenyl(meth)acrylaat, cresyl(meth)acrylaat en naftyl(meth)acrylaat); (meth)acrylamiden zoals (meth)acrylamide, N-alkyl(meth)acrylamide (de alkylgroep omvat bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, butyl, tert-butyl, heptyl, octyl, ethylhexyl, cyclohexyl, hydroxyethyl en benzyl), N-aryl(meth)acrylamide (de arylgroep omvat bijvoorbeeld fenyl, tolyl, nitrofenyl, naftyl en hydroxyfenyl), N,N-dialkyl(meth)acrylamide (de alkylgroep omvat bijvoorbeeld methyl, ethyl, butyl, isobutyl, ethylhexyl en cyclohexyl), N,N-diaryl(meth)acrylamide (de arylgroep omvat bijvoorbeeld fenyl), N-methyl-N-fenyl(meth)acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methyl(meth)acrylamide, N-2-acetoamidethyl-N-acetyl(meth)acrylamide, N-(fenylsulfonyl)(meth)acrylamide en N-(p-methylfenylsulfonyl)(meth)acrylamide;
- een allylverbinding zoals allylesters (bijvoorbeeld allylacetaat, allylcaproaat, allylcaprylaat, allyllauraat, allylpalmitaat, allylstearaat, allylbenzoaat, allylacetoacetaat en allyllactaat) en allyloxyethanol;
- vinylethers zoals alkylvinylether (de alkylgroep omvat bijvoorbeeld hexyl, octyl, decyl, ethylhexyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, chloorethyl, 1-methyl-2,2-dimethylpropyl, 2-ethylbutyl, hydroxyethyl, hydroxyethoxyethyl, dimethylaminoethyl, diethylaminoethyl, butylamino-ethyl, benzyl en tetrahydrofurfuryl) en vinylarylether (de arylgroep omvat bijvoorbeeld fenyl, tolyl, chloorfenyl, 2,4-dichloorfenyl, naftyl en antranyl);
- vinylesters zoals vinylbutylaat, vinylisobutylaat, vinyltrimethylacetaat, vinyl-diethylacetaat, vinylbaraat, vinylcaproaat, vinylchlooracetaat, vinyl-dichlooracetaat, vinyl-methoxyacetaat, vinylbutoxyacetaat, vinylfenylacetaat, vinylacetoacetaat, vinyl-lactaat, vinyl-b-fenylbutylaat, vinylcyclohexylcarboxylaat, vinylbenzoaat, vinylsalicylaat, vinylchloorbenzoaat, vinyltetrachloorbenzoaat en vinyl-naftoaat;
- styrenen zoals styreen, alkylstyreen (bijvoorbeeld dimethylstyreen, dimethylstyreen, trimethylstyreen, ethylstyreen, diethylstyreen, isopropylstyreen, butylstyreen, hexylstyreen, cyclohexylstyreen, decylstyreen, benzylstyreen, chloormethylstyreen, trifluormethylstyreen, ethoxymethylstyreen en acetoxymethylstyreen), alkoxy-styreen (bijvoorbeeld methoxystyreen, 4-methoxy-3-methylstyreen en dimethoxystyreen) en halogeenstyreen (bijvoorbeeld chloorstyreen, dichloorstyreen, trichloorstyreen, tetrachloorstyreen, pentachloorstyreen, broomstyreen, dibroomstyreen, joodstyreen, fluorstyreen, trifluorstyreen, 2-broom-4-trifluormethylstyreen en 4-fluor-3-trifluormethylstyreen);

crotonaten zoals alkylcrotonaat (bijvoorbeeld butylcrotonaat, hexylcrotonaat en glycerinemonocrotonaat);

dialkylitaconaten (bijvoorbeeld dimethylitaconaat, diethylitaconaat en dibutylitaconaat);

5 dialkylmaleaten of -fumaraten (bijvoorbeeld dimethylmaleaat en dibutylfumaraat); en (meth)acrylonitril.

Er kunnen ook hydroxystyreen-homo- of copolymeren of een fenolhars van het novolak-type, bijvoorbeeld poly(hydroxystyreen) en poly(hydroxystyreen-co-vinylcyclohexanol), een novolakhars, een cresolnovolakhars en een gehalogeneerde fenol-
10 novolakhars, worden gebruikt. Meer in het bijzonder omvat het bijvoorbeeld de methacrylzuur-copolymeren, de acrylzuur-copolymeren, de itaconzuur-copolymeren, de crotonzuur-copolymeren, de maleïnezuuranhydride-copolymeren, bijvoorbeeld met styreen als comonomeer, en maleïnezuur-copolymeren, en gedeeltelijk veresterde maleïnezuur-copolymeren, die ieder bijvoorbeeld zijn beschreven in JP-B4-59-44615 (de
15 uitdrukking "JP-B4" zoals hierin gebruikt heeft betrekking op een onderzochte Japanse octrooi-publicatie), JP-B4-54-34327, JP-B4-58-12577 en JP-B4-54-25957, JP-A-59-53836, JP-A-59-71048, JP-A-60-159743, JP-A-60-258539, JP-A-1-152449, JP-A-2-199403 en JP-A-2-199404, en welke copolymeren men verder kan laten reageren met een amine, zoals b.v. is beschreven in US 5650263; verder kan een cellulose-derivaat
20 met een carboxylgroep aan een zijketen worden gebruikt, en bijzondere voorkeur hebben copolymeren van benzyl(meth)acrylaat en (meth)acrylzuur en copolymeren van benzyl(meth)acrylaat, (meth)acrylzuur en andere monomeren, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 4139391, JP-B4-59-44615, JP-A-60-159743 en JP-A-60-258539.

Met betrekking tot de bovenstaande organische bindmiddel-polymeren die carbon-
25 bonzurgroepen bevatten is het mogelijk om een gedeelte van of alle carbonzurgroepen te laten reageren met glycidyl(meth)acrylaat of een epoxy(meth)acrylaat voor het verkrijgen van fotopolymeriseerbare organische bindmiddel-polymeren met als doel het verbeteren van de gevoeligheid voor licht, de sterkte van de bekledingsfilm, het bekledingsoplosmiddel en chemische weerstand en de hechting aan het substraat. Voorbeelden worden beschreven in JP-B4-50-34443 en JP-B4-50-34444, US 5153095, door T.
30 Kudo et al., in J. Appl. Phys., deel 37 (1998), blz. 3594-3603, US 5677385 en US 5650233.

Het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van de bindmiddelen bedraagt bij voorkeur 500 tot 1.000.000, b.v. 3000 tot 1.000.000, met meer voorkeur 5000 tot 400.000.

5 Deze verbindingen kunnen afzonderlijk of als een mengsel van twee of meer soorten worden toegepast. Het gehalte van het bindmiddel in de voor licht gevoelige harssamenstelling bedraagt bij voorkeur 10 tot 95 gew.%, met meer voorkeur 15 tot 90 gew.%, gebaseerd op al het vaste materiaal.

10 In het kleurfilter kan de totale vaste component van iedere kleur verder een middel voor het afvangen van ionische verontreinigingen, b.v. een organische verbinding met een epoxygroep, bevatten. De concentratie van het middel voor het afvangen van ionische verontreinigingen in de totale vaste component ligt in het algemeen in het traject van 0,1 gew.% tot 10 gew.%.

15 Voorbeelden van kleurfilters, in het bijzonder met betrekking tot de hierboven beschreven combinaties van pigmenten en middelen voor het afvangen van ionische verontreinigingen, worden gegeven in EP 320264. Het zal duidelijk zijn dat de fotoinitiatoren volgens de onderhavige uitvinding, d.w.z. de verbindingen met de formules I, II, III en IV, in de kluerfilterformuleringen die zijn beschreven in EP 320264 de triazine-initiatorverbindingen kunnen vervangen.

20 De samenstellingen volgens deze kunnen bovendien een verknopingsmiddel dat wordt geactiveerd door een zuur, bijvoorbeeld zoals is beschreven in JP-A-10-221843, en een verbinding die thermisch of onder invloed van actinische straling zuur genereert en die een verknopingsreactie activeert omvatten.

25 De samenstellingen volgens deze uitvinding kunnen tevens latente pigmenten omvatten die worden omgezet in fijn gedispergeerde pigmenten tijdens de warmtebehandeling van het latente pigment dat een voor licht gevoelig patroon of bekleding bevat. De warmtebehandeling kan worden uitgevoerd na blootstelling of na ontwikkeling van de latent pigment bevattende laag waarop onder invloed van licht een beeld kan worden aangebracht. Dergelijke latente pigmenten zijn oplosbare pigment-precursors die kunnen worden omgezet in onoplosbare pigmenten door middel van chemische, thermische, fotolytische of door straling geïnduceerde werkwijzen, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 5879855. Deze omzetting van dergelijke latente pigmenten
30 kan worden versterkt door het toevoegen van een verbinding die zuur genereert bij actinische blootstelling of door het toevoegen van een zure verbinding aan de samenstel-

ling. Derhalve kan ook een kleurfilterresist worden vervaardigd, die een latent pigment in een samenstelling volgens deze uitvinding omvat.

De voor licht gevoelige samenstelling volgens de onderhavige uitvinding kan geschikt worden gebruikt voor het vormen van een kleurfilter, maar wordt niet beperkt tot deze toepassing. Deze is ook bruikbaar voor een registratiemateriaal, een resistmateriaal, een beschermende laag, een diëlektrische laag, in display-toepassingen en display-elementen, verf en drukinkt.

De voor licht gevoelige samenstellingen volgens de uitvinding zijn ook geschikt voor de vervaardiging van isolerende tussenlagen of diëlektrische lagen in een vloeibaar-kristal-display, en meer in het bijzonder in een vloeibaar-kristal-display van het reflectie-type die een display van het actieve-matrix-type met een dunne-film-transistor (TFT) als schakelinrichting, en een passief-matrix-type zonder schakelinrichting omvat.

De laatste jaren zijn vloeibare-kristal-displays bijvoorbeeld algemeen gebruikt voor TV's van het zakformaat-type en terminal-inrichtingen voor communicatie vanwege de kleine dikte daarvan en het lage gewicht daarvan. Er is in het bijzonder vraag naar een vloeibaar-kristal-display van het reflectie-type zonder de noodzaak van het toepassen van achtergrondverlichting omdat dit ultradun en licht is en het stroomverbruik aanzienlijk kan verminderen. Zelfs als echter een achtergrondverlichting wordt verwijderd uit een thans verkrijgbaar vloeibaar-kristal-kleurendisplay van het transmissie-type en een plaat met lichtreflectie wordt toegevoegd aan een ondervlak van de display zou dit problemen veroorzaken omdat de efficiëntie van het benutten van licht laag is en het niet mogelijk is een praktische helderheid te verkrijgen.

Als oplossing voor dit probleem zijn verschillende vloeibaar-kristal-displays van het reflectie-type voorgeteld voor het bevorderen van de efficiëntie van het benutten van licht. Er is bijvoorbeeld een bepaald vloeibaar-kristal-display van het reflectie-type ontworpen die een pixel-elektrode met reflectie-functie omvat.

De vloeibare-kristal-display van het reflectie-type omvat een isolerend substraat en een tegenover liggend substraat op afstand van het isolerende substraat. De ruimte tussen de substraten is gevuld met vloeibare kristallen. Een poortelektrode wordt gevormd op het isolerende substraat en zowel de poortelektrode als het isolerende substraat worden bedekt met een poort-isolerende film. Vervolgens wordt op de poort-isolerende film boven de poortelektrode een halfgeleiderlaag gevormd. Een bronelektrode en een afvoerelektrode worden eveneens op de poort-isolerende film, in contact met de

halfgeleiderlaag, gevormd. De bronelektrode, de afvoerelektrode, de halfgeleiderlaag en de poortelektrode werken samen met elkaar en vormen daarbij een onderste TFT van het poort-type als schakelinrichting.

Er wordt een tussenliggende isolatiefilm gevormd waarmee de bronelektrode, de afvoerelektrode, de halfgeleiderlaag en de poort-isolerende film worden bedekt. Een contactopening wordt door de tusserliggende isolatiefilm op de afvoerelektrode gevormd. Een pixel-elektrode die is gemaakt van aluminium wordt gevormd op zowel de tussenliggende isolatiefilm als op een inwendige zijwand van de contactopening. De afvoerelektrode van de TFT staat uiteindelijk via de tussenliggende isolatiefilm in contact met de pixel-elektrode. De tussenliggende isolatielaag is in het algemeen zodanig ontworpen, dat deze een opgeruwd oppervlak heeft zodat de pixel-elektrode werkzaam is als reflectieplaat die licht diffundeert teneinde een grotere hoek voor bekijken (hoek van zichtbaarheid) te krijgen.

De vloeibaar-kristal-display van het reflectie-type verbetert de efficiëntie van het gebruiken van licht aanzienlijk doordat de pixel-elektrode werkzaam is als lichtreflectieplaat.

In de hierboven genoemde vloeibare-kristal-display van het reflectie-type is de tussenliggende isolatiefilm zodanig ontworpen, dat deze door middel van fotolitografie uitsteeksels en uitsparingen heeft. Voor het vormen en controleren van een fijne vorm van de uitsteeksels en uitsparingen in de orde van micrometers voor oppervlakterutheid en voor het vormen van contactopeningen worden fotolitografische werkwijzen toegepast waarbij positieve en negatieve fotoresists worden gebruikt. De samenstellingen volgens de uitvinding zijn bijzonder geschikt voor deze resists.

De voor licht gevoelige samenstellingen volgens de uitvinding kunnen verder worden gebruikt voor de vervaardiging van afstandstukken, die de celopening bepalen van het vloeibare-kristal-gedeelte in vloeibare-kristal-displaypanelen. Daar de eigenschappen van licht dat wordt doorgelaten of gereflecteerd door de vloeibare kristallaag in een vloeibaar-kristal-display afhankelijk zijn van de celopening zijn de nauwkeurigheid van de dikte en de uniformiteit boven de pixelmatrix kritieke parameters voor de prestatie van de vloeibare-kristal-display-eenheid. In een vloeibare-kristal-cel wordt de afstand tussen de substraten in de cel constant gehouden door het spaarzaam verdelen van glazen bolletjes of polymeerbolletjes met een diameter van enkele micrometers als afstandstukken tussen de substraten. De afstandstukken worden aldus tussen de sub-

straten gehouden teneinde de afstand tussen de substraten op een constante waarde te houden. De afstand wordt bepaald door de diameter van de afstandstukken. De afstandstukken waarborgen de minimale afstand tussend e substraten; d.w.z. ze voorkomen een afname van de afstand tussen de substraten. Ze kunnen echter niet voorkomen dat

5 de substraten van elkaar worden gescheiden, d.w.z. de toename van de afstand tussen de substraten. Bovendien geeft deze manier van het toepassen van afstandkralen problemen met betrekking tot de uniformiteit van de diameter van de afstandkralen en problemen bij het gelijkmatig dispergeren van de afstandkralen op het paneel, alsook een niet uniforme oriëntatie en afname van de helderheid en/of optische opening afhanke-

10 lijk van de plaats van de afstandstukken op het gebied van de pixelmatrix. Vloeibare-kristal-displays met een groot beeldweergavegebied hebben de laatste tijd veel aandacht getrokken. De vergroting van het oppervlak van een vloeibare-kristal-cel geeft in het algemeen echter een verstoring van de substraten die de cel vormen. De neiging bestaat dat de laagstructuur van de vloeibare kristallen wordt vernietigd als gevolg van

15 de deformatie van het substraat. Dus zelfs als afstandstukken worden gebruikt om de afstand tussen de substraten constant te houden is een vloeibare-kristal-display met een groot beeldweergavegebied niet haalbaar omdat de display verstoringen ondervindt. In plaats van de bovenstaande dispergeerwerkwijze van afstandsbolletjes is een werkwijze voor het vormen van kolommen in de celopening als afstandstukken voorgesteld. Bij

20 deze werkwijze worden kolommen van een hars als afstandstukken in het gebied tussen het gebied van de pixelmatrix en de tegenelektrode gevormd teneinde een voorgeschreven celopening te vormen. Voor licht gevoelige materialen met hechteigenschappen bij fotolitografie worden gewoonlijk gebruikt, bijvoorbeeld bij het productieproces van kleurfilters. Deze werkwijze is voordelig in vergelijking met de gebruikelijke werk-

25 wijze waarbij afstandbolletjes worden gebruikt met betrekking tot de punten dat plaats, aantal en hoogte van de afstandstukken vrij geregeld kunnen worden. In een vloeibaar-kristal-kleurendisplaypaneel worden dergelijke afstandstukken gevormd in het niet beeldvormende gebied onde de zwarte matrix van kleurfilterelementen. Derhalve verminderen de afstandstukken die zijn gevormd onder toepassing van voor licht gevoelige

30 samenstellingen de helderheid en optische opening niet.

Voor licht gevoelige samenstellingen voor het produceren van een beschermende laag met afstandstukken voor kleurfilters worden beschreven in JP-A-2000-81701 en fotoresists van het droge-film-type voor afstandmaterialen worden eveneens beschre-

ven in JP-A-11-174459 en JP-A-11-174464. Zoals is beschreven in de documenten omvatten de voor licht gevoelige samenstellingen, vloeibare- en droge-film-fotoresisten ten minste een in alkali of zuur oplosbaar bindmiddel-polymeer, een door radicalen polymeriseerbaar monomeer en een radikaal-initiator. In sommige gevallen kunnen ook thermisch verknoopbare componenten zoals epoxide en carbonzuur zijn opgenomen.

De stappen voor het vormen van afstandstukken onder toepassing van een voor licht gevoelige samenstelling zijn als volgt:
een voor licht gevoelige samenstelling wordt aangebracht op het substraat, bijvoorbeeld het paneel van een kleurfilter, en nadat het substraat is voorgebakken wordt het door een masker aan licht blootgesteld. Vervolgens wordt het substraat ontwikkeld met een ontwikkelaar en gemodelleerd voor het vormen van de gewenste afstandstukken. Als de samenstelling thermohardende componenten bevat wordt gewoonlijk een achteraf bakken uitgevoerd voor het thermisch harden van de samenstelling.

De onder invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding zijn vanwege hun grote gevoeligheid geschikt voor het produceren van afstandstukken voor vloeibare-kristal-displays (zoals hierboven beschreven).

De voor licht gevoelige samenstellingen volgens de uitvinding zijn ook geschikt voor het vervaardigen van microlensmatrices die worden gebruikt in vloeibare-kristal-displaypanelen, beeldsensoren en dergelijke.

Microlenzen zijn microscopisch passieve optische componenten die passen op actieve opto-elektronische inrichtingen zoals detectoren, displays en licht uitzendende inrichtingen (licht uitzendende dioden, lasers met een transversale en verticale trilholte) teneinde de optische invoer- of uitvoerkwaliteit daarvan te verbeteren. De toepassingsgebieden zijn veelomvattend en omvatten gebieden zoals telecommunicatie, informatietechnologie, audio-visuele diensten, zonnecellen, detectoren, vaste-toestand-lichtbronnen en optische koppelingen.

Huidige optische systemen maken gebruik van een verscheidenheid van technieken voor het verkrijgen van een efficiënte koppeling tussen microlenzen en micro-optische inrichtingen.

De microlensmatrices worden gebruikt voor het condenseren van verlichtend licht op de gebieden van het beeldelement van een nonluminescente display-inrichting, zoals een vloeibare-kristal-display-inrichting, voor het vergroten van de helderheid van de display, voor het condenseren van opvallend licht of als een middel voor het vormen

van een beeld op de foto-elektrische omzettingsgebieden van een lijnbeeldsensor die bijvoorbeeld wordt gebruikt in facsimiles en dergelijke voor het verbeteren van de gevoeligheid van deze inrichtingen, en voor het vormen van een beeld dat gedrukt dient te worden op een voor licht gevoelig middel dat wordt gebruikt in vloeibare-kristal-printers of licht uitzende diode- (LED)-printers.

De meest gebruikelijke toepassing is het gebruik daarvan voor het verbeteren van de efficiëntie van fotodetectormatrices van een vaste-toestand-beeldbepalingsinrichting zoals een lading-gekoppelde-inrichting (CCD). In een detectormatrix wordt de verzameling van zo veel mogelijk licht in ieder detectorelement of pixel gewenst. Als een microlens op iedere pixel wordt geplaatst verzamelt de lens inkomend licht en richt het op een actief gebied dat kleiner is dan de grootte van de lens.

Volgens de stand der techniek kunnen microlensmatrices worden geproduceerd volgens een verscheidenheid van werkwijzen;

(1) Een werkwijze voor het verkrijgen van convexe lenzen waarbij een patroon van de lenzen in een planaire configuratie door middel van een gebruikelijke fotolitografische techniek of dergelijke wordt getrokken op een thermoplastische hars en de thermoplastische hars vervolgens wordt verhit op een temperatuur hoger dan het verwekingspunt van de hars zodat deze kan vloeien, waarbij een uitzakking in de patroonrand wordt veroorzaakt (zogenaamd "hervloeien") (zie b.v. JP-A-60-38989, JP-A-60-165623, JP-A-61-67003 en JP-A-2000-39503). Bij deze werkwijze kan, als de thermoplastische hars die wordt gebruikt gevoelig is voor licht, een patroon van de lenzen worden verkregen door blootstelling van deze hars aan licht.

(2) Een werkwijze voor het vormen van een kunststof- of glasmetaal door toepassing van een vorm of een stempel. Als lensmetaal kan bij deze werkwijze een onder invloed van licht hardende hars en een thermohardende hars worden gebruikt (zie b.v. WO 99/38035).

(3) Een werkwijze voor het vormen van convexe lenzen op basis van een fenomeen waarbij, als een voor licht gevoelige hars in ene gewenst patroon onder toepassing van een uitrichtinrichting wordt blootgesteld aan licht, monomeren die niet hebben gereageerd van de niet blootgestelde gebieden naar de blootgestelde gebieden gaan, hetgeen resulteert in een opzwellen van de blootgestelde gebieden (zie b.v. Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, deel 5, nr. 2, blz. 118-123 (1987) en deel 6, nr. 2, blz. 87-92 (1988)).

Op het bovenzvlak van een ondersteunend substraat wordt een voor licht gevoelige harslaag gevormd. Daarna wordt, onder toepassing van een afzonderlijk schaduwmasker, het bovenzvlak van de voor licht gevoelige harslaag belicht met licht van een kwiklamp of dergelijke, zodat de voor licht gevoelige harslaag wordt blootgesteld aan het licht. Als gevolg daarvan zwellen de blootgestelde delen van de voor licht gevoelige harslaag op in de vorm van convexe lenzen voor het vormen van de licht condenserende laag met een veelheid van microlenzen.

(4) Een werkwijze voor het verkrijgen van convexe lenzen waarbij een voor licht gevoelige hars wordt blootgesteld aan licht volgens een nabijheid-blootstellingstechniek waarbij een fotomasker niet in contact wordt gebracht met de hars, teneinde een waas te veroorzaken aan de patroonrand, zodat de hoeveelheid fotochemische reactieproducten afhankelijk van de mate van waasvorming aan de patroonrand wordt verdeeld (zie b.v. JP-A-61-153602).

(5) Een werkwijze voor het genereren van een lenseffect waarbij een voor licht gevoelige hars wordt blootgesteld aan licht met een bepaalde intensiteitsverdeling voor het vormen van een verdelingspatroon van de brekingsindex dat afhankelijk is van de lichtintensiteit (zie b.v. JP-A-60-72927 en JP-A-60-166946).

De voor licht gevoelige samenstellingen volgens de uitvinding kunnen worden toegepast bij elk van de hierboven genoemde werkwijzen voor het vormen van microlensmatrices onder toepassing van onder invloed van licht hardende harsamenstellingen.

Een bepaalde klasse van technieken concentreert zich op het vormen van microlenzen in thermoplastische harsen zoals fotoresists. Een voorbeeld wordt door Popovic et al. in de referentie SPIE 898, blz. 23-25 (1988) gepubliceerd. De techniek, hervloeitechniek genoemd, omvat de stappen van het definiëren van de voetafdruk van de lens in een thermoplastische hars, b.v. door fotolitografie in een voor licht gevoelige hars zoals een fotoresist, en vervolgens het verhitten van dit materiaal op een temperatuur hoger dan de hervloeitemperatuur daarvan. De oppervlaktespanning trekt het eilandje van de fotoresist tot een bolvormige kap met een volume gelijk aan het oorspronkelijke eilandje vóór de hervloei. Deze kap is een plano-convexe microlens. Voordelen van de techniek zijn, onder andere, de eenvoud, de reproduceerbaarheid en de mogelijkheid van integratie direct bovenop een licht uitzendende of licht detecterende opto-elektrische inrichting.

In sommige gevallen wordt vóór het hervloeien een bovenbekledingslaag met een rechthoekige vorm op de gemodelleerde lenseenheden gevormd teneinde uitzakken van het eilandje van de hars in het midden zonder hervloeien tot een bolvormige kap in de hervloeistap te voorkomen. De bovenbekleding is werkzaam als een permanente beschermende laag. De bekledingslaag is eveneens gemaakt van een voor licht gevoelige
5 samenstelling.

Micro lensmatrices kunnen ook worden vervaardigd door toepassing van een vorm of een stempel, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in EP-A2-0932256. Een werkwijze voor de vervaardiging van de planaire microlensmatrix is als volgt: een los-
10 middel wordt als bekleding aangebracht op een vormgevingsoppervlak van een stempel waarop dicht convexe delen zijn aangebracht en een onder invloed van licht hardend synthetisch harsmateriaal met een hoge brekingsindex wordt op het vormgevingsoppervlak van de stempel geplaatst. Vervolgens wordt de glazen basisplaat op het synthetische harsmateriaal geduwd, waarbij het synthetische harsmateriaal wordt uitgespreid,
15 en het synthetische harsmateriaal wordt gehard door bestralen met ultraviolette straling of door verhitten en wordt gevormd voor het vormen van de convexe microlenzen. Daarna wordt de stempel afgetrokken. Vervolgens wordt verder een onder invloed van licht hardend synthetisch harsmateriaal met een lage brekingsindex als hechtlaag als bekleding op de convexe microlenzen aangebracht en wordt een glassubstraat, dat tot
20 een bedekkende glasplaat is gevormd, op het synthetische harsmateriaal geduwd, waarbij dit wordt uitgespreid. Daarna wordt het synthetische harsmateriaal gehard en tenslotte wordt de planaire microlensmatrix gevormd.

Zoals wordt beschreven in US 5969867 wordt een overeenkomstige werkwijze onder toepassing van een vorm toegepast voor de productie van een prismavel, dat
25 wordt gebruikt als onderdeel van achtergrondverlichtingseenheden voor vloeibare-kristal-kleurendisplaypanelen teneinde de helderheid te vergroten. Een prismavel dat een prismarij op een kant vormt wordt aangebracht op het licht uitzendende oppervlak van de achtergrondverlichting. Voor het vervaardigen van een prismavel wordt een onder invloed van actieve energiestralen hardende samenstelling in een lensvorm, die is
30 gemaakt van metaal, glas of hars, gegoten en uitgespreid en vormt deze de lensvorm van de prismarij, enz., waarna daarop een transparant substraatvel wordt geplaatst en actieve energiestralen van een actieve energiestralen uitzendende bron voor harden

door het vel worden gestraald. Daarna wordt het vervaardigde lensvel uit de lensvorm verwijderd waarbij het lensvel wordt verkregen.

De onder invloed van actieve energiestralen hardende samenstelling die wordt gebruikt voor het vormen van de lenssectie moet een verscheidenheid van eigenschappen, waaronder hechting aan het transparante substraat, en geschikte optische eigenschappen bezitten.

Lenzen met ten minste enige fotoresists volgens de stand der techniek zijn niet gewenst voor sommige toepassingen daar de optische transmissie in het blauwe uiteinde van het optische spectrum slecht is.

Omdat de onder invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding lage vergelijkingseigenschappen bezitten, zowel thermisch als fotochemisch, zijn ze geschikt voor de productie van microlensmatrices, zoals hierboven is beschreven.

De nieuwe, voor straling gevoelige samenstellingen zijn ook geschikt voor fotolithografische stappen die worden toegepast bij het productieproces van plasma-displaypanelen (PDP), in het bijzonder voor het beeldvormingsproces van barrièreribben, fosforlagen en elektroden.

De PDP is een planaire display voor het weergeven van beelden en informatie door middel van de emissie van licht door gasontlading. Door de constructie van het paneel en de wijze van werking is het bekend in twee typen, d.w.z. DC (gelijkstroom) type en AC (wisselstroom) type.

Bij wijze van voorbeeld wordt het principe van de kleuren-PDP van het DC-type in het kort toegelicht. In de kleuren-PDP van het DC-type wordt de ruimte tussen twee transparante substraten (in het algemeen glasplaten) verdeeld in talrijke kleine cellen door roostervormige barrièreribben die zijn aangebracht tussen de transparante substraten. In de afzonderlijke cellen wordt een ontladingsgas, zoals He of Xe, afgesloten. Op de achterwand van iedere cel bevindt zich een fosforlaag die, bij aanslaan door het ultraviolette licht dat wordt gegenereerd door de ontlading van het ontladingsgas, zichtbaar licht met drie primaire kleuren uitzendt. Op de inwendige oppervlakken van de twee substraten zijn tegenover elkaar over de relevante cellen elektroden aangebracht. In het algemeen worden de kathoden gevormd van een film transparant elektrogeleidend materiaal zoals NESA-glas. Als een hoge spanning wordt aangelegd tussen deze elektroden die zijn gevormd op de voorwand en de achterwand induceert het ontladingsgas dat is afgesloten in de cellen een plasma-ontlading en, vanwege het ultra-

violette licht dat dientengevolge wordt uitgestraald, zet het de fluorescerende elementen met rode, blauwe en groene kleuren aan tot het uitzenden van licht en wordt een beeld weergegeven. In het kleurendisplaysysteem vormen drie fluorescerende elementen met verscheidene van de hierboven genoemde drie primaire kleuren rood, blauw en groen samen een beeldelement.

De cellen in de PDP van het DC-type worden verdeeld door de barrièreribcomponenten van een rooster, terwijl die in de PDP van het AC-type worden verdeeld door de barrièreribben die evenwijdig aan elkaar zijn aangebracht op de oppervlakken van de substraten. In beide gevallen worden de cellen verdeeld door barrièreribben.

Deze barrièreribben zijn bedoeld voor het begrenzen van de lichtgevende ontleding in een vaststaand gebied teneinde valse ontleding of overslag tussen naburige ontladingscellen uit te sluiten en een ideale weergave te waarborgen.

De samenstellingen volgens de uitvinding worden ook toegepast voor de productie van uit een of meer lagen bestaande materialen voor het opnemen of de reproductie van beelden (copiën, reprografie), hetgeen mono- of polychromatisch kan zijn. Verder zijn de materialen geschikt voor kleurvaste systemen. In deze technologie kunnen formuleringen die microcapsules bevatten worden aangebracht en voor de beeldproductie kan de harding onder invloed van straling worden gevolgd door een thermische behandeling. Dergelijke systemen en technologieën en de toepassingen daarvan worden bijvoorbeeld beschreven in US 5376459.

Onder invloed van licht harden is van groot belang voor drukken, daar de droogtijd van de inkt een kritieke factor is voor de productiesnelheid van grafische producten en in de orde van grootte van fracties van seconden dient te liggen. Onder invloed van UV hardende inktsoorten zijn bijzonder belangrijk voor zeefdruk- en offset-inktsoorten.

Zoals hierboven reeds is vermeld zijn de nieuwe mengsels ook uitermate geschikt voor het produceren van drukplaten. Bij deze toepassing wordt bijvoorbeeld gebruik gemaakt van mengsels van oplosbare lineaire polyamiden of styreen/butadieen- en/of styreen/isopreenrubber, polyacrylaten of polymethacrylaten die carboxylgroepen bevatten, polyvinylalcoholen of urethaanacrylaten met fotopolymeriseerbare monomeren, bijvoorbeeld acrylamiden en/of methacrylamiden, of acrylaten en/of methacrylaten, en een fotoinitiator. Films en platen van deze systemen (nat of droog) worden belicht boven het negatief (of positief) van het gedrukte origineel en de niet geharde delen wor-

den vervolgens weggespoeld met behulp van een geschikt oplosmiddel of waterige oplossingen.

Een ander gebied waar het onder invloed van licht harden wordt toegepast is het bekleeden van metalen, in het geval van bijvoorbeeld het bekleeden van metalen platen en buizen, blikjes of flessendoppen, en het onder invloed van licht harden van polymerbekledingen, bijvoorbeeld van vloer- of wandbedekkingen op basis van PVC.

Voorbeelden van het onder invloed van licht harden van papierbekledingen zijn het kleurloos vernissen van labels, platenhoezen en boekomslagen.

Ook van belang is de toepassing van de nieuwe fotoinitiatoren voor het harden van voorwerpen met een vorm die zijn gemaakt van composietsamenstellingen. De composietverbinding bestaat uit een zelfdragend matrixmateriaal, bijvoorbeeld een glasvezelweefsel, of anders bijvoorbeeld plantenvezels [zie K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], dat wordt geïmpregneerd met de onder invloed van licht hardende formulering. Delen met een vorm die composietverbindingen omvatten bereiken, als ze worden geproduceerd onder toepassing van de nieuwe verbindingen, een hoge mate van mechanische stabiliteit en weerstand. De nieuwe verbindingen kunnen ook worden toegepast als onder invloed van licht hardende middelen in vormgevings-, impregneer- en bekledingssamenstelling, die bijvoorbeeld zijn beschreven in EP 7086. Voorbeelden van dergelijke samenstellingen zijn gelbekledingsharsen, die onderhevig zijn aan strenge eisen met betrekking tot hardingsactiviteit en weerstand tegen vergelen, en met vezels versterkte vormproducten, bijvoorbeeld panelen voor lichtdiffusie die vlak zijn of golven in de lengterichting of dwarsrichting hebben. Technieken voor het produceren van dergelijke vormproducten, zoals lay-up met de hand, sproei-lay-up, centrifuge-gieten of filament-opwinden, worden bijvoorbeeld beschreven door P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", bladzijde 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Voorbeelden van voorwerpen die geproduceerd kunnen worden met deze technieken zijn boten, panelen van vezelplaat of spaanplaat met een dubbelzijdige bekleding van met glasvezel versterkte kunststof, pijpen, houders, enz. Verdere voorbeelden van vormgevings-, impregneer- en bekledingssamenstellingen zijn UP-harsgelbekledingen voor vormproducten die glasvezels bevatten (GRP), zoals vellen met golven en papierlaminaten. Papierlaminaten kunnen zijn gebaseerd op ureumharsen of melamineharsen. Vóór de productie van het laminaat wordt de gelbekleding geproduceerd op een drager (bijvoorbeeld een film). De nieuwe, onder

invloed van licht hardende samenstellingen kunnen ook worden gebruikt voor het gieten van harsen of voor het inbedden van voorwerpen, bijvoorbeeld elektronische componenten, enz.

De samenstellingen en verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt voor de productie van halografieën, golfgeleiders, optisch schakelaars, waarbij men voordeel heeft van de ontwikkeling van een verschil in de brekingsindex tussen bestraalde en niet bestraalde gebieden.

De toepassing van onder invloed van licht hardende samenstellingen voor beeldvormingstechnieken en voor de optische productie van informatiedragers is eveneens belangrijk. Bij dergelijke toepassingen wordt, zoals hierboven reeds is beschreven, de laag (nat of droog) die is aangebracht op de drager beeldgewijs bestraald, b.v. met een fotomasker, met UV- of zichtbaar licht en worden de niet belichte gebieden van de laag verwijderd door een behandeling met een ontwikkelaar. Aanbrengen van de onder invloed van licht hardende laag op metaal kan ook worden uitgevoerd door elektrodepositie. De belichte gebieden zijn polymeer door middel van verknoping en zijn derhalve onoplosbaar en blijven op de drager. Geschikt kleuren geeft zichtbare beelden. Als de drager een gemetalliseerde laag is kan het metaal, na belichting en ontwikkeling, worden weggeëtsd op de onbelichte gebieden of worden versterkt door galvaniseren. Op deze wijze is het mogelijk elektronische schakelingen en fotoresists te produceren. Bij toepassing in beeldvormingsmaterialen verschaffen de nieuwe fotoinitiatoren een uitstekend gedrag bij het genereren van zogenaamde afdruk-afbeeldingen, waarbij een kleurverandering wordt geïnduceerd als gevolg van bestraling. Voor het vormen van dergelijke afdruk-afbeeldingen worden verschillende kleurstoffen en/of de leuco-vorm daarvan gebruikt en voorbeelden van dergelijke afdruk-afbeeldingssystemen kunnen b.v. worden gevonden in WO 96/41240, EP 706091, EP 511403, US 3579339 en US 4622286.

De uitvinding, zoals hierboven beschreven, verschaft samenstellingen voor het produceren van gepigmenteerde en niet-gepigmenteerde verfsoorten en vernissen, poederlakken, drukinktsoorten, drukplaten, hechtmiddelen, dentale samenstellingen, fotoresists voor elektronica zoals galvaniseerresists, etsresists, zowel vloeibare als droge films, soldeerresists, zoals resists voor het vervaardigen van kleurfilters voor een verscheidenheid van display-toepassingen of voor het genereren van structuren bij het productieproces van plasma-displaypanelen (b.v. barrière-rib, fosforlaag, elektrode), elek-

troluminescentie-displays en LCD (b.v. isolerende tussenlaag, afstandstukken, micro-lensmatrix), als samenstelling voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, micro-mechanische onderdelen, golfgeleiders, optische schakelaars, galvaniseermaskers, ets-maskers, kleurvaste systemen, bekledingen van glasvezelkabels, zeefdrukstencils, voor
 5 het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolitografie en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische opnamen, micro-elektronische schakelingen, ontkleuringsmaterialen, ontkleuringsmiddelen voor beeldregistratiematerialen, voor beeldregistratiematerialen waarbij microcapsules worden ge-
 10 bruikt.

Substraten die worden gebruikt voor fotografische informatie-opnamen omvatten bijvoorbeeld films van polyester, celluloseacetaat of met polymeer bekleed papier; substraten voor offsetdrukvormen zijn speciaal behandeld aluminium, substraten voor het produceren van gedrukte schakelingen zijn met koper beklede laminaten en substraten
 15 voor het produceren van geïntegreerde schakelingen zijn bijvoorbeeld siliciumschijfjes. De laagdikte van de voor licht gevoelige laag voor fotografische materialen en offsetdrukvormen bedraagt in het algemeen ongeveer 0,5 μm tot 10 μm , terwijl deze voor gedrukte schakelingen 0,1 μm tot ongeveer 100 μm bedraagt. Na het bekleden van de substraten wordt het oplosmiddel verwijderd, in het algemeen door drogen, waarbij een
 20 bekleding van de fotoresist op het substraat achterblijft.

Het bekleden van de substraten kan worden uitgevoerd door op de substraten een vloeibare samenstelling, een oplossing of een suspensie aan te brengen. De keuze van de oplosmiddelen en de concentratie zijn in principe afhankelijk van het type samenstelling en van de bekledingstechniek. Het oplosmiddel dient inert te zijn, d.w.z. het
 25 dient geen chemische reactie te ondergaan met de componenten, en moet na het bekleden in de loop van het drogen weer verwijderd kunnen worden. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn ketonen, ethers en esters, zoals methylethylketon, isobutylmethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, N-methylpyrrolidon, dioxaan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethaan, ethylacetaat, n-butylacetaat, ethyl-3-ethoxypropionaat, 2-methoxypropylacetaat,
 30 methyl-3-methoxypropionaat, 2-heptanon, 2-pentanon en ethyllactaat.

De oplossing wordt gelijkmatig aangebracht op een substraat door middel van bekende bekledingstechnieken, bijvoorbeeld door spin-bekleden, onderdompel-bekle-

den, bekleden met een strijkmes, gordijnbekleden, verven, sproeien, in het bijzonder door elektrostatisch sproeien, en bekleden met een omkeerwals, en tevens door middel van elektroforetische depositie. Het is ook mogelijk de voor licht gevoelige laag aan te brengen op een tijdelijke, flexibele drager en vervolgens het uiteindelijke substraat, 5 bijvoorbeeld een met koepr beklede schakelplaat, of een glassubstraat te bekleden door het overbrengen van de laag via lamineren.

De aangebrachte hoeveelheid (bekledingsdikte) en de aard van het substraat (drager van de laag) zijn afhankelijk van het gewenste toepassingsgebied. Het traject van de bekledingsdikte omvat in het algemeen waarden van ongeveer 0,1 μm tot meer dan 100 10 μm , bijvoorbeeld 0,1 μm tot 1 cm, bij voorkeur 0,5 μm tot 1000 μm .

Na het bekleden van de substraten wordt het oplosmiddel verwijderd, in het algemeen door drogen, waarbij een in hoofdzaak droge resistfilm van de fotoresist op het substraat achterblijft.

De gevoeligheid voor licht van de nieuwe samenstellingen kan zich in het algemeen uitstrekken van ongeveer 150 nm tot 600 nm, bijvoorbeeld 190-600 nm (UV-vis- 15 gebied). Geschikte straling is bijvoorbeeld aanwezig in zonlicht of licht van kunstmatige lichtbronnen. Dientengevolge wordt een groot aantal zeer verschillende soorten lichtbronnen toegepast. Zowel puntbronnen als rijen ("lampentapijten") zijn geschikt. Voorbeelden zijn koolstofbooglampen, zenonbooglampen, kwiklampen met lage, ge- 20 middelde, hoge en superhoge druk, mogelijk met metaalhalogenide-doteringen (metaalhalogeene-lampen), door microgolven gestimuleerde metaaldamplampen, excimeerlampen, superactinische fluorescentiebuizen, fluorescentielampen, argon-gloeilampen, elektronische flitslichten, fotografische schijnwerpers, licht uitzendende dioden (LED), elektronenstralen en röntgenstralen. De afstand tussen de lamp en het substraat dat 25 dient te worden belicht volgens de uitvinding kan afhankelijk van de beoogde toepassing en het type en het vermogen van de lamp variëren en kan bijvoorbeeld 2 cm tot 150 cm bedragen. Laser-lichtbronnen, bijvoorbeeld excimeerlasers, zoals F_2 -excimeerlasers met een belichting bij 157 nm, KrF-excimeerlasers voor een belichting bij 248 nm en ArF-excimeerlasers voor een belichting bij 193 nm, zijn eveneens geschikt. La- 30 sers in het zichtbare gebied kunnen ook worden toegepast.

De uitdrukking "beeldgewijze" belichting omvat zowel belichting door een fotomasker dat een vooraf bepaald patroon omvat, bijvoorbeeld een dia, een chroommasker, een stencilmasker of een dradenkruis, alsook belichting door middel van een laser-

of lichtstraal, die bijvoorbeeld onder controle door een computer wordt bewogen over het oppervlak van het beklede substraat en op deze wijze een beeld produceert, en bestraling met door een computer gecontroleerde elektronenstralen. Het is ook mogelijk maskers te gebruiken die zijn gemaakt van vloeibare kristallen die pixel voor pixel kunnen worden geadresseerd teneinde digitale beelden te genereren, zoals bijvoorbeeld 5 wordt beschreven door A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, blz. 275-281 en door K.-P. Nicolay in *Offset Printing* 1997, 6, blz. 34-37.

Na de beeldgewijze belichting van het materiaal en vóór het ontwikkelen kan het 10 voordelig zijn gedurende een korte tijd een thermische behandeling uit te voeren. Na het ontwikkelen kan thermisch post-bakken worden uitgevoerd voor het harden van de samenstelling en voor het verwijderen van alle sporen van de oplosmiddelen. De temperaturen die worden toegepast bedragen in het algemeen 50-250°C, bij voorkeur 80-220°C; de duur van de thermische behandeling bedraagt in het algemeen tussen 0,25 en 15 60 minuten.

De onder invloed van licht hardende samenstelling kan bovendien worden toegepast bij een werkwijze voor het produceren van drukplaten of fotoresists, zoals bijvoorbeeld is beschreven in DE 4013358. Bij een dergelijke werkwijze wordt de samenstelling gedurende een korte tijd zonder een masker vóór, gelijktijdig met of na beeldgewijze bestraling blootgesteld aan zichtbaar licht met een golflengte van ten minste 400 20 nm.

Na de belichting en, indien toegepast, de thermische behandeling worden de onbelichte gebieden van de voor licht gevoelige bekleding op een wijze die als zodanig bekend is met een ontwikkelaar verwijderd.

25 Zoals reeds is vermeld kunnen de nieuwe samenstellingen worden ontwikkeld door waterige basen of organische oplosmiddelen. Bijzonder geschikte waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossingen zijn waterige oplossingen van tetra-alkylammoniumhydroxiden of van alkalimetaalsilikaten, -fosfaten, -hydroxiden en -carbonaten. Desgewenst kunnen ook kleine hoeveelheden bevochtigingsmiddelen en/of organische oplosmiddelen worden toegevoegd aan deze oplossingen. Voorbeelden van gebruikelijke 30 oplosmiddelen, die in kleine hoeveelheden kunnen worden toegevoegd aan de ontwikkelaar-vloeistoffen, zijn cyclohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, aceton en mengsels van dergelijke oplosmiddelen. Afhankelijk van het substraat kunnen ook oplosmidde-

len, b.v. organische oplosmiddelen, of, zoals hierboven vermeld, mengsels van waterige basen met dergelijke oplosmiddelen worden gebruikt als ontwikkelaar. Bijzonder bruikbare oplosmiddelen voor ontwikkeling met een oplosmiddel omvatten methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetonalcohol, ethyleenglycolmonomethylether, ethyleenglycolmonoethylether, ethyleenglycolmono-n-butylether, diethyleenglycoldimethylether, propyleenglycolmonomethyletheracetaat, ethyl-3-ethoxypropionaat, methyl-3-methoxypropionaat, n-butylacetaat, benzylalcohol, aceton, methylethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, 2-heptanon, 2-pentanon, epsilon-caprolacton, gamma-butylolacton, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylfosforamide, ethyllactaat, methyllactaat, epsilon-caprolactam en N-methylpyrrolidon. Eventueel kan water worden toegevoegd aan deze oplosmiddelen tot een niveau waarbij nog steeds een heldere oplossing wordt verkregen en waarbij een voldoende oplosbaarheid van de onbelichte gebieden van de voor licht gevoelige samenstelling behouden blijft.

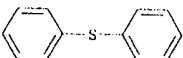
De uitvinding verschaft derhalve tevens een werkwijze voor de fotopolymerisatie van verbindingen die ethenisch onverzadigde dubbele bindingen bevatten, d.w.z. monomere, oligomere of polymere verbindingen die ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding bevatten, welke werkwijze het aan deze verbindingen toevoegen van ten minste een fotoinitiator met de formule I, II, III, IV of V zoals hierboven beschreven en het bestralen van de verkregen samenstelling met elektromagnetische straling, in het bijzonder licht met een golflengte van 150 tot 600 nm, in het bijzonder 190-600 nm, met elektronenstralen of met röntgenstralen, omvat.

De uitvinding verschaft verder een bekleed substraat dat is bekleed op ten minste een oppervlak met een samenstelling zoals hierboven beschreven en beschrijft een werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, waarbij een bekleed substraat wordt onderworpen aan beeldgewijze belichting en vervolgens de onbelichte gebieden worden verwijderd met een ontwikkelaar. Beeldgewijze belichting kan worden uitgevoerd door bestraling door een masker of door middel van een laser- of elektronestraal, zoals hierboven reeds is beschreven. Van bijzondere voordeel in deze context is de belichting met een laserstraal, zoals hierboven reeds is vermeld.

De verbindingen volgens de uitvinding bezitten een goede thermische stabiliteit en lage vluchtigheid en zijn tevens geschikt voor fotopolymerisaties bij aanwezigheid van lucht (zuurstof). Verder veroorzaken ze slechts weinig vergeling in de samenstelling na fotopolymerisatie.

De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de volgende voorbeelden. Delen en procenten zijn, net als in de rest van de beschrijving en in de conclusies, tenzij anders vermeld, gewichtsdelen en gewichtsprocenten. Waar wordt verwezen naar alkylresten met meer dan drie koolstofatomen zonder dat specifieke isomeren worden vermeld, worden in alle gevallen de n-isomeren bedoeld.

Voorbeeld I: Synthese van 4-fenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat.

10 In de formule (I): $Ar_1 =$  ; $R_1 = COCH_3$

I.a 4-fenylsulfanylbenzaldehyd

15 Aan een oplossing van 11,0 g (100 mmol) benzeenthiool in dimethylformamide (DMF) (30 ml) wordt bij 85°C geleidelijk 14,0 g (132 mmol) watervrij Na₂CO₃ toegevoegd. Vervolgens wordt in 20 min. bij 85°C 4-chloorbenzaldehyd (11,3 g, 80,0 mol) toegevoegd. De reactie-oplossing wordt 3 uur bij deze temperatuur geroerd. Na toevoegen van H₂O aan het reactiemengsel wordt het ruwe product geëxtraheerd met ethyl-
20 acetaat. De organische laag wordt twee keer met H₂O en met een zoutoplossing gewassen, boven watervrij MgSO₄ gedroogd en gecondenseerd. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie over silikagel met aceton - hexaan (van 1:30 tot 1:10) als elutiemiddel. men krijgt 6,05 g van een lichtgele olie (35%). De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 7,24 (d, 2H), 7,42-7,44
25 (m, 3H), 7,53 (dd, 2H), 7,71 (d, 2H), 9,96 (s, 1H).

I.b 4-fenylsulfanylbenzaldehydoxim

30 Aan 4,20 g (19,6 mmol) 4-fenylsulfanylbenzaldehyd, 1,50 g (21,6 mmol) H₂NOH-HCl en 2,71 g (33,1 mmol) natriumacetaat worden 6,5 ml H₂O en 19,5 ml ethanol toegevoegd. Dit reactiemengsel wordt 2 uur onder terugvloeiokoeling gekookt. Na het toevoegen van H₂O voor het oplossen van het geprecipiteerde anorganische zout wordt ethanol verwijderd door verdampen onder vacuüm. Het ruwe product wordt twee

keer geëxtraheerd met CH₂Cl₂. De CH₂Cl₂-laag wordt gedroogd boven watervrij MgSO₄ en vervolgens gecondenseerd. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie over silikagel met CH₂Cl₂ en CH₂Cl₂-acton ((10:1) als elutiemiddel. Men krijgt 3,86 g van een witte vaste stof als eerste fractie (86%). Aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃) is bepaald dat dit product het (E)-oxim is. δ [ppm]: 7,25 (d, 2H), 7,32-7,35 (m, 3H), 7,42 (d, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,77 (s, 1H), 8,09 (s, 1H); men krijgt 0,29 g van een witte vaste stof als de tweede fractie (6,6%). Aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃) is bepaald dat dit product het (Z)-oxim is. δ [ppm]: 7,25 (d, 2H), 7,32-7,38 (m, 4H), 7,45 (d, 2H), 7,84 (d, 2H), 9,55 (breed s, 1H)

10

I.c 4-fenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetaat

1,57 g (6,86 mmol) 4-fenylsulfanylbenzaldehydoxim en 617 mg (7,90 mmol) acetylchloride worden opgelost in 35 ml tetrahydrofuran (THF). Aan deze oplossing wordt geleidelijk bij kamertemperatuur 1,2 ml (8,61 mmol) triethylamine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 6 uur bij kamertemperatuur geroerd en vervolgens wordt H₂O toegevoegd om de verkregen witte vaste stof op te lossen. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat. Deze organische laag wordt twee keer met een verzadigde oplossing van NaHCO₃ in water en met een zoutoplossing gewassen, gevolgd door drogen boven watervrij MgSO₄. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie over silikagel met aceton-hexaan (van 1:20 tot 1:5) als elutiemiddel. Men krijgt 980 mg van een witte vaste stof die smelt bij 74-76°C (53%). De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2,22 (s, 3H), 7,23 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,38 (t, 1H), 7,45 (d, 2H), 7,62 (d, 2H), 8,29 (s, 1H).

25

Voorbeeld II:

Synthese van 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-benzoaat

30 In formule I: Ar₁ = 2,4-dimethyl-6-methylthiofenyl, R₁ = benzoyl

II.a 1,3-dimethyl-5-methylsulfanylbenzeen

10,0 g (0,072 mol) 3,5-dimethylbenzeenthiool, 9,95 g (0,072 mol) kaliumcarbonaat en
 0,46 g (1,4 mmol) tetrabutylammoniumbromide worden onder argon in 20 ml di-
 5 methylsulfoxide gesuspenderd. Joodmethaan (10,2 g, 0,072 mol) wordt druppelsge-
 wijs toegevoegd en het mengsel wordt 16 uur bij omgevingstemperatuur geroerd. na
 uitgieten van het mengsel in water wordt het product geëxtraheerd met ether, gewassen
 met water, gedroogd boven natriumsulfaat en onder vacuüm geconcentreerd. Men
 krijgt 9,6 g (0,063 mol; 88%) ruw product als een enigszins gele olie en dit wordt zon-
 10 der verdere zuivering bij de volgende stap gebruikt.

Element-analyse: C ₉ H ₁₂ S (152,26)	C [%]	H [%]	S [%]
	berekend: 71,00	7,94	21,06
	gevonden: 70,82	8,01	20,91

15

II.b 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd

Een oplossing van 1,3-dimethyl-5-methylsulfanylbenzeen (8,95 g; 0,059 mol) in
 120 ml droog dichloormethaan wordt onder stikstof afgekoeld tot -15°C. Titaantetra-
 20 chloride (12,9 ml; 0,117 mol) wordt druppelsgewijs toegevoegd en de verkregen don-
 kere oplossing wordt afgekoeld toot -78°C. Vervolgens wordt druppelsgewijs in 30
 min. dichloormethylmethylether (7,4 ml; 0,082 mol) toegevoegd en men laat de tempe-
 ratuur stijgen tot 0°C. Na 20 min. roeren bij 0°C wordt het reactiemengsel uitgegoten in
 80 g ijs en 10 ml geconcentreerd zoutzuur. De organische fase wordt afgescheiden, met
 25 water gewassen totdat deze neutraal is, boven magnesiumsulfaat gedroogd en onder
 vacuüm ingedampt. Men krijgt een gele vaste stof (10,5 g; 99%) die bestaat uit een
 regio-isomeer mengsel van 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd en 2,6-di-
 methyl-4-methylsulfanylbenzaldehyd, waaruit het zuivere 2,4-dimethyl-6-methylsul-
 fanylbenzaldehyd (6,9 g; 65%), smp. 64-66°C, wordt geïsoleerd door herkristallisatie
 30 uit hexaan. ¹H-NMR (CDCl₃). δ [ppm]: 10,58 (s, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,83 (s, 1H), 2,60
 (s, 3H), 2,46 (s, 3H), 2,36 (s, 3H).

II.c 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim

Een oplossing van hydroxylammoniumchloride (1,24 g; 0,018 mol) en natriumacetaat (2,23 g; 0,027 mol) in 5 ml water en 1,7 ml ethanol wordt druppelsgewijs in 15 min. toegevoegd aan een onder terugvloei-cooling kokende oplossing van 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd (3,06 g; 0,017 mol) in 25 ml ethanol. Na 3 uur wordt het precipitaat gefiltreerd, met water gewassen en onder vacuüm gedroogd, waarbij 1,3 g van het product wordt verkregen. Het filtraat wordt ingedampt, opgenomen in diethylether, gewassen met water, boven natriumsulfaat gedroogd en geconcentreerd door verdampen, waarbij een extra hoeveelheid van 1,7 g 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim wordt verkregen. De totale opbrengst bedraagt 3,0 g (90%).

Kleurloze vaste stof, smp. 115-117°C.

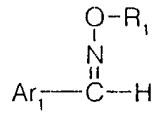
Element-analyse: C ₁₀ H ₁₃ NOS (195,29)	C [%]	H [%]	S [%]
berekend:	61,51	6,71	7,17
gevonden:	61,79	6,92	7,05

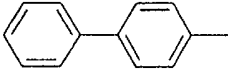
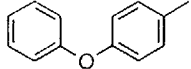
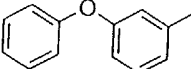
II.d 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-benzoaat

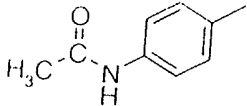
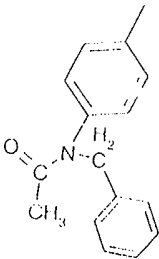
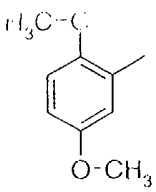
Benzoylchloride (1,19 g, 8,4 mmol) en een oplossing van 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim (1,50 g; 7,7 mmol) in 15 ml THF worden achtereenvolgens bij 10°C aan 5 ml pyridine toegevoegd, waarbij het mengsel wordt gekoeld in een ijsbad. Na 2,5 uur roeren bij omgevingstemperatuur wordt het mengsel uitgegoten in water, geëxtraheerd met diethylether, gewassen met 0,5% zoutzuur, boven magnesiumsulfaat gedroogd en ingedampt. Het ruwe product (2,0 g; 87%) wordt herkristalliseerd uit hexaan, waarbij een analytisch zuiver monster wordt verkregen van 2,4-dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-benzoaat, kleurloze kristallen, smp. 64-66°C. ¹H-NMR (CDCl₃). δ [ppm]: 9,02 (s, 1H), 8,16 (d, 2H), 7,61 (m, 1H), 7,50 (m, 2H), 7,06 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 2,57 (s, 3H), 2,47 (s, 3H), 2,35 (s, 3H).

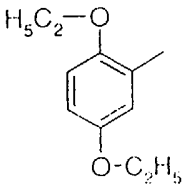
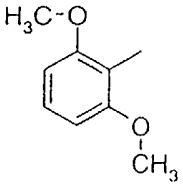
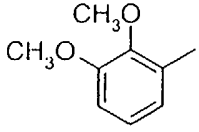
Voorbeelden III-LXIX:

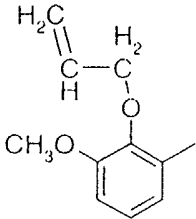
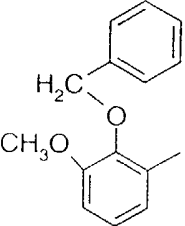
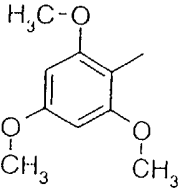
De verbindingen van de voorbeelden III-LXIX worden volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I uit de desbetreffende aldehyden en ketonen bereid. De 5 verbindingen en de ^1H -NMR-gegevens worden gegeven in de tabellen A, B en C

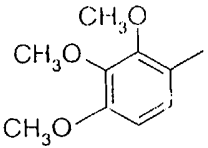
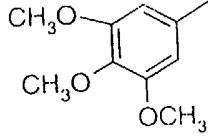
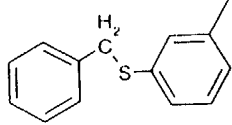
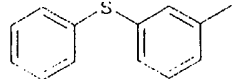
5 Tabel A

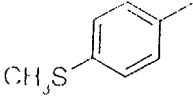
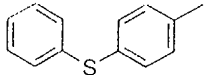
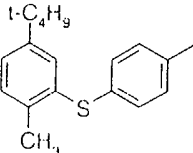
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
III		CH ₃ CO	89-90 2,25 (s, 3H) 7,41 (d, 1H) 7,47 (t, 2H) 7,63 (d, 2H) 7,67 (d, 2H) 7,82 (d, 2H) 8,40 (s, 1H)
IV		CH ₃ CO	70-72 2,23 (s, 3H) 7,02 (d, 2H) 7,06 (d, 2H) 7,20 (t, 1H) 7,39 (t, 2H) 7,69 (d, 2H) 8,32 (s, 1H)
V		CH ₃ CO	vloeistof 2,22 (s, 3H) 6,90-7,40 (m, 2H) 7,09-7,16 (m, 2H) 7,32-7,40 (m, 4H) 7,44-7,48 (m, 1H) 8,31 (s, 1H)

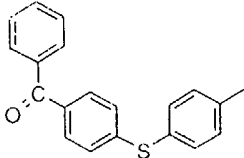
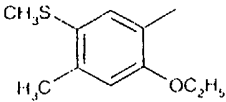
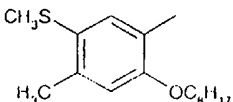
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
VI		CH ₃ CO	158-164 2,14 (s, 3H) 2,24 (s, 3H) 3,36 (s, 1H) 7,78 (s, 4H) 8,68 (s, 1H)
VII		CH ₃ CO	128-129 1,92 (s, 3H) 2,23 (s, 3H) 4,91 (s, 2H) 7,07 (d, 1H) 7,17 (dd, 1H) 7,26 (d, 1H) 7,70 (d, 1H) 8,33 (s, 1H)
VIII		feryl-CO	79-83 3,84 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 6,99 (d, 1H) 7,03 (d, 1H) 7,48 (t, 2H) 7,60 (t, 1H) 7,63 (s, 1H) 8,14 (d, 2H) 9,01 (s, 1H)

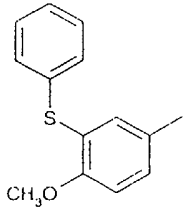
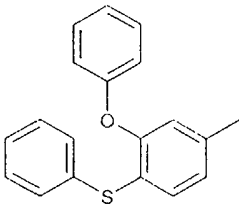
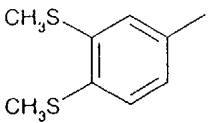
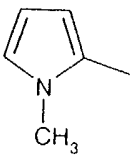
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
IX		CH ₃ CO	83-85 1,39 (t, 3H) 1,40 (t, 3H) 2,24 (s, 3H) 4,01 (q, 2H) 4,05 (q, 2H) 6,85 (d, 1H) 6,99 (dd, 1H) 7,46 (d, 1H) 8,76 (s, 1H)
X		CH ₃ CO	83-85 2,20 (s, 3H) 3,87 (s, 6H) 6,56 (d, 2H) 7,34 (t, 1H) 8,76 (s, 1H)
XI		CH ₃ CO	69 2,24 (s, 3H) 3,89 (s, 6H) 7,02 (dd, 1H) 7,11 (t, 1H) 7,58 (dd, 1H) 8,72 (s, 1H)


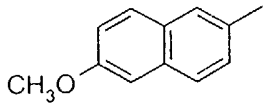
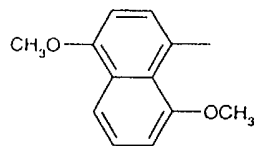
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XII		CH ₃ CO	47 2,24 (s, 3H) 3,88 (s, 3H) 4,57 (dd, 2H) 5,30 (m, 2H) 6,05 (m, 1H) 7,01 (dd, 1H) 7,07 (t, 1H) 7,57 (dd, 1H) 8,72 (s, 1H)
XIII		CH ₃ CO	61-62 2,19 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 5,06 (s, 2H) 7,04 (dd, 1H) 7,10 (t, 1H) 7,34-7,39 (m, 5H) 7,54 (dd, 1H) 8,53 (s, 1H)
XIV		CH ₃ CO	115-116 2,20 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 3,88 (s, 6H) 6,12 (s, 2H) 8,73 (s, 1H)

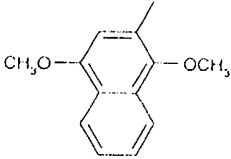
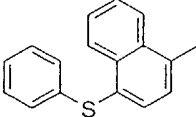
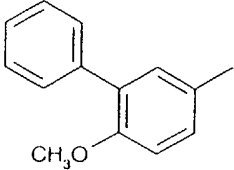
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XV		CH ₃ CO	vloeistof 2,22 (s, 3H) 3,87 (s, 3H) 3,91 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,72 (d, 1H) 7,72 (d, 1H) 8,80 (dd, 1H)
XVI		CH ₃ CO	94-95 2,23 (s, 3H) 3,90 (s, 9H) 6,95 (s, 2H) 8,27 (s, 1H)
XVII		CH ₃ CO	75-76 2,24 (s, 3H) 4,15 (s, 2H) 7,28-7,32 (m, 6H) 7,37 (ddd, 1H) 7,54 (ddd, 1H) 7,65 (dd, 1H) 8,27 (s, 1H)
XVIII		CH ₃ CO	vloeistof 2,23 (s, 3H) 7,29-7,39 (m, 7H) 7,61 (ddd, 1H) 7,64 (dd, 1H) 8,28 (s, 1H)

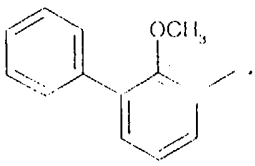
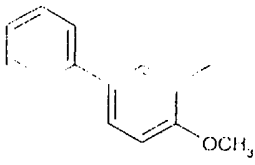
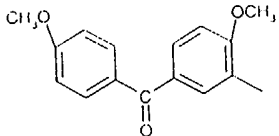
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XIX		CH ₃ CO	vloeistof 2,23 (s, 3H) 2,52 (s, 3H) 7,26 (d, 2H) 7,65 (d, 2H) 8,30 (s, 1H)
XX		C ₂ H ₅ O(CO)	58-60 1,34 (t, 3H) 4,34 (q, 2H) 7,23 (d, 2H) 7,37 (d, 2H) 7,38 (t, 1H) 7,45 (d, 2H) 7,59 (d, 2H) 8,28 (s, 1H)
XXI		CH ₃ CO	78-80 1,30 (s, 9H) 2,21 (s, 3H) 2,31 (s, 3H) 7,07 (dd, 2H) 7,26 (dd, 1H) 7,36 (dd, 1H) 7,53 (d, 1H) 7,57 (dd, 2H) 8,27 (s, 1H)

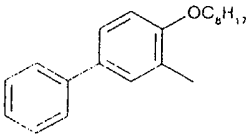
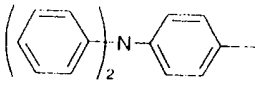
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XXII		CH ₃ CO	123-126 2,24 (s, 3H) 7,38-7,81 (m, 13H) 8,35 (s, 1H)
XXIII		CH ₃ CO	113-114 1,43 (t, 3H) 2,23 (s, 3H) 2,39 (s, 3H) 2,45 (s, 3H) 4,06 (q, 2H) 6,78 (s, 1H) 7,80 (s, 1H) 8,73 (s, 1H)
XXIV		CH ₃ CO	39 0,89 (t, 3H) 1,29 (m, 10H) 1,80 (tt, 2H) 2,23 (s, 3H) 2,39 (s, 3H) 2,45 (s, 3H) 3,97 (t, 2H) 6,75 (s, 1H) 7,81 (s, 1H) 8,71 (s, 1H)

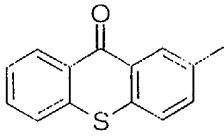
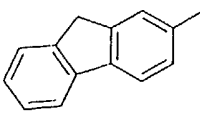
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XXV		CH ₃ CO	vloeistof 2,18 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 6,92 (d, 1H) 7,29-7,37 (m, 6H) 7,70 (dd, 1H) 8,16 (s, 1H)
XXVI		CH ₃ CO	vloeistof 2,19 (s, 3H) 6,92-7,52 (m, 13H) 8,20 (s, 1H)
XXVII		CH ₃ CO	75-76 2,23 (s, 3H) 2,53 (s, 6H) 7,17 (d, 1H) 7,50 (dd, 1H) 7,58 (d, 1H) 8,30 (s, 1H)
XXVIII		CH ₃ CO	vloeistof 2,00 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,18 (dd, 1H) 6,56 (dd, 1H) 6,81 (d, 1H) 8,22 (s, 1H)

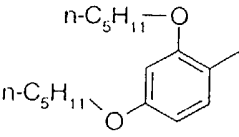
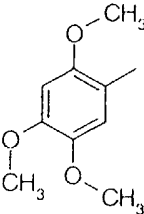
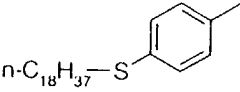
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XXIX		CH ₃ CO	85-86 2,13 (s, 3H) 7,18 (dd, 1H) 7,58 (d, 1H) 7,80 (d, 2H) 8,84 (s, 1H)
XXX		CH ₃ CO	133-134 2,26 (s, 3H) 3,94 (s, 3H) 7,15 (s, 1H) 7,18 (d, 1H) 7,77 (d, 1H) 7,78 (d, 1H) 7,93 (d, 1H) 7,97 (s, 1H) 8,46 (s, 1H)
XXXI		CH ₃ CO	119-121 2,31 (s, 3H) 3,96 (s, 3H) 4,03 (s, 3H) 6,82 (d, 1H) 6,95 (d, 1H) 7,41 (t, 1H) 7,87 (dd, 1H) 7,92 (dd, 1H) 9,46 (s, 1H)

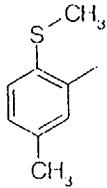
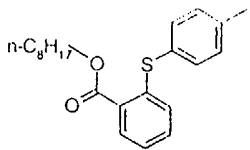
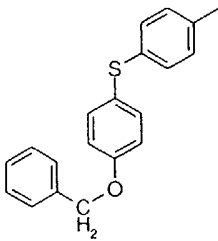
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XXXII		CH ₃ CO	111 2,22 (s, 3H) 3,99 (s, 3H) 4,02 (s, 3H) 7,26 (s, 1H) 7,63 (m, 2H) 8,13 (dd, 1H) 8,26 (dd, 1H) 8,83 (s, 1H)
XXXIII		CH ₃ CO	102 2,28 (s, 3H) 7,31-7,40 (m, 6H) 7,60 (td, 1H) 7,65 (td, 1H) 7,74 (d, 2H) 8,45 (dd, 1H) 8,60 (dd, 1H) 8,93 (s, 1H)
XXXIV		CH ₃ CO	vloeistof 2,20 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 7,02 (d, 1H) 7,35-7,53 (m, 5H) 7,69 (s, 1H) 7,71 (dd, 1H) 8,33 (s, 1H)

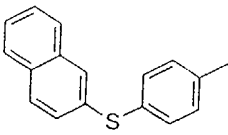
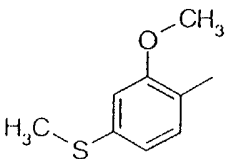
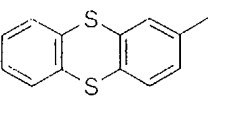
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XXXV		CH ₃ CO	112-113 2,26 (s, 3H) 3,40 (s, 3H) 7,23 (t, 1H) 7,38-7,57 (m, 6H) 8,00 (dd, 1H) 8,77 (s, 1H)
XXXVI		CH ₃ CO	90 2,24 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 7,01 (d, 1H) 7,33 (td, 1H) 7,42 (td, 2H) 7,57 (dd, 2H) 7,68 (dd, 1H) 8,19 (d, 1H) 8,82 (s, 1H)
XXXVII		CH ₃ CO	129-132 2,22 (s, 3H) 3,89 (s, 3H) 3,97 (s, 3H) 6,97 (d, 2H) 7,03 (s, 1H) 7,79 (d, 2H) 7,94 (dd, 1H) 8,32 (d, 1H) 8,77 (s, 1H)

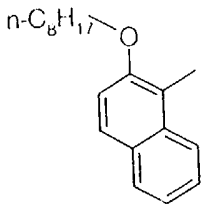
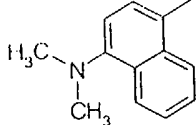
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XXXVIII		CH ₃ CO	vloeistof 0,90 (t, 3H) 1,33 (m, 8H) 1,48 (m, 2H) 1,84 (m, 2H) 2,25 (s, 3H) 4,05 (t, 2H) 6,99 (d, 1H) 7,32 (td, 1H) 7,41 (t, 2H) 7,57 (dd, 2H) 7,65 (dd, 1H) 8,19 (d, 1H) 8,81 (s, 1H)
XXXIX		CH ₃ CO	100-102 2,22 (s, 3H) 7,00 (d, 2H) 7,12 (m, 6H) 7,32 (t, 4H) 7,54 (d, 2H) 8,26 (s, 1H)

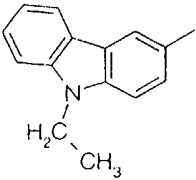
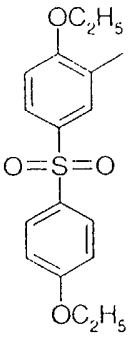
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XL		CH ₃ CO	195-196 2,27 (s, 3H) 7,54 (dt, 1H) 7,61 (dd, 1H) 7,65 (d, 1H) 7,68 (dd, 1H) 8,24 (dd, 1H) 8,49 (s, 1H) 8,63 (dd, 1H) 8,70 (d, 1H)
XLI		CH ₃ CO	122-123 2,25 (s, 3H) 3,94 (s, 2H) 7,36 (dt, 1H) 7,41 (dt, 1H) 7,58 (dd, 1H) 7,70 (dd, 1H) 7,82 (d, 2H) 8,00 (s, 1H) 8,42 (s, 1H)

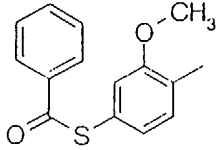
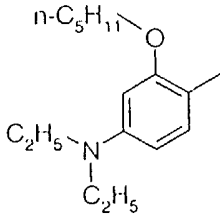
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XLII		CH ₃ CO	vloeistof 0,93 (t, 3H) 0,95 (t, 3H) 1,41 (m, 8H) 1,79 (m, 4H) 2,22 (s, 3H) 3,98 (m, 4H) 6,42 (d, 1H) 6,50 (dd, 1H) 7,90 (d, 1H) 8,67 (s, 1H)
XLIII		CH ₃ CO	140-142 2,21 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 3,89 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,49 (s, 1H) 7,43 (s, 1H) 8,71 (s, 1H)
XLIV		CH ₃ CO	83 0,88 (t, 3H) 1,20-1,36 (m, 28H) 1,44 (m, 2H) 1,60 (m, 2H) 2,96 (t, 2H) 7,28 (d, 2H) 7,62 (d, 2H) 8,30 (s, 1H)

Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XLV		CH ₃ CO	47-54 2,25 (s, 3H) 2,34 (s, 3H) 2,44 (s, 3H) 7,23 (dd, 1H) 7,32 (d, 1H) 7,79 (d, 1H) 8,90 (s, 1H)
XLVI		CH ₃ CO	63-65 0,88 (t, 3H) 1,31 (m, 8H) 1,45 (m, 2H) 1,76 (m, 2H) 2,25 (s, 3H) 4,33 (t, 2H) 6,97 (dd, 1H) 7,18-7,35 (m, 2H) 7,55 (d, 2H) 7,73 (d, 2H) 7,96 (dd, 1H) 8,37 (s, 1H)
XLVII		CH ₃ CO	106-110 2,22 (s, 3H) 5,10 (s, 2H) 7,03 (d, 2H) 7,12 (d, 2H) 7,32-7,50 (m, 7H) 7,55 (d, 2H) 8,27 (s, 1H)

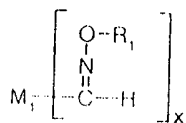
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
XLVIII		CH ₃ CO	119-121 2,22 (s, 3H) 7,28 (dd, 2H) 7,46 (dd, 1H) 7,53 (m, 2H) 7,61 (dd, 2H) 7,77-7,89 (m, 3H) 8,00 (d, 1H) 8,29 (s, 1H)
XLIX		CH ₃ CO	66 2,21 (s, 3H) 2,51 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 6,76 (d, 1H) 6,82 (dd, 1H) 7,89 (d, 1H) 8,69 (s, 1H)
L		CH ₃ CO	116-117 2,24 (s, 3H) 7,24-7,30 (m, 2H) 7,46-7,53 (m, 3H) 7,60 (dd, 1H) 7,85 (d, 1H) 8,30 (s, 1H)

Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LI		CH ₃ CO	72-74 0,90 (t, 3H) 1,20-1,55 (m, 10H) 1,86 (m, 2H) 2,31 (s, 3H) 4,16 (t, 2H) 7,25 (d, 1H) 7,40 (dt, 1H) 7,62 (dt, 1H) 7,77 (dd, 1H) 7,93 (d, 1H) 9,06 (dd, 1H) 9,16 (s, 1H)
LII		CH ₃ CO	vloeistof 2,28 (s, 3H) 2,96 (s, 6H) 7,03 (d, 1H) 7,53 (dt, 1H) 7,61 (dt, 1H) 7,79 (d, 1H) 8,24 (dd, 1H) 8,66 (dd, 1H) 8,87 (s, 1H)

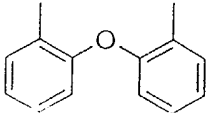
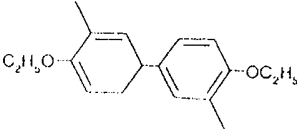
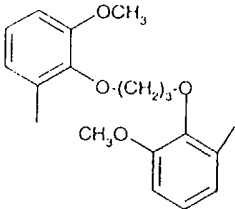
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LIII		CH ₃ CO	vloeistof 1,44 (t, 3H) 2,25 (s, 3H) 4,36 (q, 2H) 7,28 (dt, 1H) 7,40 (d, 1H) 7,42 (d, 1H) 7,50 (dt, 1H) 7,84 (dd, 1H) 8,11 (d, 1H) 8,45 (d, 1H) 8,51 (s, 1H)
LIV		CH ₃ CO	144-145 1,39 (t, 3H) 1,44 (t, 3H) 2,24 (s, 3H) 4,06 (q, 2H) 4,12 (q, 2H) 6,93 (dd, 2H) 6,97 (d, 1H) 7,85 (d, 2H) 7,97 (dd, 1H) 8,44 (d, 1H) 8,69 (s, 1H)

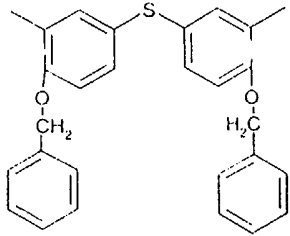
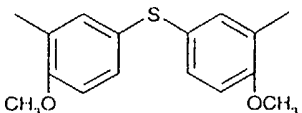
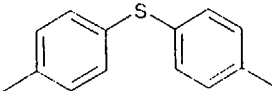
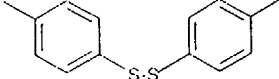
Voorbeeld	Ar ₁	R ₁	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LV		CH ₃ CO	138-139 2,26 (s, 3H) 7,51 (t, 2H) 7,60 (d, 2H) 7,63 (t, 1H) 7,82 (d, 2H) 8,02 (d, 2H) 8,40 (s, 1H)
LVI		CH ₃ CO	36-42 0,95 (t, 3H) 1,19 (t, 6H) 1,42 (m, 4H) 1,81 (m, 2H) 2,20 (s, 3H) 3,39 (q, 4H) 3,97 (t, 2H) 6,06 (d, 1H) 6,26 (dd, 1H) 7,81 (d, 1H) 8,63 (s, 1H)

Tabel B



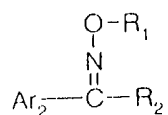
5

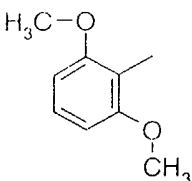
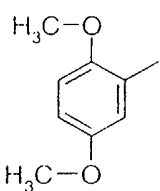
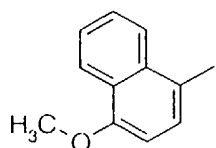
Voorbeeld	M ₁	R ₁	x	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LVII		CH ₃ CO	2	148-150 2,22 (s, 6H) 6,82 (d, 2H) 7,22 (t, 2H) 7,44 (t, 2H) 8,12 (d, 2H) 8,74 (s, 2H)
LVIII		CH ₃ CO	2	165 1,47 (t, 6H) 2,25 (s, 6H) 4,13 (d, 4H) 6,96 (d, 2H) 7,65 (dd, 2H) 8,12 (d, 2H) 8,82 (s, 2H)
LIX		CH ₃ CO	2	vloeistof 2,16 (s, 6H) 2,26 (t, 2H) 3,86 (s, 6H) 4,26 (t, 4H) 7,02 (dd, 2H) 7,09 (t, 2H) 7,59 (dd, 2H) 8,76 (s, 2H)

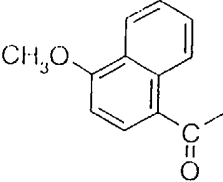
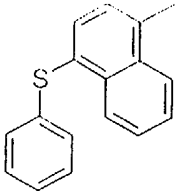
Voorbeeld	M ₁	R ₁	x	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LX		CH ₃ CO	2	54-55 2,18 (s, 6H) 5,07 (s, 4H) 6,91 (d, 4H) 7,34 (dd, 4H) 7,40 (m, 6H) 8,01 (d, 2H) 8,72 (s, 2H)
LXI		CH ₃ CO	2	79-82 2,22 (s, 6H) 3,86 (s, 6H) 6,86 (d, 2H) 7,39 (dd, 2H) 7,99 (d, 2H) 8,70 (s, 2H)
LXII		CH ₃ CO	2	137-140 2,24 (s, 6H) 7,39 (d, 4H) 7,69 (d, 4H) 8,36 (s, 2H)
LXIII		CH ₃ CO	2	150-151 2,26 (s, 6H) 7,52 (d, 4H) 7,68 (d, 4H) 8,31 (s, 2H)

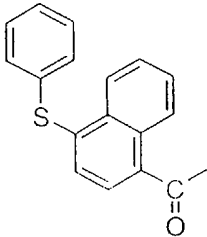
5

Tabel C



Voorbeeld	Ar ₂	R ₁	R ₂	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LXIV		CH ₃ CO	CH ₃	95-96 2,23 (s, 3H) 3,78 (s, 6H) 6,55 (d, 2H) 7,27 (t, 1H)
LXV		CH ₃ CO	CH ₃	81-82 2,25 (s, 3H) 2,33 (s, 3H) 3,78 (s, 3H) 3,79 (s, 3H) 6,86 (d, 1H) 6,93 (s, 1H) 6,94 (d, 1H)
LXVI		CH ₃ CO	CH ₃	77-79 2,29 (s, 3H) 2,48 (s, 3H) 4,03 (s, 3H) 6,80 (d, 1H) 7,45 (d, 1H) 7,54 (d, 1H) 8,00 (d, 1H) 8,32 (d, 1H)

Voorbeeld	Ar ₂	R ₁	R ₂	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LXVII	 <p>Chemical structure of 4-methoxyacetophenone: A benzene ring with a methoxy group (CH₃O) at the para position and an acetyl group (COCH₃) at the other para position.</p>	fenyl-CO	C ₆ H ₁₃	vloeistof 0,86 (t, 3H) 1,28-1,49 (m, 6H) 1,73 (tt, 2H) 2,97 (t, 2H) 4,06 (s, 3H) 6,86 (d, 1H) 7,53 (m, 3H) 7,65 (m, 2H) 8,12 (dd, 2H) 8,22 (d, 1H) 8,33 (d, 1H) 9,04 (d, 1H)
LXVIII	 <p>Chemical structure of 1-(4-methylphenyl)thiobenzene: A benzene ring with a methyl group (CH₃) at the para position and a phenylsulfanyl group (C₆H₅S-) at the other para position.</p>	CH ₃ CO	C ₆ H ₁₃	vloeistof 0,82 (t, 3H) 1,18-1,35 (m, 8H) 1,49 (m, 2H) 2,29 (s, 3H) 2,91 (t, 2H) 7,16-7,64 (m, 9H) 7,98 (m, 1H) 8,43 (m, 1H)

Voorbeeld	Ar ₂	R ₁	R ₂	toestand/smp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
LXIX		fenyl-CO	C ₅ H ₁₁	vloeistof 0,82 (t, 3H) 1,28-1,48 (m, 6H) 1,70 (t, 2H) 2,96 (t, 2H) 7,13 (d, 1H) 7,39-7,67 (m, 10H) 7,90 (d, 1H) 8,08 (dd, 2H) 8,39 (d, 1H) 8,80 (d, 1H)

Voorbeeld LXX: Synthese van 1-(4-methoxynaftyl)octaan-1,2-dion-2-oxim-O-acetaat

5

In de formule III: Ar₂ = 4-methoxynaftyl; R₁ = COCH₃; R₂ = C₆H₁₃

LXX.a 1-(4-methoxynaftyl)octaan-1,2-dion-2-oxim

- 10 10,0 g (35,2 mmol) 1-(4-methoxynaftyl)octaan-1-on wordt opgelost in 35 ml tert-butylmethylether. Onder koelen in een ijsbad wordt HCl-gas aan deze oplossing toegevoerd en methylnitriet-gas, dat wordt gevormd door het toevoegen van een oplossing van H₂SO₄ in water (3,5 ml geconcentreerd H₂SO₄ en 7 ml H₂O) aan NaNO₂ (3,65 g, 52,7 mmol) in methanol (3 ml) en H₂O (3 ml), wordt gedurende 10 min. bij de temperatuur van het ijsbad toegevoerd. Daarna wordt de reactie-oplossing uitgegoten in ijs en wordt het ruwe product geëxtraheerd met tert-butylmethylether. Deze etherlaag wordt gewassen met een verzadigde oplossing van NaHCO₃ in water en een zoutoplossing, gedroogd boven waterdrijvend MgSO₄ en vervolgens gecondenseerd. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie over silikagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als
- 15

elutiemiddel. Men krijgt 2,02 g van een gele vaste stof (18%). Smp. 92-93°C. ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,90 (t, 3H), 1,31-1,55 (m, 6H), 1,59-1,65 (m, 2H), 2,79 (t, 2H), 4,06 (s, 3H), 6,80 (d, 1H), 7,51 (t, 1H), 7,58 (t, 1H), 7,72 (d, 1H), 7,75 (d, 1H), 8,33 (d, 1H), 8,44 (d, 1H).

5

LXX.b 1-(4-methoxynaftyl)octaan-1,2-dion-2-oxim-O-acetaat

1,51 g (4,82 mmol) 1-(4-methoxynaftyl)octaan-1,2-dion-2-oxim wordt opgelost in 15 ml THF en de oplossing wordt gekoeld in een ijsbad. Acetylchloride (0,49 g, 6,3 mmol) en triethylamine (0,73 g, 7,2 mmol) worden achtereenvolgens toegevoegd. De reactie-oplossing wordt 2,5 uur bij 0°C geroerd en daarna uitgegoten in water. De THF-laag wordt afgescheiden en gewassen met een verzadigde oplossing van NaHCO₃ in water en een zoutoplossing, gevolgd door drogen boven MgSO₄. Na condensatie wordt het residu onderworpen aan kolomchromatografie over silikagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als elutiemiddel. Men krijgt 0,92 g van een gele olie (54%). Smp.: 68-71°C. ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,26-1,29 (m, 4H), 1,30-1,41 (m, 2H), 1,58-1,63 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 2,84 (t, 2H), 4,08 (s, 3H), 6,84 (d, 1H), 7,55 (t, 1H), 7,66 (t, 1H), 8,06 (d, 1H), 8,34 (d, 1H), 8,96 (d, 1H).

20 In de voorbeelden LXXI-LXXII worden de volgende sensibiliseermiddelen gebruikt:

S-1 mengsel van 2-isopropylthioxanthon en 4-isopropylthioxanthon
(^{RTM}QUANTACURE ITX)

S-2 4'-bis(diethylsmino)benzofenon (Michler's keton)

25

Voorbeeld LXXI:

Een onder invloed van licht hardende formulering, die dient als model voor een soldeerresist, wordt bereid door het mengen van de volgende componenten:

30 47,30 gewichtsdelen van een polyacrylaat met 3-5% carboxylgroepen

(^{RTM}CARBOSET 525, geleverd door BF Goodrich)

37,64 gewichtsdelen trimethylolpropanetriacrylaat

4,30 gewichtsdelen polyvinylpyrrolidon (PVP 30)

10,76 gewichtsdelen hexamethoxymethylamine (^{RTM}CYMEL 301)

319,00 gewichtsdelen dichloormethaan

30,00 gewichtsdelen methanol.

5 Aan dat mengsel worden ofwel 0,5% (gebaseerd op het gehalte vaste stof) S-1 ofwel 0,1% (gebaseerd op het gehalte vaste stof) S-2 en 2% (gebaseerd op het gehalte vaste stof) van de te testen initiator toegevoegd en geroerd. Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder omstandigheden van geel licht. Het monster waaraan de initiator is toegevoegd wordt aangebracht op aluminiumfolie. Het oplosmiddel wordt verwijderd
10 door 15 minuten bij 60°C te drogen in een convectie-oven. na het drogen bedraagt de filmdikte 35-40 µm. Een 76 µm dikke polyesterfilm wordt gelamineerd op de droge film en daarop wordt een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid (Stouffer-wig) aangebracht. Het monster wordt bedekt met een tweede voor UV transparante film en door middel van vacuüm op een metaal-
15 plaat geperst. In een eerste testreeks wordt 2 seconden, in een tweede testreeks wordt 5 seconden en in een derde testreeks wordt 10 seconden met een metaalhalogenidelamp (SMX-3000, ORC) belicht. Na de belichting worden de dekfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte film 3 minuten bij 30°C met een 1,0% oplossing van natriumcarbonaat in water onder toepassing van een ontwikkelaar van het spray-type
20 (Walter Lemmen, model T21) ontwikkeld. De gevoeligheid van het toegepaste initiatorsysteem wordt gekenmerkt door het weergeven van het hoogste stapnummer dat resteerde (d.w.z. polymeriseerde) na ontwikkeling. Hoe hoger het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem. De resultaten worden weergegeven in tabel D.

Tabel D

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseermiddel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
		2 sec.	5 sec.	10 sec.
I	S-1	7	12	14
I	S-2	6	10	12
III	S-1	7	11	13
III	S-2	6	10	12
IV	S-1	7	11	13

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseer- middel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
		2 sec.	5 sec.	10 sec.
V	S-1	6	10	12
VII	S-1	7	11	13
IX	S-1	7	12	14
IX	S-2	6	10	12
X	S-1	8	13	15
X	S-2	6	10	12
XI	S-1	7	12	14
XIII	S-1	7	12	14
XIV	S-1	8	13	15
XV	S-1	8	13	15
XV	S-2	6	10	12
XVI	S-1	7	12	14
XVI	S-2	6	10	12
XVII	S-1	7	12	14
XVIII	S-1	7	12	14
XIX	S-1	7	12	14
XIX	S-2	6	11	12
XXI	S-1	7	12	15
XXII	-	7	11	13
XXII	S-1	8	13	15
XXIII	-	8	13	15
XXIV	-	7	12	15
XXIV	S-1	8	13	15
XXV	S-1	7	12	15
XXVI	S-1	7	11	14
XXVII	-	7	11	13
XXVII	S-1	8	13	15
XXX	S-1	7	11	13

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseer- middel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
		2 sec.	5 sec.	10 sec.
XXX	S-2	6	10	12
XXXI	S-1	7	12	14
XXXI	S-2	6	10	12
XXXII	S-1	7	12	14
XXXII	S-2	6	10	12
XXXIII	-	7	12	13
XXXIV	S-1	7	12	14
XXXV	S-1	7	11	13
XXXVI	S-1	8	13	15
XXXVI	S-2	6	10	13
XXXVII	S-1	6	11	13
XXXVIII	S-1	7	12	14
XXXIX	S-1	7	11	13
XL	-	6	11	12
XLI	S-1	8	13	15
XLI	S-2	6	10	12
XLII	S-1	8	13	15
XLIII	S-1	8	13	15
XLIII	S-2	6	10	12
XLV	S-1	8	12	14
XLV	S-2	6	11	13
XLVI	S-1	7	12	14
XLVII	S-1	8	13	15
XLVII	S-2	6	11	13
XLVIII	-	6	11	13
XLVIII	S-1	8	13	15
XLVIII	S-2	7	12	14
XLIX	S-1	9	13	15

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseer- middel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
		2 sec.	5 sec.	10 sec.
XLIX	S-2	7	11	13
L	S-1	7	11	13
L	S-2	6	10	12
LI	S-1	8	13	15
LI	S-2	7	11	13
LII	-	6	10	11
LII	S-1	6	10	12
LII	S-2	6	10	12
LVII	S-1	6	10	12
LVIII	-	6	11	13
LVIII	S-1	7	12	14
LIX	S-1	6	10	13
LXI	-	8	13	15
LXII	-	6	10	12
LXII	S-1	7	12	14
LXX	-	6	11	13
LXX	S-1	7	12	14
LXX	S-2	7	11	13
LXVI	S-1	8	13	15
LXVI	S-2	7	11	13
LXVIII	S-1	7	13	15
LXVIII	S-2	6	11	13

oplossing van natriumcarbonaat in water onder toepassing van een ontwikkelaar van het spray-type (Walter Lemmen, model T21) ontwikkeld. De gevoeligheid van het toegepaste initiatorsysteem wordt gekenmerkt door het weergeven van het hoogste nummer van de stap die resteerde (d.w.z. polymeriseerde) na ontwikkeling. Hoe hoger het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem. De resultaten worden weergegeven in tabel E.

Tabel E

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseermiddel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichting van 500 mJ/cm ²
I	-	10
I	S-1	12
I	S-2	13
III	S-1	11
III	S-2	12
VII	S-1	10
VII	S-2	11
IX	-	11
IX	S-1	13
IX	S-2	12
XI	S-1	12
XI	S-2	12
XIII	S-1	11
XIII	S-2	12
XIV	S-1	10
XIV	S-2	10
XV	S-1	11
XV	S-2	12
XVI	S-1	11
XVI	S-2	12
XVII	S-1	12
XVII	S-2	13

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseermiddel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichting van 500 mJ/cm ²
XVIII	S-1	13
XVIII	S-2	12
XIX	S-1	12
XIX	S-2	13
XXI	-	11
XXI	S-1	13
XXI	S-2	12
XXII	-	15
XXIII	-	12
XXIV	-	12
XXIV	S-1	13
XXV	S-1	12
XXV	S-2	13
XXVI	-	11
XXVI	S-1	12
XXVI	S-2	13
XXVII	-	14
XXVII	S-1	15
XXVII	S-2	15
XXIX	S-2	10
XXX	S-1	12
XXX	S-2	13
XXXI	S-1	14
XXXI	S-2	13
XXXII	-	11
XXXII	S-1	12
XXXII	S-2	12
XXXIII	-	13
XXXIV	S-1	13

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseermiddel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichting van 500 mJ/cm ²
XXXIV	S-2	13
XXXV	S-1	11
XXXV	S-2	11
XXXVI	-	10
XXXVI	S-1	13
XXXVI	S-2	13
XXXVII	-	10
XXXVII	S-1	12
XXXVII	S-2	12
XXXVIII	S-1	12
XXXVIII	S-2	11
XXXIX	S-1	13
XXXIX	S-2	13
XL	-	13
XL	S-1	14
XLI	S-1	13
XLI	S-2	14
XLII	S-1	11
XLII	S-2	11
XLIII	S-1	13
XLIII	S-2	13
XLV	-	10
XLV	S-1	12
XLV	S-2	11
XLVI	-	11
XLVI	S-1	12
XLVI	S-2	12
XLVII	-	12
XLVII	S-1	13

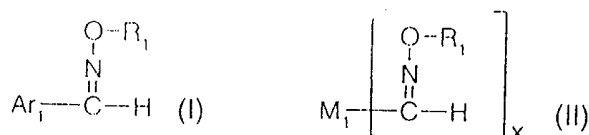
Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseermiddel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichting van 500 mJ/cm ²
XLVII	S-2	13
XLVIII	-	14
XLVIII	S-1	15
XLIX	S-1	14
XLIX	S-2	13
L	-	12
L	S-1	13
LI	S-1	13
LI	S-2	12
LIII	S-1	14
LIII	S-2	13
LIV	-	10
LV	S-1	12
LV	S-2	11
LVII	S-2	11
LVIII	-	11
LVIII	S-1	12
LVIII	S-2	13
LIX	S-2	11
LX	-	13
LXI	-	13
LXII	-	12
LXII	S-1	14
LXII	S-2	13
LXX	-	13
LXX	S-1	14
LXVII	-	11
LXVII	S-1	12
LXVI	S-1	12

Fotoinitiator van voorbeeld	Sensibiliseermiddel	Aantal gereproduceerde stappen na een belichting van 500 mJ/cm ²
LXVI	S-2	13
LXVIII	-	12
LXVIII	S-1	14
LXVIII	S-2	13

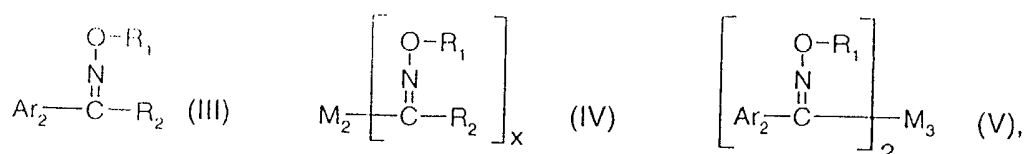
Conclusies

I. Verbindingen met de formules I, II, III, IV en V

5



10

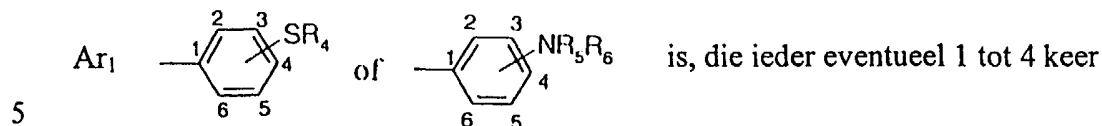


15

waarbij

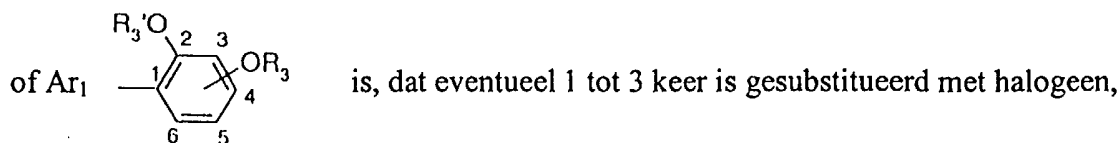
R_1 C_4 - C_9 cycloalkanoyl of C_1 - C_{12} alkanoyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen, fenyl of CN is; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, halogeen, CN, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_1 C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl, benzyloxycarbonyl; of fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;

R_2 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, halogeen, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_1 - C_{20} alkyl is of C_2 - C_{20} alkyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer halogeen, OH, OR_3 , fenyl, of fenyl dat is gesubstitueerd met OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_3 - C_8 cycloalkyl, C_2 - C_{20} alkanoyl; of benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_2 - C_{12} alkoxy-carbonyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of R_2 fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1 - C_6 alkyl, halogeen, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 - CONR_5R_6 , CN is;



gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;
10 met dien verstande, dat

- (ia) als SR₄ S-fenyl is, R₁ geen 4-chloorfenyl is;
- (ib) als SR₄ 2-SC(CH₃)₃ is, R₁ geen benzoyl is;
- (ii) als SR₄ 2-SCH₃ of 4-SCH₃ is, R₁ geen 2-joodbenzoyl of 4-methoxybenzoyl is;
- 15 (iii) NR₅R₆ geen 4-N(CH₃)₂ of 2-NHCO-fenyl is;
- (iv) als NR₅R₆ 2-NH₂, 2-NHCOCH₃, 4-NHCOCH₃, 2-NHCOOCH₃ is, R₁ geen acetyl is;
- (v) als NR₅R₆ 4-NHCO-fenyl is, R₁ geen benzoyl is; en
- (vi) als NR₅R₆ 4-N(CH₂CH₃)₂ is, R₁ geen 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-
20 benzoyl is;

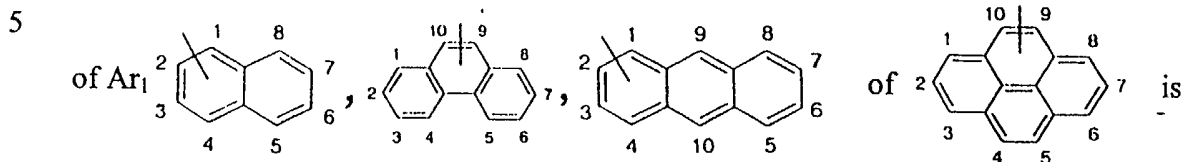


25 C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SOR₄ of SO₂R₄, waarbij de substituenten OR₃ en/of OR₃' eventueel een 6 leden tellende ring vormen via de resten R₃ en/of R₃' met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

30 met dien verstande, dat

- (vii) als Ar₁ 2,3-, 2,4- of 2,5-dimethoxyfenyl, 2,3,4-trimethoxyfenyl of 2,4-dihexyloxyfenyl is, R₁ geen acetyl, benzoyl of 4-cyaanbenzoyl is;
- (viii) als Ar₁ 3,5-dibroom-2,4-dimethoxyfenyl is, R₁ geen chlooracetyl is; en

(ix) als Ar₁ 2,5-dimethoxyfenyl, 2-acetyloxy-3-methoxyfenyl, 2,4,5-trimethoxyfenyl, 2,6-diacetoxy-4-methylfenyl of 2,6-diacetoxy-4-acetoxymethylfenyl is, R₁ geen acetyl is;



die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; of ieder gesubstitueerd zijn met fenyl of met fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; of ieder gesubstitueerd zijn met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

met dien verstande, dat

20 (x) Ar₁ geen 1- of 2-naftyl, 2- of 4-methoxy-1-naftyl, 2-benzyloxy-1-naftyl, 2-hexadecyloxy-1-naftyl, 2- of 4-hydroxy-1-naftyl, 1,4-diacetyloxy-2-naftyl, 1,4,5,8-tetramethoxy-2-naftyl, 9-fenantryl, 9-antryl is; en

(xi) als Ar₁ 10-(4-chloorfenylthio)-9-antryl is, R₁ geen pivaloyl is;

of Ar₁ benzoyl, naftaleencarbonyl, fenantreencarbonyl, antraceencarbonyl of pyreencarbonyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen, fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

met dien verstande, dat

(xii) als Ar₁ benzoyl is, R₁ geen acetyl, benzoyl of 4-methylbenzoyl is;

(xiii) als Ar₁ 4-benzoyloxybenzoyl of 4-chloormethylbenzoyl is, R₁ geen benzoyl is;

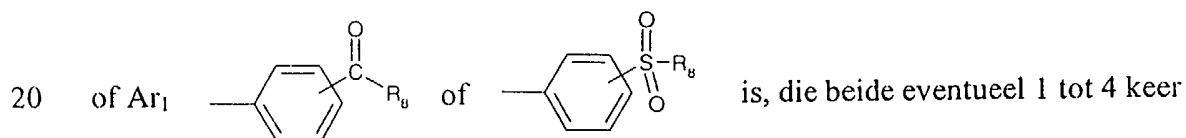
5 (xiv) als Ar₁ 4-methylbenzoyl, 4-broombenzoyl of 2,4-dimethylbenzoyl is, R₁ geen acetyl is;

of Ar₁ 3,4,5-trimethoxyfenyl of fenoxifyfenyl is;

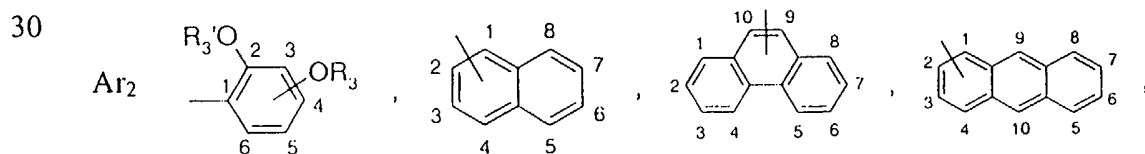
of Ar₁ bifenylyl is, dat eventueel 1 tot 9 keer is gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₄-C₉ cycloalkanoyl, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ en/of NR₅R₆,
10 waarbij de substituenten C₁-C₁₂ alkyl, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C₁-C₁₂ alkyl, R₃, R₄, R₅, R₈ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring;

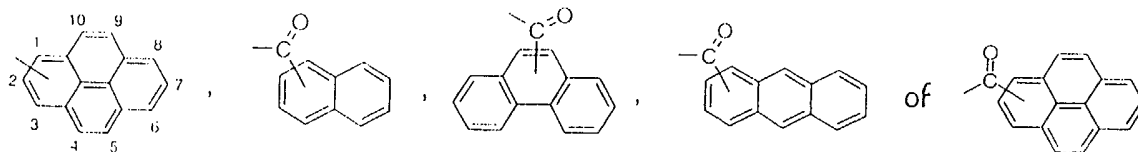
met dien verstande, dat

15 (xv) als Ar₁ 2-bifenylyl is, R₁ geen benzoyl is;



gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SR₄ of
25 NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring of met de substituent R₈;
of Ar₁ thienyl of 1-methyl-2-pyrrolyl is; vooropgesteld dat R₁ acetyl is;





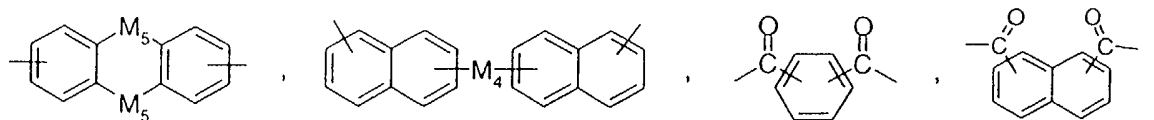
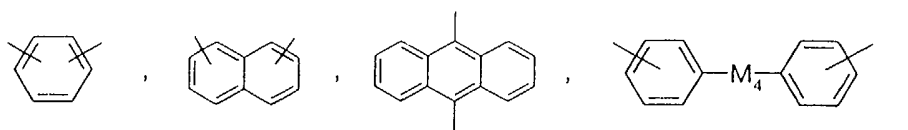
5

is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl; fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

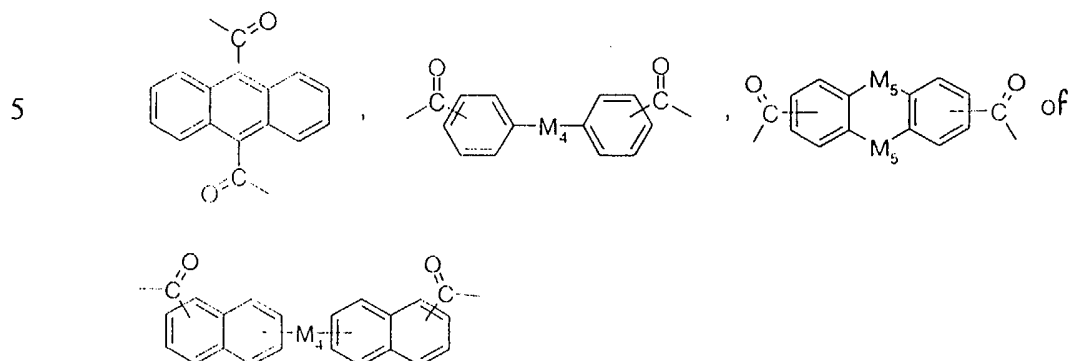
15 met dien verstande, dat

(xvi) als Ar₂ 1-naftyl, 2-naftyl of 1-hydroxy-2-naftyl is, R₂ geen methyl, ethyl, n-propyl, butyl, fenyl of CN is;

(xvii) als Ar₂ 2-hydroxy-1-naftyl, 2-acetoxy-1-naftyl, 3-fenantryl, 9-fenantryl of 9-antryl is, R₂ geen methyl is; en

20 (xviii) als Ar₂ 6-methoxy-2-naftyl is, R₁ geen (CH₃)₃CCO of 4-chloorbenzoyl is; x 2 of 3 is;25 M₁, als x 2 is,

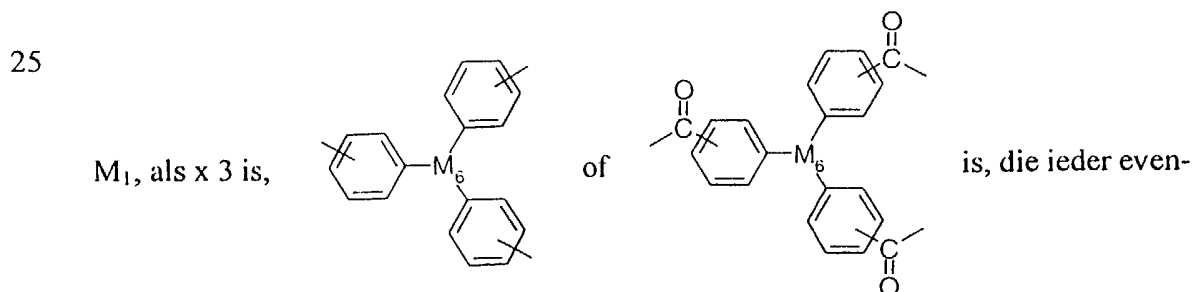
30



is, die ieder eventueel 1 tot 8 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

met dien verstande, dat

20 (xix) M₁ geen 1,3-fenyleen, 1,4-fenyleen, 1-acetoxy-2-methoxy-4,6-fenyleen of 1-methoxy-2-hydroxy-3,5-fenyleen is;

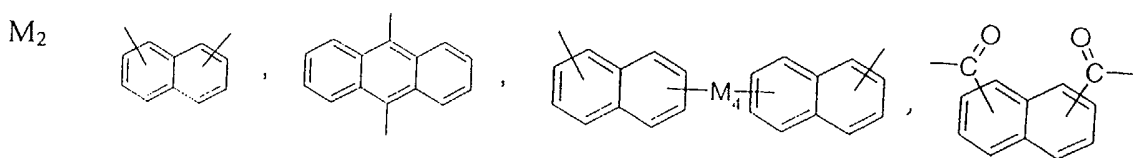


30

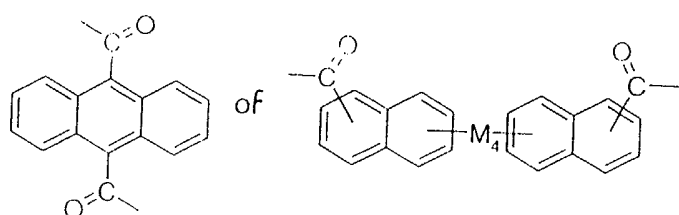
tueel 1 tot 12 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆;

of die ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

5



10



is, die ieder eventueel 1 tot 8

15

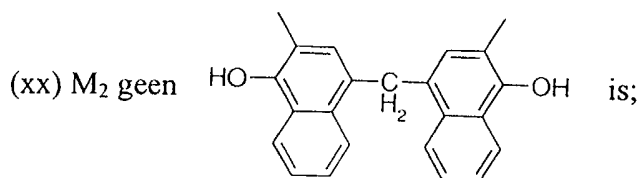
keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat onge-substitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of

20

meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

met dien verstande, dat

25

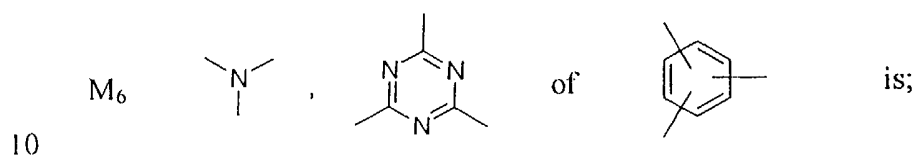


30

M₃ C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen, fenyleen, -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is;

n 1-20 is;

- M₄ een directe binding, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen, fenyleen, naftyleen, C₂-C₁₂ alkyleendioxy, C₂-C₁₂ alkyleendisulfanyl, -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is; of M₄ C₄-C₁₂ alkyleen of C₄-C₁₂ alkyleendioxy is, die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;
- M₅ een directe binding, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃- of -(CO)- is;

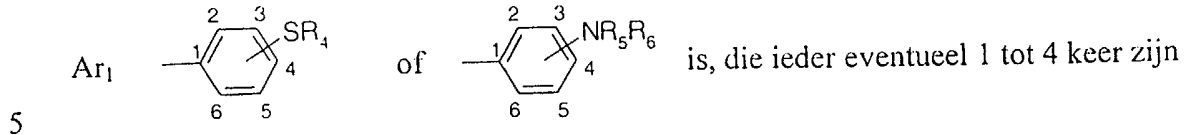


- M₇ -O-, -S-, -SS- of -NR₃- is; of M₇ -O(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)NR₃- of C₂-C₁₂ alkyleendioxy- is, die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;
- 15 R₃ waterstof of C₁-C₂₀ alkyl is; of R₃ C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₃ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₁-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃ benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;
- 20 r 0, 1, 2 of 3 is;
- 25 R₃' C₁-C₂₀ alkyl is; C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃' C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₃' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃' benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃' fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, -OH, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;
- 30

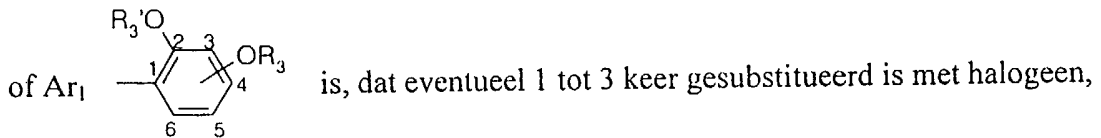
- R_4 waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl; C_2 - C_8 alkyl dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C_1 - C_4 alkyl), -O(CO)- C_1 - C_4 alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C_1 - C_4 alkyl) is; of R_4 C_2 - C_{12} alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- of -S-; of R_4 -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)- C_1 - C_8 alkyl, C_2 - C_8 alkanoyl, benzoyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_6 alkenoyl is; of R_4 fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenyl- C_1 - C_3 alkyloxy, fenoxo, C_1 - C_{12} alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C_1 - C_{12} alkyl)₂, difenylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ of (CO)N(R₇)₂;
- 10 R_5 en R_6 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_4 hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} alkoxyalkyl, C_3 - C_5 alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, C_2 - C_8 alkanoyl, C_3 - C_{12} alkenoyl, benzoyl zijn; of R_5 en R_6 fenyl of naftyl zijn, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy of -(CO)R₇; of R_5 en R_6 samen C_2 - C_6 alkyleen zijn dat eventueel is onderbroken door -O- of -NR₃- en/of eventueel is
- 15 gesubstitueerd met hydroxyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_4 alkanoyloxy of benzoyloxy; en R_7 waterstof, C_1 - C_{20} alkyl is; C_2 - C_8 alkyl is dat gesubstitueerd is met halogeen, fenyl, -OH, -SH, -CN, C_3 - C_6 alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C_1 - C_4 alkyl), -O(CO)- C_1 - C_4 alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C_1 - C_4 alkyl); of R_7 C_2 - C_{12} alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R_7 -(CH₂CH₂O)_{n+1}H,
- 20 -(CH₂CH₂O)_n(CO)- C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl is; of fenyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, -OH, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, fenoxo, C_1 - C_{12} alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C_1 - C_{12} alkyl)₂ of difenylamino;
- R_8 C_1 - C_{12} alkyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, fenyl, CN, -OH, -SH, C_1 - C_4 alkoxy, -(CO)OH of -(CO)O(C_1 - C_4 alkyl); of R_8 C_3 - C_6 alkenyl is; of
- 25 fenyl is dat eventueel gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, halogeen, CN, OR₃, SR₄ of NR₅R₆.

2. Verbindingen met de formule I en II volgens conclusie 1, waarbij

- R_1 C_2 - C_6 alkoxy-carbonyl of benzyloxy-carbonyl is; C_1 - C_{12} alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen of fenyl; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl
- 30 is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;



gesubstitueerd met halogeen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

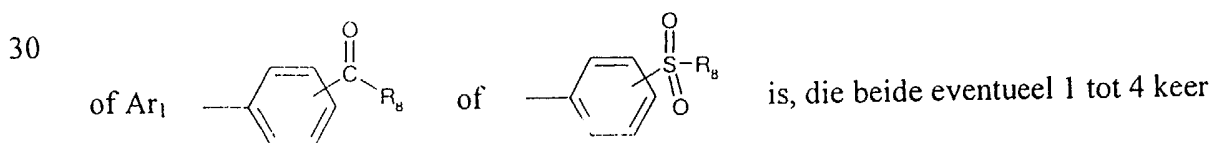


15

$\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, OR_3 , waarbij de substituenten OR_3 en/of OR_3' eventueel een 6 leden tellende ring vormen via de resten R_3 en/of R_3' met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

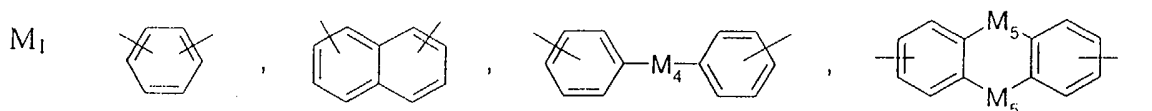
of Ar_1 naftyl is, dat ongesubstitueerd is of 1 tot 7 keer gesubstitueerd is met halogeen, 20 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de naftylring;

of Ar_1 bifenylyl is, dat eventueel 1 tot 9 keer gesubstitueerd is met halogeen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 25 alkyl, $-(\text{CO})\text{R}_8$, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

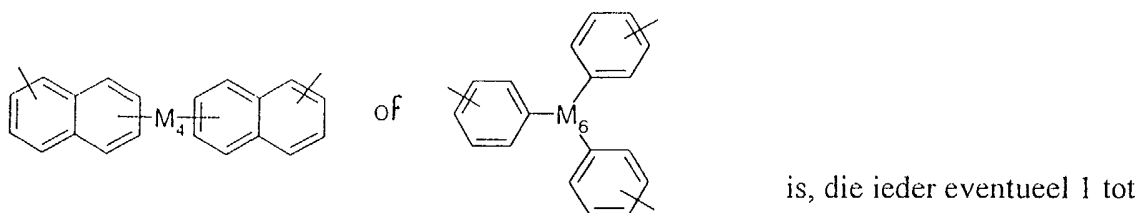


zijn gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling of met R₈;

5



10



15

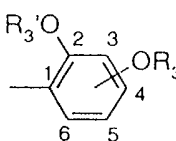
8 keer zijn gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, fenyl, OR₃, SR₄ of NR₅R₆.

3. Verbindingen met de formule I of II volgens conclusie 1, waarbij

20 R₁ C₁-C₁₂ alkanoyl, benzoyl of C₂-C₆ alkoxy-carbonyl is;

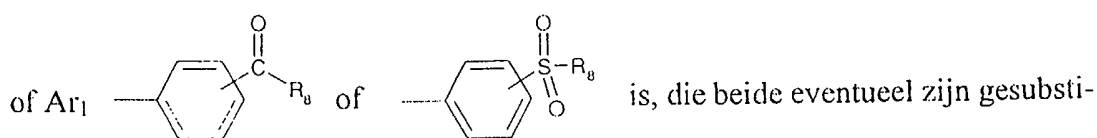
Ar₁ R₄S-fenyl of NR₂R₆-fenyl is, die ieder eventueel gesubstitueerd zijn met C₁-C₈

25

alkyl, OR₃ of SR₄; of Ar₁  is, dat eventueel is gesubstitueerd met

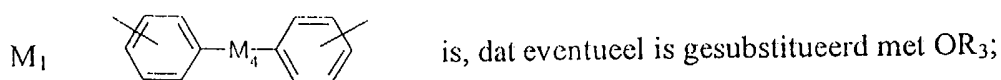
30

OR₃; of Ar₁ 1-naftyl of 2-naftyl is, die ieder eventueel zijn gesubstitueerd met OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of Ar₁ 3,4,5-trimethoxyfenyl of fenoxyfenyl is; of Ar₁ biphenyl is, dat eventueel is gesubstitueerd met C₁-C₁₂ alkyl, OR₃ en/of NR₅R₆, waarbij de substituenten C₁-C₁₂ alkyl, OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten C₁-C₁₂ alkyl, R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;



5

tueerd met OR₃ of SR₄, waarbij de substituenten OR₃ of SR₄ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃ en/of R₄ met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring of met de substituent R₈;
 10 of Ar₁ thienyl of 1-methyl-2-pyrrolyl is; vooropgesteld dat R₁ acetyl is;
 x 2 is;



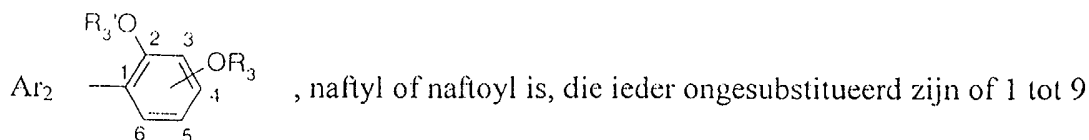
15

M₄ een directe binding, -O-, -S-, -SS- of C₂-C₁₂ alkyleendioxy is;
 R₃ C₁-C₈ alkyl, fenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl is;
 R₃' C₁-C₈ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl is;
 20 R₄ C₁-C₂₀ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, benzoyl is; of fenyl of naftyl is, die beide ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyloxy, -(CO)R₇ of -(CO)OR₇;
 R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, fenyl-C₁-C₃ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl of fenyl zijn;
 25 R₇ C₁-C₂₀ alkyl of fenyl is;
 R₈ fenyl is dat eventueel gesubstitueerd is met OR₃.

4. Verbindingen met de formule III, IV of V volgens conclusie 1, waarbij
 R₁ C₂-C₆ alkoxy-carbonyl of benzyloxy-carbonyl is; C₁-C₁₂ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen of fenyl; of R₁ C₄-C₆ alkenoyl
 30 is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R₁ benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl of halogeen;

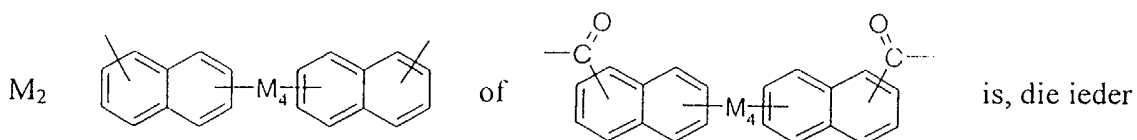
R_2 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1-C_6 alkyl, fenyl, halogeen, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_1-C_{20} alkyl is, dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer halogeen, OH, OR_3 ; fenyl of fenyl dat gesubstitueerd is met OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ;

5



10 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C_1-C_{12} alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 , waarbij de substituenten OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R_3 , R_4 , R_5 en/of R_6 met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de naftylring;

15



eventueel 1 tot 8 keer zijn gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_{12} alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; en

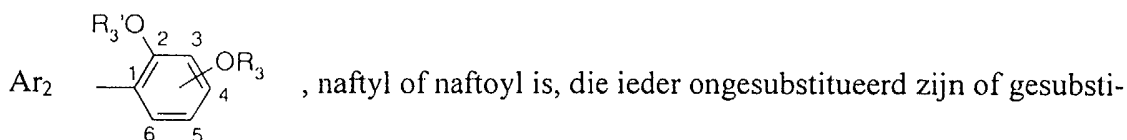
20

M₃ C_1-C_{12} alkyleen of fenyleen is.

5. Verbindingen met de formule III volgens conclusie 1, waarbij

R_1 C_1-C_6 alkanoyl of benzoyl is;

25 R_2 C_1-C_{20} alkyl of C_2-C_{20} alkyl is;



30

tueerd zijn met OR_3 of SR_4 ;

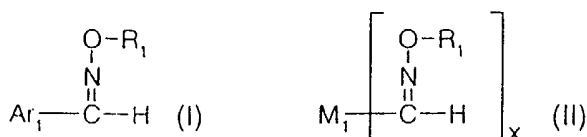
R_3 en R_3' C_1-C_{20} alkyl zijn; en

R_4 fenyl is.

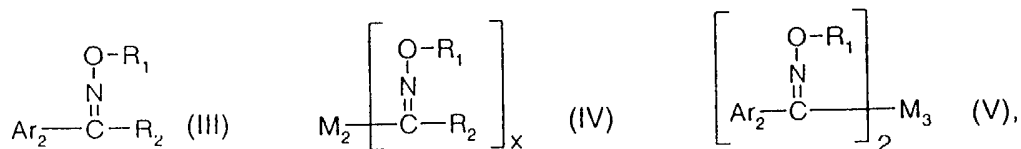
6. Fotopolymeriseerbare samenstelling, omvattende

- (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en
 (b) als fotoinitiator, ten minste een verbinding met de formule I, II, III, IV en/of V

5



10

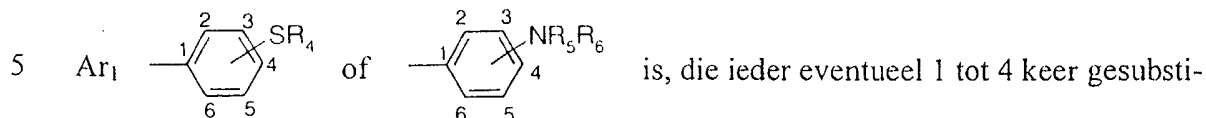


15

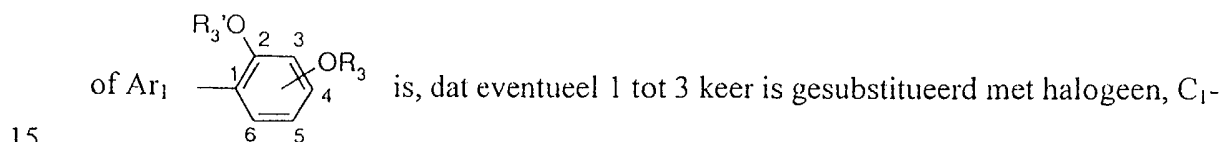
waarbij

- R_1 C_4 - C_9 cycloalkanoyl is, of C_1 - C_{12} alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer halogeen, fenyl of CN; of R_1 C_4 - C_6 alkenoyl is, vooropgesteld dat de dubbele binding niet geconjugeerd is met de carbonylgroep; of R_1 benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, halogeen, CN, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_1 C_2 - C_6 alkoxycarbonyl, benzyloxycarbonyl; of fenoxycarbonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl of halogeen;
- R_2 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, halogeen, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_1 - C_{20} alkyl is of C_2 - C_{20} alkyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer halogeen, OH, OR_3 , fenyl, of fenyl dat is gesubstitueerd met OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_3 - C_8 cycloalkyl, C_2 - C_{20} alkanoyl; of benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_3 , SR_4 of NR_5R_6 ; of R_2 C_2 - C_{12} alkoxycarbonyl is dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of R_2 fenoxycarbonyl is dat ongesub-

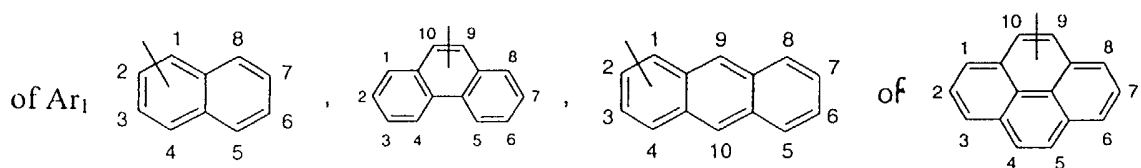
stitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₆ alkyl, halogeen, fenyl, OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of R₂ -CONR₅R₆, CN is;



tueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;



C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SOR₄ of SO₂R₄, waarbij de substituenten OR₃ en/of OR₃' eventueel een 6 leden tellende ring vormen via de resten R₃ en/of R₃' met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;



is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; of ieder gesubstitueerd zijn met fenyl of met fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; of ieder gesubstitueerd zijn met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de ge-

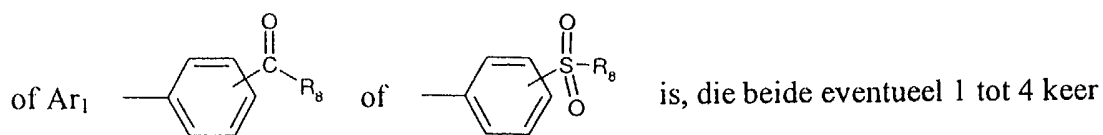
anelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

of Ar₁ benzoyl, naftaleencarbonyl, fenantreencarbonyl, antraceencarbonyl of pyreen-
carbonyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halo-
geen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl, fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer
5 OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl;
C₂-C₁₂ alkoxy carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of even-
tueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen, fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄,
SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6
10 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituen-
ten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de ge-
anelleerde aromatische ring;

met dien verstande, dat als Ar₁ 4-benzoyloxybenzoyl is, R₁ geen benzoyl is;

of Ar₁ bifenylyl is, dat eventueel 1 tot 9 keer is gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂
15 alkyl, C₄-C₉ cycloalkanoyl, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ en/of NR₅R₆,
waarbij de substituenten C₁-C₁₂ alkyl, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6
leden tellende ringen vormen via de resten C₁-C₁₂ alkyl, R₃, R₄, R₅, R₈ en/of R₆ met
verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling-
ring;

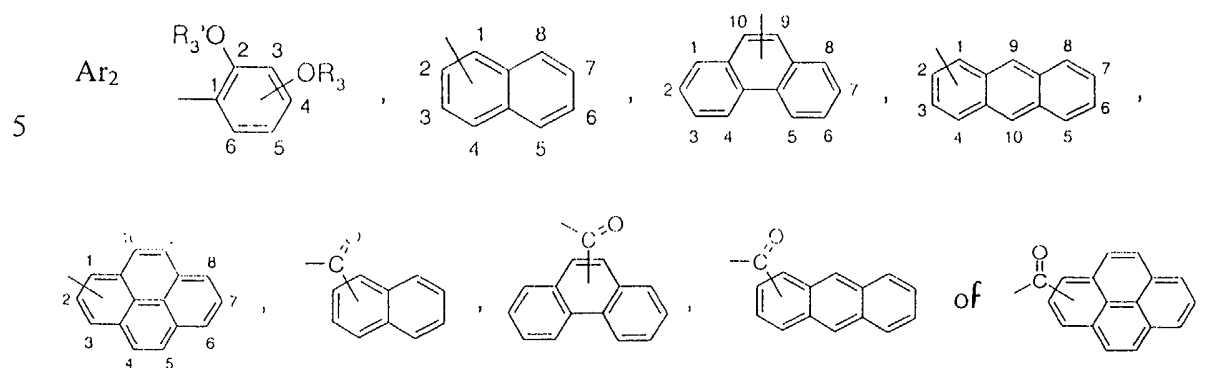
20



25

gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, benzyl, OR₃, SR₄ of
NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende
30 ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de fenyling-
ring of met een van de koolstofatomen van de fenyling of met de substituent R₈;

of Ar₁ 3,4,5-trimethoxyfenyl of fenoxifyfenyl is; of Ar₁ thienyl of 1-methyl-2-pyrrolyl is;
vooropgesteld dat R₁ acetyl is;



10

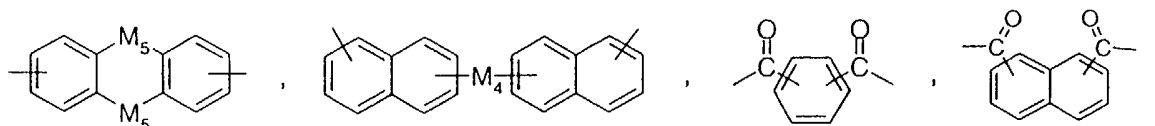
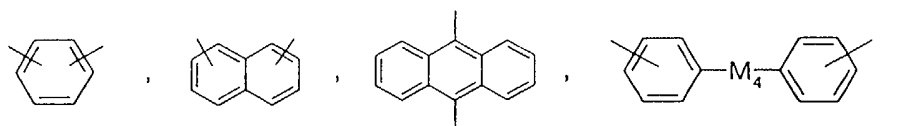
is, die ieder ongesubstitueerd zijn of 1 tot 9 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl; fenyl dat gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel onderbroken is door een of meer -O- en/of eventueel gesubstitueerd is met een of meer hydroxylgroepen; fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆, waarbij de substituenten OR₃, SR₄ of NR₅R₆ eventueel 5 of 6 leden tellende ringen vormen via de resten R₃, R₄, R₅ en/of R₆ met verdere substituenten aan de geanelleerde aromatische ring of met een van de koolstofatomen van de geanelleerde aromatische ring;

20

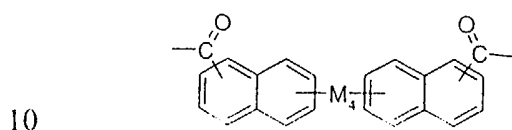
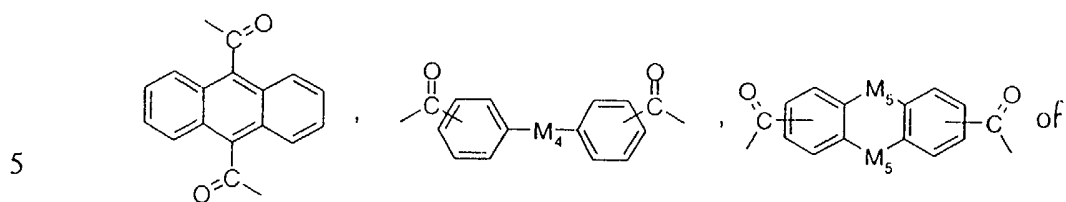
met dien verstande, dat als Ar₂ 1-naftyl of 2-naftyl is, R₂ geen methyl of fenyl;

x 2 of 3 is;

25 M₁, als x 2 is,



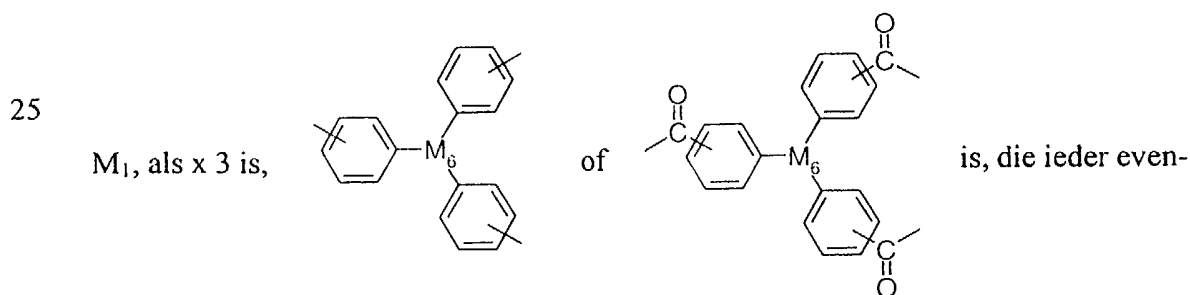
30



is, die ieder eventueel 1 tot 8 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

15 met dien verstande, dat M₁ geen 1,3-fenyleen, 1,4-fenyleen, 1-acetoxy-2-methoxy-4,6-fenyleen of 1-methoxy-2-hydroxy-3,5-fenyleen is;

20

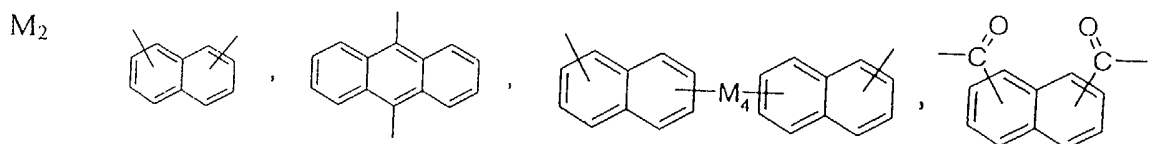


30

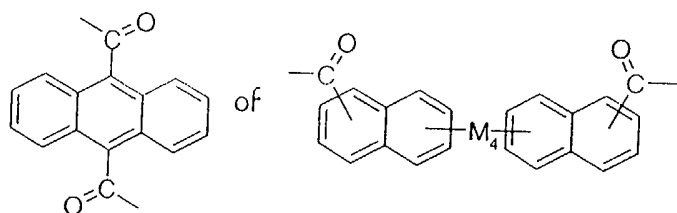
tueel 1 tot 12 keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of die ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-

carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

5



10



is, die ieder eventueel 1 tot 8

15

keer gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₈ cycloalkyl; fenyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer OR₃, SR₄ of NR₅R₆; of ieder gesubstitueerd zijn met benzyl, benzoyl, C₂-C₁₂ alkanoyl; C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl dat eventueel is onderbroken door een of meer -O- en/of eventueel is gesubstitueerd met een of

meer hydroxylgroepen; of ieder zijn gesubstitueerd met fenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ of NR₅R₆;

20

M₃ C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen, fenyleen, -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is;

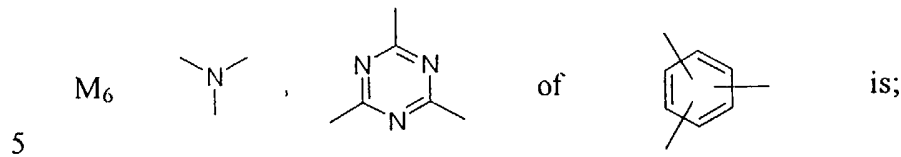
n 1-20 is;

25

M₄ een directe binding, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂ alkyleen, cyclohexyleen, fenyleen, naftyleen, C₂-C₁₂ alkyleendioxy, C₂-C₁₂ alkyleendisulfanyl, -(CO)O-(C₂-C₁₂ alkyleen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- of -(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)- is; of M₄ C₄-C₁₂ alkyleen of C₄-C₁₂ alkyleendioxy is, die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;

30

M₅ een directe binding, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃- of -(CO)- is;



- M₇ -O-, -S-, -SS- of -NR₃- is; of M₇ -O(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂ alkyleen)-(CO)NR₃- of C₂-C₁₂ alkyleendioxy- is, die ieder eventueel onderbroken zijn door 1 tot 5 -O-, -S- en/of -NR₃-;
- 10 R₃ waterstof of C₁-C₂₀ alkyl is; of R₃ C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₃ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₁-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃ benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;
- 15 r 0, 1, 2 of 3 is;
- 20 R₃' C₁-C₂₀ alkyl is; C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₃' C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₃' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of R₃' benzoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, -OH of C₁-C₄ alkoxy; of R₃' fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, -OH, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₃ fenyl-C₁-C₃ alkyl of Si(C₁-C₆ alkyl)_r(fenyl)_{3-r} is;
- 25
- 30 R₄ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl; C₂-C₈ alkyl dat gesubstitueerd is met -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl) is; of R₄ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- of -S-; of R₄ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, ben-

- zoyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₆ alkenoyl is; of R₄ fenyl of naftyl is, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenyl-C₁-C₃ alkyloxy, fenoxy, C₁-C₁₂ alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂ alkyl)₂, difenylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ of (CO)N(R₇)₂;
- 5 R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₂₀ alkyl, C₂-C₄ hydroxyalkyl, C₂-C₁₀ alkoxyalkyl, C₃-C₅ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, C₂-C₈ alkanoyl, C₃-C₁₂ alkenoyl, benzoyl zijn; of R₅ en R₆ fenyl of naftyl zijn, die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy of -(CO)R₇; of R₅ en R₆ samen C₂-C₆ alkyleen zijn dat eventueel is onderbroken door -O- of -NR₃- en/of eventueel is
- 10 gesubstitueerd met hydroxyl, C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₄ alkanoyloxy of benzoyloxy; en R₇ waterstof, C₁-C₂₀ alkyl is; C₂-C₈ alkyl is dat gesubstitueerd is met halogeen, fenyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆ alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ alkyl), -O(CO)-C₁-C₄ alkyl, -O(CO)-fenyl, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₇ C₂-C₁₂ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O-; of R₇ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H,
- 15 -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₃-C₈ cycloalkyl is; of fenyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, -OH, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, fenoxy, C₁-C₁₂ alkylsulfanyl, fenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂ alkyl)₂ of difenylamino; R₈ C₁-C₁₂ alkyl is dat eventueel is gesubstitueerd met een of meer halogeen, fenyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄ alkoxy, -(CO)OH of -(CO)O(C₁-C₄ alkyl); of R₈ C₃-C₆ alkenyl is; of
- 20 fenyl is dat eventueel gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₆ alkyl, halogeen, CN, OR₃, SR₄ of NR₅R₆.

7. Fotopolymeriseerbare samenstelling volgens conclusie 6, de naast de fotoinitiator (b) ten minste een verdere fotoinitiator (c) en/of andere toevoegsels (d) omvat.

25

8. Fotopolymeriseerbare samenstelling volgens een der conclusies 6-7, die 0,05 tot 25 gew.% van de fotoinitiator (b), of de fotoinitiatoren (b) en (c), gebaseerd op de samenstelling, omvat.

30

9. Fotopolymeriseerbare samenstelling volgens conclusie 7 of 8, die als verder toevoegsel (d) een fotosensibiliseermiddel omvat, in het bijzonder een verbinding die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit benzofenon en de derivaten daarvan, thio-

xanthon en de derivaten daarvan, antrachinon en de derivaten daarvan of cumarine en de derivaten daarvan.

10 5 10. Fotopolymeriseerbare samenstelling volgens een der conclusies 6-9, die bovendien een bindmiddel-polymeer (e), in het bijzonder een copolymeer van methacrylaat en methacrylzuur, omvat.

10 11. Werkwijze voor de fotopolymerisatie van verbindingen die ethenisch onverzadigde dubbele bindingen bevatten, die het bestralen van een samenstelling volgens een der conclusies 6-10 met elektromagnetische straling in het traject van 150 tot 600 nm of met elektronenstralen of met rontgenstralen omvat.

15 12. Toepassing van een samenstelling volgens een der conclusies 6-10 voor het produceren van gepigmenteerde en niet-gepigmenteerde verfsoorten en vernissen, poederlakken, drukinktsoorten, drukplaten, hechtmiddelen, dentale samenstellingen, fotoresists voor elektronica zoals galvaniseerresists, etsresists, zowel vloeibare als droge films, soldeerresists, zoals resists voor het vervaardigen van kleurfilters voor een verscheidenheid van display-toepassingen of voor het genereren van structuren bij het productieproces van plasma-displaypanelen, elektroluminescentie-displays en LCD, als
20 samenstelling voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, micromechanische onderdelen, golfgeleiders, optische schakelaars, galvaniseermaskers, etsmaskers, kleurvaste systemen, bekledingen van glasvezelkabels, zeefdrukstencils, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolitografie en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische opnamen, micro-elektronische schakelingen,
25 ontkleuringsmaterialen, ontkleuringsmiddelen voor beeldregistratiematerialen, voor beeldregistratiematerialen waarbij microcapsules worden gebruikt.

30 13. Werkwijze volgens conclusie 11 voor het produceren van gepigmenteerde en niet-gepigmenteerde verfsoorten en vernissen, poederlakken, drukinktsoorten, drukplaten, hechtmiddelen, dentale samenstellingen, fotoresists voor elektronica zoals galvaniseerresists, etsresists, zowel vloeibare als droge films, soldeerresists, zoals resists voor het vervaardigen van kleurfilters voor een verscheidenheid van display-toepas-

singen of voor het genereren van structuren bij het productieproces van plasma-displaypanelen, elektroluminescentie-displays en LCD, composietsamenstellingen, resists, waaronder fotoresists, kleurfiltermaterialen, samenstellingen voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, micromechanische onderdelen, golfgeleiders, optische schakelaars, galvaniseermaskers, etsmaskers, kleurvaste systemen, bekledingen van glasvezelkabels, zeefdrukstencils, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van microlitografie, galvaniseren, stereolitografie, voor het produceren van beeldregistratiematerialen, in het bijzonder voor holografische opnamen, micro-elektronische schakelingen, ontkleuringsmiddelen voor beeldregistratiematerialen waarbij microcapsules worden gebruikt.

14. Bekleed substraat, dat op ten minste een oppervlak is bekleed met een samenstelling volgens conclusie 6.

15

15. Werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, waarbij een bekleed substraat volgens conclusie 14 wordt onderworpen aan beeldgewijze belichting en vervolgens de onbelichte gedeelten worden verwijderd met een ontwikkelaar.

16. Kleurfilter, vervaardigd door het verschaffen van rode, groene en blauwe beeldelementen en een zwarte matrix, die alle een voor licht gevoelige hars en een pigment op een transparant substraat omvatten, en het verschaffen van een transparante elektrode, ofwel op het oppervlak van het substraat ofwel op het oppervlak van de kleurfilterlaag, waarbij de voor licht gevoelige hars een polyfunctioneel acrylaatmonomeer, een organisch polymeer-bindmiddel en een fotopolymerisatie-initiator met de formule I, II, III, IV of V volgens conclusie 1 omvat.



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octroolaanvraag Nr.:
NO 134858
NL 1016815

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HONG, SUNG IL: "Photopolymerization initiated by oxime derivatives" retrieved from STN Database accession no. 78:30300 XP002137500 * samenvatting * & SUMYU KONGHAK HOEJI (1972), 9(2), 97-110,	1-15	C07C251/54 C07C251/40 C07C251/52 C07C323/47 C07D333/22
X	DE 34 42 018 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 30 Mei 1985 (1985-05-30) * bladzijde 8 - bladzijde 27 *	1,2	
X,D	US 3 558 309 A (LARIDON URBAIN LEOPOLD ET AL) 26 Januari 1971 (1971-01-26) * kolom 2 - kolom 4 *	1-15	
X,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 198741 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1987-288481 XP002137561 & JP 62 201859 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 5 September 1987 (1987-09-05) * samenvatting *	1-15	Onderzochte gebieden van de techniek C07C C07D
X,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 198804 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1988-025703 XP002137562 & JP 62 286961 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 12 December 1987 (1987-12-12) * samenvatting *	1-15	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 11 Februari 2002	Vooronderzoeker (EOB) Bader, K
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document	

EOB FORM 02.83 (P0414)



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octrooiaanvraag Nr.:
NO 134858
NL 1016815

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 198738 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1987-266739 XP002137563 & JP 62 184056 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 12 Augustus 1987 (1987-08-12) * samenvatting *	1-15	
X,D	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 198802 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1988-010468 XP002137564 & JP 62 273259 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 27 November 1987 (1987-11-27) * samenvatting *	1-15	
X	--- GB 1 537 921 A (WARD BLENKINSOP & CO LTD) 10 Januari 1979 (1979-01-10) * voorbeelden 1-9 *	1-15	
X	--- KROW, GRANT R. ET AL: "Heterodienophiles. VI. Structure of protonated aldimines" J. ORG. CHEM. , deel 39, nr. 16, 1974, bladzijden 2449-2451, XP001053238 * bladzijde 2449 *	1	
X	--- STEINBORN, DIRK ET AL: "Syntheses and molecular structures of 2-(1- methyliminoethyl)phenolato-zinc complexes" Z. ANORG. ALLG. CHEM. , deel 622, nr. 11, 1996, bladzijden 1941-1945, XP001059838 * bladzijde 1941; figuur 1 *	1-3	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			Onderzochte gebieden van de techniek
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	
'S-GRAVENHAGE		11 Februari 2002	
		Vooronderzoeker (EOB)	
		Bader, K	
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document			

1

EOB FORM 02.83 (P0414)



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134858
NL 1016815

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	ARBUZOV, B. A. ET AL: "Reaction of acylisocyanates with aldehydes" IZV. AKAD. NAUK SSSR, SER. KHIM. (1979), (2), 443-5, nr. 2, 1979, bladzijden 443-445, XP001059723 * bladzijde 443 *	1-3	Onderzochte gebieden van de techniek
X	BREUER, STEPHEN W. ET AL: "N-Benzoylbenzaldimines and N- alpha.-alkoxybenzylbenzamides" TETRAHEDRON, deel 23, nr. 6, 1967, bladzijden 2869-2877, XP001053237 * bladzijde 2870; tabel 1 *	1-3	
X	BJOERGO, JOHANNES ET AL: "E-Z-isomerism in aldimines" J. CHEM. SOC., PERKIN TRANS. 2, nr. 9, 1974, bladzijden 1081-1084, XP001053236 * bladzijde 1081; tabel 1 *	1-3	
X	PADWA, ALBERT ET AL: "Photochemical reduction in the N-acylketimine system" J. ORG. CHEM., deel 40, nr. 13, 1975, bladzijden 1896-1902, XP001053235 * bladzijde 1900 - bladzijde 1901 *	1	
X	PADWA, ALBERT ET AL: "Aza Cope rearrangements in the cyclopropenyl- and allyl-substituted DELTA.2-oxazolinone systems" J. ORG. CHEM., deel 48, nr. 5, 1983, bladzijden 695-703, XP001053234 * bladzijde 698 *	4,5	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 11 Februari 2002	Vooronderzoeker (EOB) Bader, K
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur	
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorraags- en indieningsdatum		& : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	

EOB FORM 02.83 (P0414)



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134858

NL 1016815

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	LARSEN, ROBERT D. ET AL: "A modified Bischler-Napieralski procedure for the synthesis of 3-aryl-3,4-dihydroisoquinolines" J. ORG. CHEM., deel 56, nr. 21, 1991, bladzijden 6034-6038, XP001053233 * bladzijde 6034 *	4,5	
X	KAISER, A. ET AL: "1,3-diphenylpropane-1,3-diamines. Part VIII. Reactions of lithiated oximes and oxime ethers with C:N-electrophiles" MONATSH. CHEM., deel 127, nr. 4, 1996, bladzijden 397-415, XP001053232 * bladzijde 398 * * bladzijde 400 * * bladzijde 402 *	1-3	
X	HONG SUNG IL ET AL: "PHOTOPOLIMERIZATIONS INITIATED BY OXIME DERIVATIVES" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, deel 82, nr. 16, 1975, XP002027654 ISSN: 0009-2258 * het gehele document *	1-15	Onderzochte gebieden van de techniek
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 140 (C-1177), 8 Maart 1994 (1994-03-08) & JP 05 320117 A (TEIJIN LTD), 3 December 1993 (1993-12-03) * samenvatting *	1-3	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 11 Februari 2002	Vooronderzoeker (EOB) Bader, K
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding	
X : op zichzelf van bijzonder belang		E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum	
Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie		D : in de aanvraag genoemd	
A : achtergrond van de stand van de techniek		L : om andere redenen vermelde literatuur	
O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek		
P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		& : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	

1

EOB FORM 02.83 (P0414)



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134858
NL 1016815

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	FETYUKHIN, V. N. ET AL: "N,N'-Bis(1-chloroalkyl)carbodiimides. III. Reactions of N,N'-bis(1-chloroalkyl)carbodiimides with carboxylic acids" ZH. ORG. KHIM., deel 19, nr. 6, 1983, bladzijden 1232-1237, XP002189912 * tabel 2 *	4,5	
P,X	GB 2 339 571 A (CIBA SC HOLDING AG) 2 Februari 2000 (2000-02-02) * bladzijde 53; voorbeeld 12 * * bladzijde 54; voorbeelden 18,19 * * bladzijde 55; voorbeeld 20 * * bladzijde 62; voorbeeld 33 *	1-15	
			Onderzochte gebieden van de techniek
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 11 Februari 2002	Vooronderzoeker (EOB) Bader, K
<p>CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR</p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur</p> <p>& : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document</p>			

1

EOB FORM 02.83 (P0414)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134858
NL 1016815

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

11-02-2002

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie		Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE 3442018	A	30-05-1985	JP	60108837 A	14-06-1985
			DE	3442018 A1	30-05-1985
			US	4670373 A	02-06-1987
US 3558309	A	26-01-1971	BE	719039 A	05-02-1969
			DE	1795089 A1	20-01-1972
			FR	1576141 A	25-07-1969
			GB	1180846 A	11-02-1970
			NL	6811281 A ,B	27-01-1969
JP 62201859	A	05-09-1987	JP	2029531 C	19-03-1996
			JP	7055925 B	14-06-1995
JP 62286961	A	12-12-1987	GEEN		
JP 62184056	A	12-08-1987	JP	1763288 C	28-05-1993
			JP	4055628 B	03-09-1992
JP 62273259	A	27-11-1987	JP	2505746 B2	12-06-1996
GB 1537921	A	10-01-1979	GEEN		
JP 05320117	A	03-12-1993	GEEN		
GB 2339571	A	02-02-2000	AU	3584499 A	13-01-2000
			BE	1012721 A5	06-02-2001
			BR	9903285 A	18-04-2000
			DE	19928742 A1	30-12-1999
			DK	90499 A	27-12-1999
			FI	991407 A	27-12-1999
			FR	2781794 A1	04-02-2000
			IT	MI991423 A1	27-12-2000
			JP	2000080068 A	21-03-2000
			NL	1012222 C2	09-02-2000
			NL	1012222 A1	04-01-2000
			SE	9902078 A	27-12-1999
			SG	77689 A1	16-01-2001