



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11 CH 694 731 A5

51 Int. Cl.⁷: C 07 C 251/66
C 07 C 251/68
C 07 C 317/32
C 07 C 323/47
C 07 C 327/30
C 07 D 207/32
C 07 D 209/86
C 07 D 333/20

21 Gesuchsnummer: 02410/00

22 Anmeldungsdatum: 11.12.2000

30 Priorität: 15.12.1999 EP DE 99811160.3
17.07.2000 EP DE 00810629.6

24 Patent erteilt: 30.06.2005

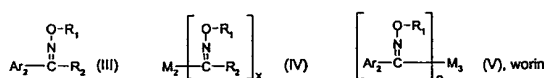
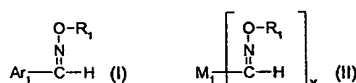
45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.2005

73 Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel (CH)

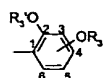
72 Erfinder:
Hisatoshi Kura, 5-3-15-205, Obayashi
Takarazuka, Hyogo 665 (JP)
Hidetaka Oka, 18-27, Suenari-cho
JP-Takarazuka, Hyogo 665 (JP)
Jean-Luc Birbaum, Bruderholzstrasse 17
4102 Binningen (CH)
Masaki Ohwa, 1-1-4, Kotoku-cho, Nada-ku
Kobe-shi, Hyogo 657-0025 (JP)
Junichi Tanabe, 28-32, Izumi-cho
Takarazuka-shi, Hyogo 665-0864 (JP)
Kazuhiko Kunimoto
4-9-3, Akutagawa-cho, Takatsuki-shi
Osaka 569-1123 (JP)

54 Oximester-Photostarter.

57 Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und/oder V



R₁ u.a. C₄-C₉Cycloalkanoyl, C₁-C₁₂Alkanoyl, C₄-C₆Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; R₂ beispielsweise Phenyl, C₁-C₂₀Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₂-C₂₀Alkanoyl oder Benzoyl darstellt; Ar₁, R₄S-Phenyl oder NR₅R₆-Phenyl darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls substituiert ist oder Ar₁ u.a.



darstellt, gegebenenfalls substituiert; oder Ar₁, Naphthyl oder Anthracyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder substituiert ist; oder Ar₁, Benzoyl, Naphthalincarbonyl, Phenanthrencarbonyl, Anthracencarbonyl oder Pyrencarbonyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder substituiert ist, oder Ar₁, 3,4,5-Trimethoxyphenyl, Phenoxy-

phenyl oder Biphenyl darstellt; Ar₂ u.a.

gegebenenfalls substituiert, oder Naphthyl oder Anthracyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder substituiert ist, x 2 oder 3 ist; M₁, wenn x 2 ist, beispielsweise Phenyl, Naphthalin, Anthracen darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls substituiert ist; M₁, wenn x 3 ist, einen dreiwertigen Rest darstellt; M₂ beispielsweise



darstellt; M₃ beispielsweise C₁-C₁₂Akylen, Cyclohexylen oder Phenyl darstellt und n 1-20 ist; R₃ beispielsweise Wasserstoff oder C₁-C₁₂Alkyl darstellt; R₃' u.a. C₁-C₁₂Alkyl; substituiertes oder durch -O- unterbrochenes C₂-C₆Alkyl darstellt; R₄ beispielsweise Wasserstoff oder C₁-C₁₂Alkyl darstellt und R₅ und R₆ unabhängig voneinander u.a. Wasserstoff, C₁-C₁₂Alkyl oder Phenyl darstellen, sind als Photostarter, insbesondere bei Resist-Anwendungen, geeignet.



Beschreibung

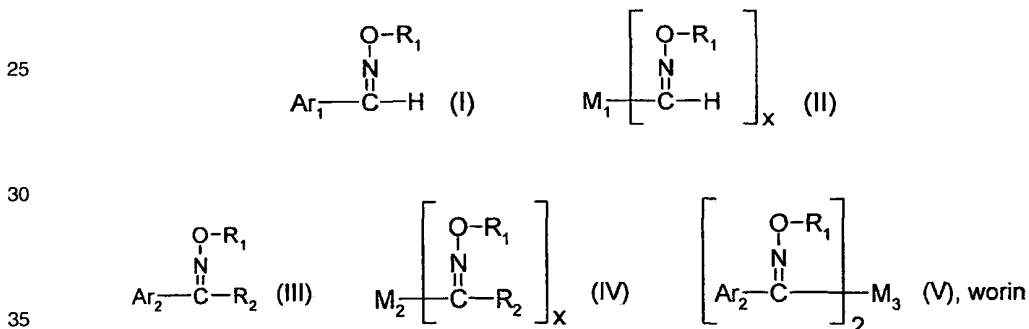
Die Erfindung betrifft neue Oximesterverbindungen und deren Verwendung als Photostarter in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

5 Aus US-Patent 3 558 309 ist bekannt, dass bestimmte Oximesterderivate Photostarter darstellen. In US 4 255 513 werden Oximesterverbindungen offenbart. US 4 202 697 offenbart Acryl-amino-substituierte Oximester. In JP 7-140 658 A, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4, Hanguk Somyu Konghakhoechi 1990, 27(9), 672-85, Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7 und European Polymer Journal, 1970, 933-943 werden einige Aldoximesterverbindungen beschrieben.

10 In US 4 590 145 und JP61-24 558-A werden verschiedene Benzophenon-Oximeester-Verbindungen offenbart. In Chemical Abstract Nr. 96:52526c, J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964), J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41(5) 573-8, (1994), JP 62-273 259-A (= Chemical Abstract 109:83463w), JP 62-286 961-A (= Derwent Nr. 88-025703/04), JP 62-201 859-A (= Derwent Nr. 87-288481/41), JP 62-184 056-A (= Derwent Nr. 87-266739/38), US 5 019 482 und J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997) werden einige p-Alkoxyphenyl-Oximeester-Verbindungen offenbart.

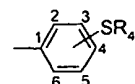
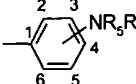
15 In der Photopolymerisationstechnologie gibt es noch einen Bedarf für sehr reaktive, leicht herzustellende und leicht zu handhabende Photostarter. Ausserdem müssen solche neuen Photostarter den hohen Erfordernissen der Industrie, bezüglich bestimmter Eigenschaften, wie beispielsweise thermische Stabilität und Lagerungsstabilität, genügen.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und/oder V



R_1 C_4 - C_9 Cycloalkanoyl oder C_1 - C_{12} Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl oder CN substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_4 - C_6 Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_1 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Halogen, CN, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_2 - C_6 Alkoxy-carbonyl, Benzyloxycarbonyl oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

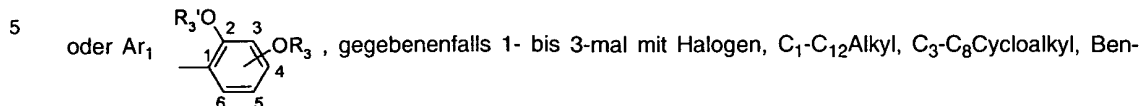
R_2 Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, Halogen, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_1 - C_{20} Alkyl oder C_2 - C_{20} Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR_3 , Phenyl oder Phenyl, das mit OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_2 - C_{20} Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_2 - C_{12} Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, darstellt; oder R_2 Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 -CONR₅R₆, darstellt;

55 Ar_1  oder  darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis 4-mal mit

Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Benzyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, worin die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden, mit der Massgabe, dass

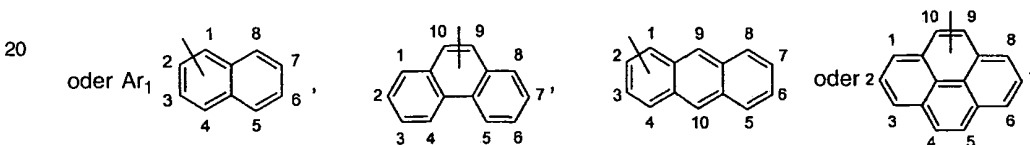
(ia) wenn SR_4 phenylthio darstellt, R_1 nicht 4-Cl-benzoyl ist;
 (i) wenn SR_4 2-SC(CH₃)₃ darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist;
 (ii) wenn SR_4 2-SCH₃ oder 4-SCH₃ darstellt, R_1 nicht 2-Jodbenzoyl oder 4-Methoxybenzoyl ist;
 65 (iii) NR_5R_6 nicht 4-N(CH₂)₃ oder 2-NHCO-Phenyl darstellt;

- (iv) wenn NR_5R_6 2-NH₂, 2-NHCOCH₃, 4-NHCOCH₃, 2-NHCOOCH₃ darstellt, R_1 nicht Acetyl ist;
 (v) wenn NR_5R_6 4-NHCO-Phenyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist; und
 (vi) wenn NR_5R_6 4-N(CH₂CH₃)₂ hydroxybenzoyl ist;



10 zyl, OR₃, SOR₄ oder SO₂R₄ substituiert, darstellt, wobei die Substituenten OR₃ und/oder OR₃' gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring über die Reste R₃ und/oder R₃' mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden; mit der Massgabe, dass

- (vii) wenn Ar_1 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,3-Dimethoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 2,3,4-Trimethoxyphenyl oder 2,4-Dihexoxyphenyl darstellt, R_1 nicht Acetyl, Benzoyl oder 4-CN-Benzoyl ist;
 15 (viii) wenn Ar_1 3,5-Dibrom-2,4-dimethoxyphenyl darstellt, R_1 nicht Chloracetyl ist; und
 (ix) wenn Ar_1 2,5-Dimethoxyphenyl, 2-Acetyloxy-3-methoxyphenyl, 2,4,5-Trimethoxyphenyl, 2,6-Diacetoxy-4-methylphenyl oder 2,6-Diacetoxy-4-acetoxymethylphenyl darstellt, R_1 nicht Acetyl ist;



25 darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl substituiert ist; oder jeder davon mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl substituiert ist; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden; mit der Massgabe, dass

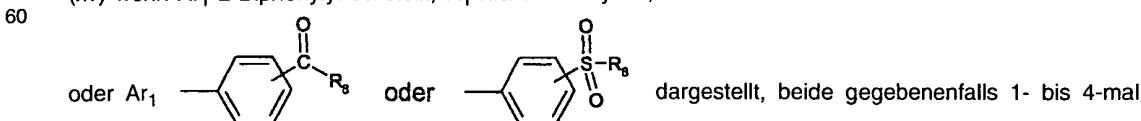
- 35 (x) Ar_1 nicht 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 4-Methoxy-1-naphthyl, 2-Hydroxy-1-naphthyl, 4-Hydroxy-1-naphthyl, 1,4-Diacetyloxy-2-naphthyl, 1,4,5,8-Tetramethoxy-2-naphthyl, 9-Phenanthryl, 9-Anthryl, 2-Benzoyloxy-1-naphthyl, 2-Hexadecyloxy-1-naphthyl darstellt; und

40 (xi) wenn Ar_1 10-(4-Chlorphenylthio)-9-anthryl darstellt, R_1 nicht Pivaloyl ist;
 oder Ar_1 Benzoyl, Naphthalincarbonyl, Phenanthrenecarbonyl, Anthracencarbonyl oder Pyrenecarbonyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl, das mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl substituiert ist; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ und NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden; mit der Massgabe, dass

- 50 (xii) wenn Ar_1 Benzoyl darstellt, R_1 weder Acetyl, Benzoyl noch 4-Methylbenzoyl ist;
 (xiii) wenn Ar_1 4-Benzoyloxybenzoyl oder 4-Chlormethylbenzoyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist;
 (xiv) wenn Ar_1 4-Methylbenzoyl, 4-Brombenzoyl oder 2,4-Dimethylbenzoyl darstellt, R_1 nicht Acetyl ist;
 oder Ar_1 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder Phenoxyphenyl darstellt;

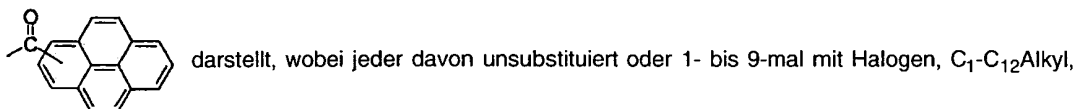
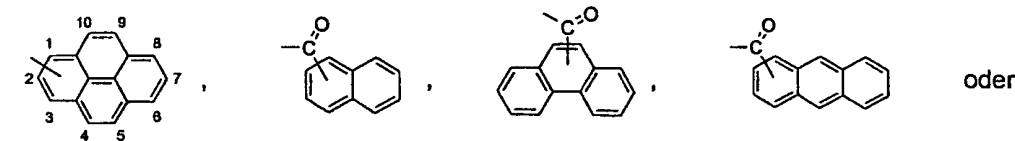
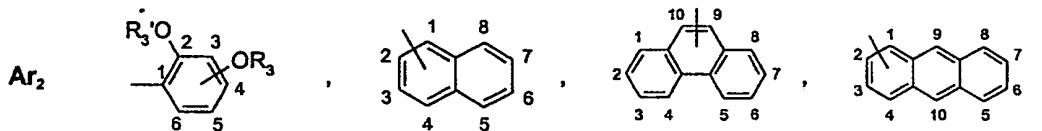
55 oder Ar_1 Biphenyl, gegebenenfalls 1- bis 9-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₄-C₉-Cycloalkanoyl, -(CO)OR₃, -(CO)NR₅R₆, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ und/oder NR₅R₆ substituiert, darstellt, wobei die Substituenten C₁-C₁₂Alkyl, -(CO)R₈, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste C₁-C₁₂Alkyl, R₃, R₄, R₅, R₈ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden; mit der Massgabe, dass

- 60 (xv) wenn Ar_1 2-Biphenyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist;



mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Benzyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit dem Substituenten R₈ bilden;

oder Ar₁ Thienyl oder 1-Methyl-2-pyrrolyl darstellt; mit der Massgabe, dass R₁ Acetyl darstellt;

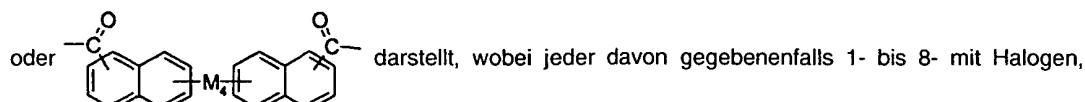
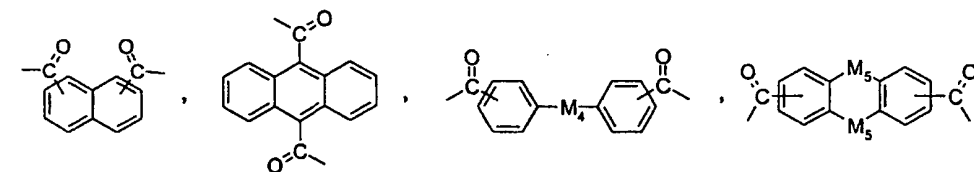
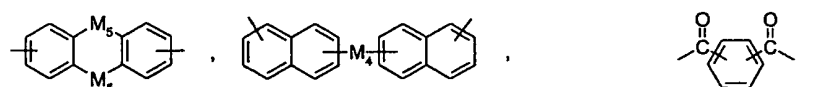
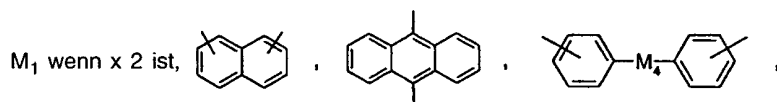


C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl; Phenyl, das mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden; mit der Massgabe, dass (xvi) wenn Ar₂ 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 1-Hydroxy-2-naphthyl darstellt, R₂ nicht Methyl, Ethyl, n-Propyl, Butyl, Phenyl oder CN ist;

(xvii) wenn Ar₂ 2-Hydroxy-1-naphthyl, 2-Acetoxy-1-naphthyl, 3-Phenanthryl, 9-Phenanthryl oder 9-Anthryl darstellt, R₂ nicht Methyl ist; und

(xviii) wenn Ar₂ 6-Methoxy-2-naphthyl darstellt, R₁ weder (CH₃)₃CCO noch 4-Chlorbenzoyl darstellt;

x 2 oder 3 ist;

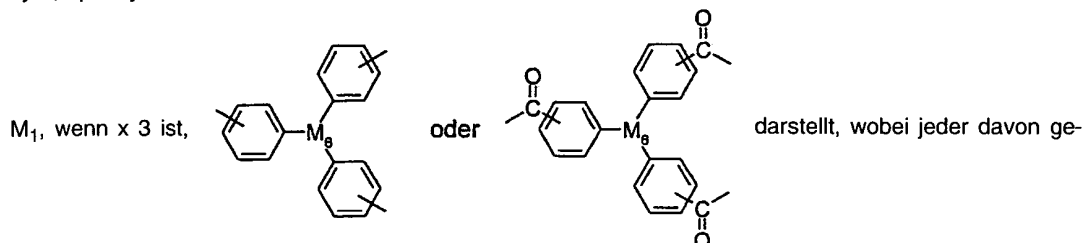


C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl;

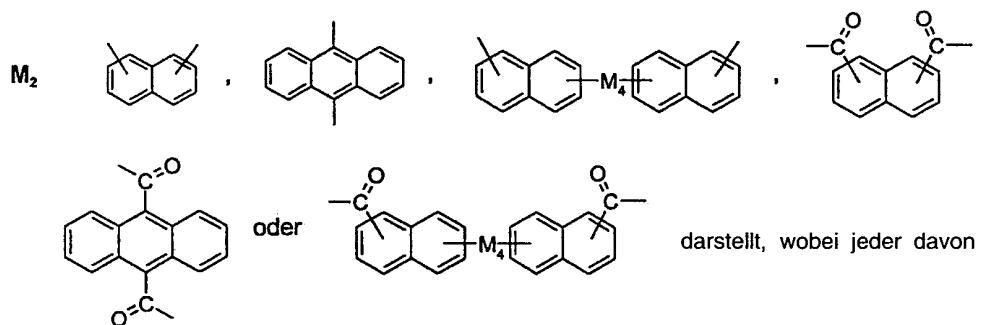
C_2-C_{12} Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist;

mit der Massgabe, dass

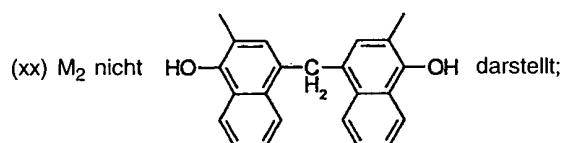
(xix) M_1 nicht 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1-Acetoxy-2-methoxy-4,6-phenylen oder 1-Methoxy-2-hydroxy-3,5-phenylen darstellt;



gebenenfalls 1- bis 12-mal mit Halogen, C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_8 Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2-C_{12} Alkanoyl; C_2-C_{12} Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist;



nenfalls 1- bis 8-mal mit Halogen, C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_8 Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2-C_{12} Alkanoyl; C_2-C_{12} Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist; mit der Massgabe, dass

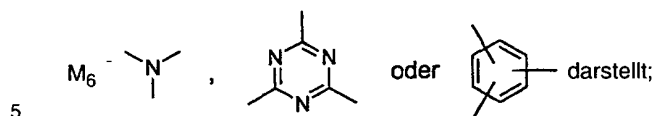


M_3 C_1-C_{12} Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, $-(CO)O-(C_2-C_{12}Alkylen)-O(CO)-$, $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ oder $-(CO)-(C_2-C_{12}Alkylen)-(CO)$ darstellt;

n 1-20 ist;

M_4 eine direkte Bindung, -O-, -S-, -SS-, $-NR_3-$, $-(CO)-$, C_1-C_{12} Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, C_2-C_{12} Alkylendioxy, C_2-C_{12} Alkylendisulfanyl, $-(CO)O-(C_2-C_{12}Alkylen)-O(CO)-$, $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ oder $-(CO)-(C_2-C_{12}Alkylen)-(CO)-$ darstellt; oder M_4 C_4-C_{12} Alkylen oder C_4-C_{12} Alkylendioxy darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder $-NR_3-$ unterbrochen ist;

M_5 eine direkte Bindung, $-CH_2-$, -O-, -S-, -SS-, $-NR_3-$ oder $-(CO)-$ darstellt;



M₇ -O-, -S-, -SS- oder -NR₃- darstellt; oder M₇ -O(CO)-(C₂-C₁₂-Alkyl)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂-Alkyl)-(CO)NR₃- oder C₂-C₁₂Alkylendioxy- darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₃- unterbrochen ist;

10 R₃ Wasserstoff oder C₁-C₂₀Alkyl darstellt; oder R₃ C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-CR₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₃ -C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt;

15 oder R₃ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₃-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder R₃ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, -OH oder C₁-C₄Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl-C₁-C₃Alkyl oder Si(C₁-C₆Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

20 r 0, 1, 2 oder 3 ist;

R₃' C₁-C₂₀Alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₃' C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R₃' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder R₃ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, -OH oder C₁-C₄Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl-C₁-C₃Alkyl oder Si(C₁-C₆Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

25 R₄ Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₄ C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R₄ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, Benzoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₁₂Alkenoyl darstellt; oder R₄ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, Phenyl-C₁-C₃alkyloxy, Phenoxy, C₁-C₁₂Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂Alkyl)₂, Diphenylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ oder (CO)N(R₇)₂ substituiert ist, darstellt;

30 R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl, C₂-C₄Hydroxyalkyl, C₂-C₁₀Alkoxyalkyl, C₃-C₅Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenoyl, Benzoyl darstellen; oder R₅ und R₆ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellen; oder R₅ und R₆ zusammen C₂-C₆Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch -O- oder -NR₃- und/oder gegebenenfalls substituiert mit Hydroxyl, C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkanoyloxy oder Benzoyloxy, darstellen; und

35 R₇ Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit Halogen, Phenyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₇ C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R₇ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₁₂Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂Alkyl)₂ oder Diphenylamino substituiert ist, darstellt;

40 R₈ C₁-C₁₂Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄Alkoxy, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl), darstellt; oder R₈ C₃-C₆Alkenyl; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, CN, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; eine unerwartet gute Leistung bei Photopolymerisationsreaktionen zeigen.

45 Substituierte Phenylreste sind ein- bis viermal, beispielsweise ein-, zwei- oder dreimal, insbesondere zweimal, substituiert. Die Substituenten am Phenylring sind vorzugsweise in Stellung 4 oder in 3,4-3,4,5-, 2,6-, 2,4- oder 2,4,6-Konfiguration am Phenylring.

50 Substituierte Arylreste Ar₁, Ar₂ sind 1- bis 9- bzw. 1- bis 7-mal substituiert. Es ist einleuchtend, dass ein definierter Arylrest nicht mehr Substituenten als freie Positionen am Arylring aufweisen kann. Die Reste sind 1- bis 9-mal, beispielsweise 1- bis 6-mal oder 1- bis 4-mal, insbesondere ein-, zwei- oder dreimal, substituiert.

55 C₁-C₂₀Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄Alkyl oder C₄-C₁₂- oder C₄-C₈Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradexyl, Pentadexyl, Hexadexyl, Octadexyl und Icosyl.

65

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 und C_1-C_4 Alkyl haben die gleichen, wie vorstehend für C_1-C_{20} Alkyl, bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen, angegebenen Bedeutungen.

C_2-C_{20} Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9-, 1-5-, 1-3- oder ein- oder zweimal durch -O- unterbrochen. Zwei O-Atome werden durch mindestens zwei Methylengruppen getrennt, nämlich Ethylen. Die Alkylgruppen sind linear oder verzweigt. Beispielsweise werden die nachstehenden Struktureinheiten vorkommen, $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, worin $y = 1-9$, $-(CH_2-CH_2O)_7-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$. C_2-C_4 Alkyl, das durch 1 oder 2 -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OCH_2CH_3$ oder $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$.

C_2-C_4 Hydroxyalkyl bedeutet C_2-C_4 Alkyl, das mit einem oder zwei O-Atom(en) substituiert ist. Der Alkylrest ist linear oder verzweigt. Beispiele sind 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl, 2,3-Dihydroxypropyl oder 2,4-Dihydroxybutyl.

C_3-C_8 Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl.

C_1-C_4 Alkoxy ist linear oder verzweigt, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy, tert-Butyloxy.

C_2-C_{10} Alkoxyalkyl ist C_2-C_{10} Alkyl, das durch ein O-Atom unterbrochen ist. $C_2-C_{10}AC_1-C_{20}$ Alkyl bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen, angegebenen Bedeutungen. Beispiele sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl.

C_2-C_{20} Alkanoyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_2-C_{18} , C_2-C_{14} , C_2-C_{12} , C_2-C_8 , C_2-C_6 oder C_2-C_4 Alkanoyl oder C_4-C_{12} oder C_4-C_8 Alkanoyl. Beispiele sind Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Isobutanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Dodecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, Icosanoyl, vorzugsweise Acetyl.

C_1-C_{12} Alkanoyl, C_2-C_{12} Alkanoyl, C_1-C_8 Alkanoyl, C_2-C_8 Alkanoyl und C_2-C_4 Alkanoyl haben die gleichen, wie vorstehend für C_2-C_{20} Alkanoyl bis zu der entsprechenden Anzahl von C-Atomen, angegebenen Bedeutungen.

C_4-C_9 Cycloalkanoyl ist beispielsweise Cyclopropanoyl, Cyclobutanoyl, Cyclopentanoyl, Cyclohexanoyl, Cyclooctanoyl.

C_2-C_4 Alkanoyloxy ist linear oder verzweigt, beispielsweise Acetyloxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Isobutanoyloxy, vorzugsweise Acetyloxy.

C_2-C_{12} Alkoxy-carbonyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, n-Butyloxy-carbonyl, Isobutyloxy-carbonyl, 1,1-Dimethylpropoxy-carbonyl, Pentyloxy-carbonyl, Hexyloxy-carbonyl, Heptyloxy-carbonyl, Octyloxy-carbonyl, Nonyloxy-carbonyl, Decyloxy-carbonyl oder Dodecyloxy-carbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, n-Butyloxy-carbonyl oder Isobutyloxy-carbonyl, vorzugsweise Methoxycarbonyl.

C_2-C_6 Alkoxy-carbonyl hat die gleichen Bedeutungen, die vorstehend für C_2-C_{12} Alkoxy-carbonyl, bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen, angegeben sind.

C_2-C_{12} Alkoxy-carbonyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, ist linear oder verzweigt. Zwei O-Atome werden durch mindestens zwei Methylengruppen getrennt, nämlich Ethylen.

Phenoxycarbonyl ist $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---}$ . Substituierte Phenoxycarbonylreste sind ein- bis viermal, bei-

spielsweise ein-, zwei- oder dreimal, insbesondere zwei- oder dreimal, substituiert. Die Substituenten am Phenylring sind vorzugsweise in Stellung 4 oder in 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- oder 2,4,6-Stellung am Phenylring, insbesondere in 4- oder 3,4-Stellung.

Phenyl- C_1-C_3 alkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

C_3-C_{12} Alkenylreste können einfach oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl, 7-Octenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl. C_3-C_5 Alkenylreste haben die gleichen wie vorstehend für C_3-C_{12} Alkenylreste bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen angegebenen Bedeutungen.

C_3-C_6 Alkenoxyreste können einfach oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyloxy, Methallyloxy, Butenyloxy, Pentenoxy, 1,3-Pentadienyloxy, 5-Hexenyloxy.

C_3-C_6 Alkenoylreste können einfach oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Propenoyl, 2-Methylpropenoyl, Butenoyl, Pentenoyl, 1,3-Pentadienoyl, 5-Hexenoyl.

Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Fluor und Chlor.

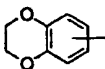
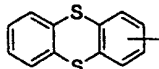
Phenoxyphenyl ist 2-Phenoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl oder 4-Phenoxyphenyl.

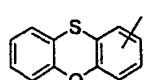
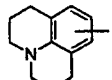
Biphenyl ist 2-Biphenyl, 3-Biphenyl oder 4-Biphenyl.

Thienyl ist 1-Thienyl oder 2-Thienyl.

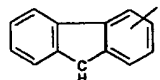
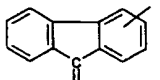
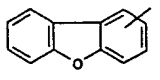
Wenn die Substituenten OR_3 , SR_4 und NR_5R_6 am Phenylring 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Res-

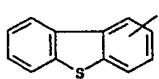
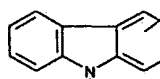
te R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden, werden zwei bis vier Ringe (einschliesslich des

5 Phenylrings) umfassende Strukturen erhalten. Beispiele sind  ,  ,

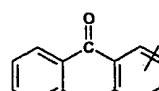
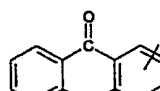
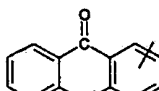
10  ,  .

Wenn die Substituenten C_1 - C_{12} Alkyl, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 an einer Biphenylgruppe über die Reste C_1 - C_{12} Alkyl, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und/oder R_8 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome am Phenylring 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, werden drei oder vier Ringe (einschliesslich die Biphenylgruppe) umfassende

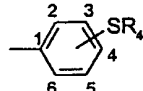
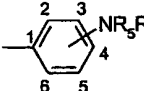
15 Strukturen erhalten. Beispiele sind  ,  ,  ,

20  ,  . Wenn die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 an einer

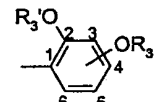
25 Gruppe $R_8(CO)$ -Phenyl über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder dem Substituenten R_8 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, werden zwei oder drei Ringe (einschliesslich der Phenylgruppe) umfassende Strukturen erhalten. Wenn R_8 Phenyl darstellt, sind Beispiele

30  ,  ,  .

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und II nach Anspruch 1, worin
 40 R_1 C_2 - C_6 Alkoxy-carbonyl oder Benzyloxycarbonyl; C_1 - C_{12} Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder Phenyl substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_4 - C_6 Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_1 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

45 Ar_1  SR_4 oder  NR_5R_6 darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis 4-mal

mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

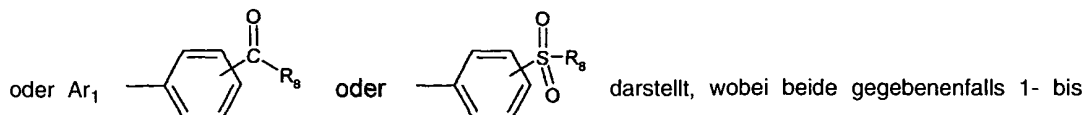
55 oder Ar_1  $R_3'O$ darstellt, gegebenenfalls 1- bis 3-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 substituiert,

wobei die Substituenten OR_3 und/oder OR_3' gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring über die Reste R_3 und/oder R_3' mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

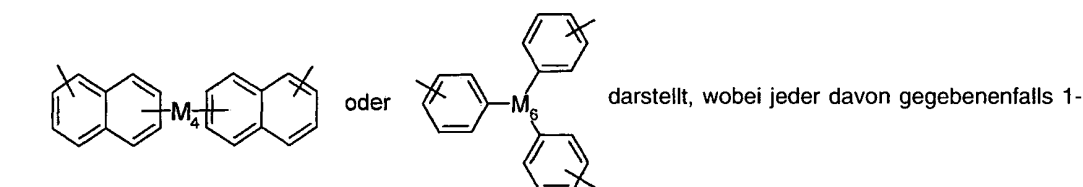
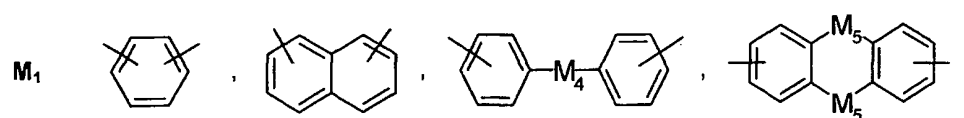
60 oder Ar_1 Naphthyl darstellt, das unsubstituiert oder 1- bis 7-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthylrings bilden;

65 oder Ar_1 Biphenyl, gegebenenfalls 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 oder

NR₅R₆ substituiert, darstellt, wobei die Substituenten C₁-C₁₂alkyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste C₁-C₁₂Alkyl, R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;



10 4-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, OR₃, SR₄, SO₂R₄, oder NR₅R₆ substituiert sind, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit R₈ bilden;

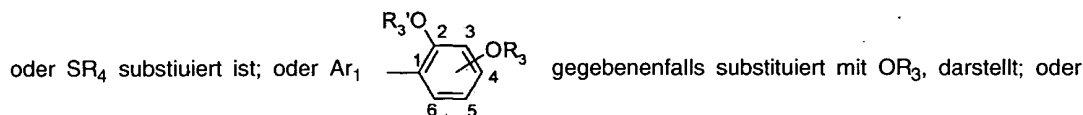


bis 8-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, Phenyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist.

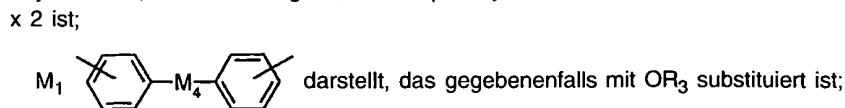
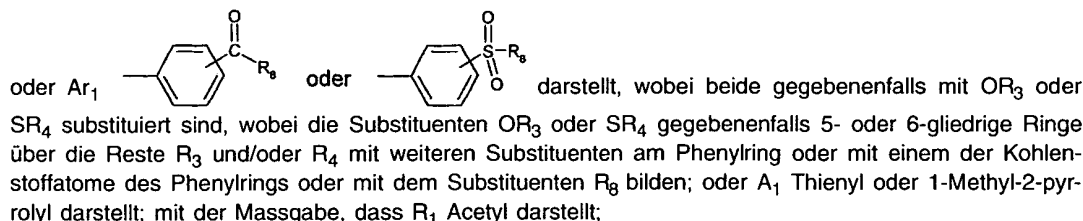
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I oder II, worin

R₁ C₁-C₁₂Alkanoyl, Benzoyl oder C₂-C₆Alkoxy-carbonyl darstellt;

AR₁ R₄S-Phenyl oder NR₅R₆-Phenyl darstellt, worin jeder davon gegebenenfalls mit C₁-C₈Alkyl, OR₃,



40 Ar₁ 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, wobei jeder davon gegebenenfalls mit OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder Ar₁ 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder Phenoxyphenyl darstellt; oder Ar₁ Biphenyl, gegebenenfalls mit C₁-C₁₂Alkyl, OR₃ und/oder NR₅R₆ substituiert, darstellt, wobei die Substituenten C₁-C₁₂Alkyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste C₁-C₁₂Alkyl, R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit anderen Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;



M₄ eine direkte Bindung, -O-, -S-, -SS- oder C₂-C₁₂Alkylendioxy darstellt;

R₃ C₁-C₈Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃Alkyl darstellt;

R₃ C₁-C₈Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl oder Phenyl-C₁-C₃alkyl darstellt;

60 R₄ C₁-C₂₀Alkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, Benzoyl darstellt; oder Phenyl oder Naphthyl, wobei beide davon unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂Alkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyloxy, -(CO)R₇ oder -(CO)OR₇ substituiert sind, darstellt;

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl-C₁-C₃Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl oder Phenyl darstellen;

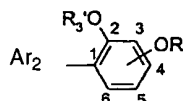
R₇ C₁-C₂₀Alkyl oder Phenyl darstellt;

R₈ Phenyl, gegebenenfalls mit OR₃ substituiert, darstellt.

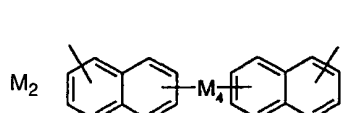
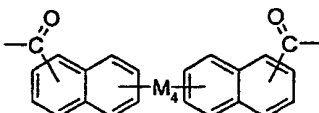
5 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formeln III, IV oder V, worin

R₁ C₂-C₆Alkoxycarbonyl oder Benzyloxycarbonyl; C₁-C₁₂Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder Phenyl substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₄-C₆Alkanoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R₁ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

10 R₂ Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Phenyl, Halogen, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₁-C₂₀Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR₃, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit OR₃, SR₄ oder NR₅R₆, darstellt;

15  , Naphthyl oder Naphthoyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis

9-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, Phenyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthylrings bilden;

25  oder  darstellt, wobei jeder da-

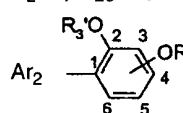
von gegebenenfalls 1- bis 8-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, Phenyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, und

30 M₃ C₁-C₁₂Alkylen oder Phenylen darstellt.

Eine weiterhin bevorzugte Ausführungsform sind Verbindungen der Formel III, worin

R₁, C₁-C₆Alkanoyl oder Benzoyl darstellt;

R₂ C₁-C₂₀Alkyl oder C₂-C₂₀Alkyl darstellt;

35  , Naphthyl oder Naphthoyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert

oder mit OR₃ oder SR₄ substituiert ist;

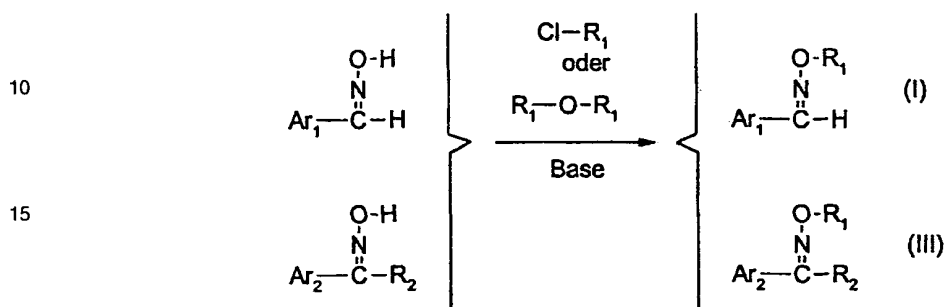
R₃ und R₃' C₁-C₂₀Alkyl darstellt; und

R₄ Phenyl darstellt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen sind 4-Phenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 2,5-Diethoxybenzaldehydoxim-O-acetat, 2,6-Dimethoxybenzaldehydoxim-O-acetat, 2,4,6-Trimethoxybenzaldehydoxim-O-acetat, 2,3,4-Trimethoxybenzaldehydoxim-O-acetat, 3-Benzylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 3-Phenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 4-Methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 4-(5-tert-Butyl-2-methylphenylsulfanyl)benzaldehydoxim-O-acetat, 4-(4-Benzoylphenylsulfanyl)benzaldehydoxim-O-acetat, 2-Ethoxy-4-methyl-5-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 2-Octyloxy-4-methyl-5-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 4-Methoxy-3-phenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 3-Phenoxy-4-phenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 3,4-Bismethylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 3-Benzylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat, 4,8-Dimethoxynaphthalin-1-carbaldehydoxim-O-acetat, 4-Phenylsulfanylnaphthalin-1-carbaldehydoxim-O-acetat, 6-Methoxybiphenyl-3-carbaldehydoxim-O-acetat, 4-Methoxybiphenyl-3-carbaldehydoxim-O-acetat, 2-Methoxy-5-(4-methoxybenzoyl)-benzaldehydoxim-O-acetat, 4-Octyloxybiphenyl-3-carbaldehydoxim-O-acetat, 4-Diphenylaminobenzaldehydoxim-O-acetat, 9-Oxo-9.H.-thioxanthen-2-carbaldehydoxim-O-acetat, 9.H.-Fuoren-2-carbaldehydoxim-O-acetat, 2,4-Bisphenyloxybenzaldehydoxim-O-acetat, 2,4,5-Trimethoxybenzaldehydoxim-O-acetat, 4-(4-Benzoyloxyphenylsulfanyl)-benzaldehydoximacetat, 4-(Naphthalin-2-ylsulfanyl)benzaldehydoximacetat, 2-Methoxy-4-methylsulfanylbenzaldehydoximacetat, Thianthren-2-carbaldehydoximacetat, 2-Octyloxynaphthalin-1-carbaldehydoximacetat, 5,5'-Thiobis(2-benzoyloxybenzaldehydoxim-O-acetat), 5,5'-Thiobis(2-methoxybenzaldehydoxim-O-acetat), 4,4'-Diethoxy-biphenyl-3,3'-dicarbaldehyddioxim-O,O'-diacetat.

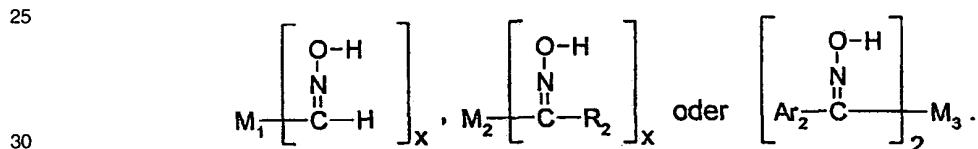
Bevorzugte Verbindungen der Formeln I und II sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Alkylthio- oder Arylthiosubstituenten (SR₄), Alkylamino- oder Arylaminosubstituenten (NR₅R₆), Arylsubstituenten, Alkanoyl- oder Aroylsubstituenten oder mindestens zwei Alkoxy- oder Aryloxy-substituenten (OR₃, OR₃') und gleichzeitig einen kondensierten aromatischen Ring an der Arylgruppe, die mit dem Kohlenstoffatom der Oximinogruppe verbunden ist, enthalten.

Oximester der Formeln I, II, III, IV und V werden durch in der Literatur beschriebene Verfahren hergestellt, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden Oxime mit einem Acylchlorid oder einem Anhydrid in einem inerten Lösungsmittel, wie beispielsweise t-Butylmethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid in Gegenwart einer Base, beispielsweise Triethylamin oder Pyridin, oder in einem basischen Lösungsmittel, wie Pyridin.



Solche Reaktionen sind dem Fachmann gut bekannt und werden im Allgemeinen bei Temperaturen von -15 bis $+50^\circ\text{C}$, vorzugsweise 0 bis 25°C , ausgeführt.

Die Verbindungen der Formeln II, IV und V können analog durch Verwendung der geeigneten Oxime als Ausgangsmaterialien erhalten werden:



R_1 , Ar_1 , M_1 - M_3 , R_2 , x und Ar_2 haben die gleichen wie vorstehend angegebenen Bedeutungen.

Die als Ausgangsmaterialien erforderlichen Oxime können durch eine Vielzahl von in Chemie-Standard-Lehrwerken (beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Ausgabe, Wiley Interscience, 1992) oder in speziellen Monographien, beispielsweise S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Band 3, Academic Press, beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Eines der zweckmässigsten Verfahren ist beispielsweise die Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit Hydroxylamin oder dessen Salz in polaren Lösungsmitteln, wie Ethanol oder wässrigem Ethanol. In dem Fall wird eine Base, wie Natriumacetat oder Pyridin, zur Steuerung des pH-Werts des Reaktionsgemisches zugegeben. Es ist gut bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit pH-Wert-abhängig ist und die Base am Beginn oder während der Reaktion kontinuierlich zugegeben werden kann. Basische Lösungsmittel, wie Pyridin, können auch als Base und/oder Lösungsmittel oder Colösungsmittel verwendet werden. Die Reaktionstemperatur ist im Allgemeinen die Rückflusstemperatur des Gemisches, gewöhnlich etwa 60 – 120°C .

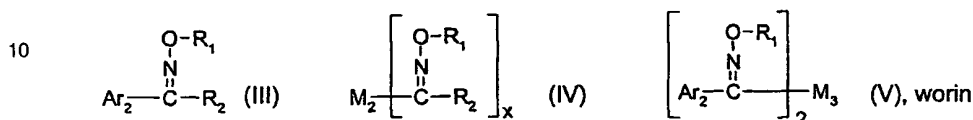
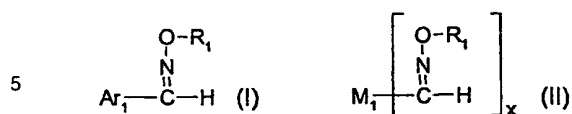
Eine weitere zweckmässige Synthese von Oximen ist die Nitrosierung von «aktiven» Methylengruppen mit salpetriger Säure oder einem Alkylnitrit. Sowohl alkalische Bedingungen, wie beispielsweise in Organic Syntheses coll. Band VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), Seiten 199 und 840, beschrieben, als auch saure Bedingungen, wie beispielsweise in Organic Synthesis coll. Band V, Seiten 32 und 373 coll. Band III, Seiten 191 und 513, coll. Band II, Seiten 202, 204 und 363, beschrieben, sind zur Herstellung der als Ausgangsmaterialien in der Erfindung verwendbaren Oxime geeignet. Salpetrige Säure wird gewöhnlich aus Natriumnitrit hergestellt. Das Alkylnitrit kann beispielsweise Methylnitrit, Ethylnitrit, Isopropylnitrit, Butylnitrit oder Isoamylnitrit sein.

Jede Oximestergruppe kann in zwei Konfigurationen, (Z) oder (E), vorliegen. Es ist möglich, die Isomeren durch herkömmliche Verfahren zu trennen, jedoch ist es auch möglich, das Isomerengemisch als solches als photostartende Spezies zu verwenden. Deshalb betrifft die Erfindung auch Gemische von Konfigurationsisomeren der Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V.

Gemäss der Erfindung können die Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V als Photostarter für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder von Gemischen, die solche Verbindungen umfassen, verwendet werden.

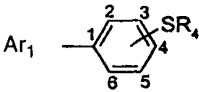
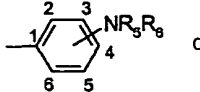
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

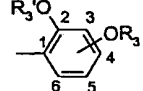
- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
- (b) als Photostarter, mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III, IV und/oder V

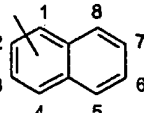
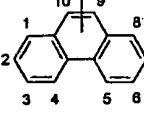
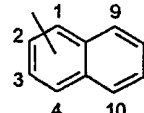


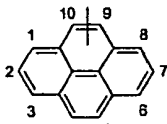
15 R_1 C_4 - C_9 Cycloalkanoyl oder C_1 - C_{12} Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl oder CN substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_4 - C_6 Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_1 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Halogen, CN, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_2 - C_6 Alkoxy-carbonyl, Benzyloxy-carbonyl oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, Halogen, substituiert ist, darstellt;

20 R_2 Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, Halogen, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_1 - C_{20} Alkyl oder C_2 - C_{20} Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR_3 , Phenyl oder Phenyl, das mit OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_2 - C_{20} Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_2 - C_{12} Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, darstellt; oder R_2 Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 - CONR_5R_6 , CN darstellt,

30 Ar_1  oder  darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis 4-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Benzyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, worin die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden

35 oder Ar_1 , gegebenenfalls 1- bis 3-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Benzyl, OR_3 , SOR_4 oder SO_2R_4 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten OR_3 und/oder OR_3' gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring über die Reste R_3 und/oder R_3' mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

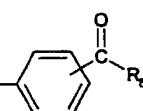
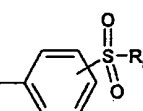
50 oder Ar_1 , ,  oder

55  darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl substituiert ist; oder jeder davon mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl substituiert ist; C_2 - C_{12} Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ei-

nen oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; oder jeder davon mit Phenoxycarbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden;

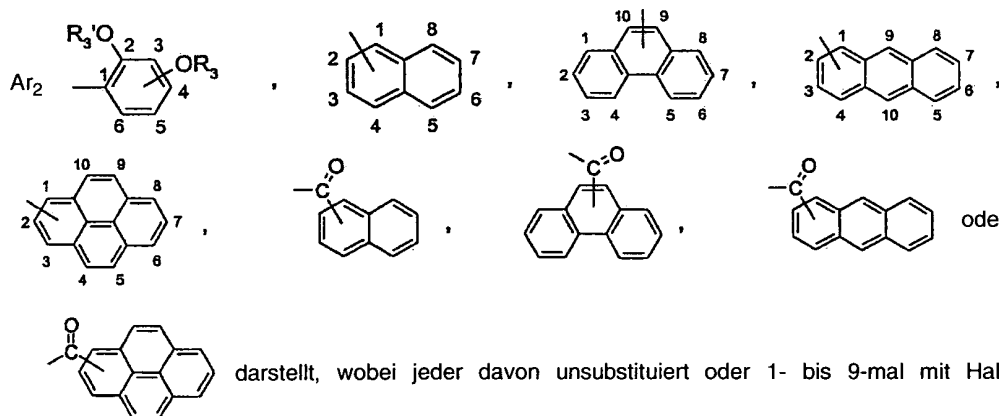
oder Ar_1 , Benzoyl, Naphthalincarbonyl, Phenanthrenecarbonyl, Anthracencarbonyl oder Pyrenecarbonyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl substituiert ist; C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Phenoxycarbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 , substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 und NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden;

mit der Massgabe, dass wenn Ar_1 4-Benzoyloxybenzoyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist; oder Ar_1 Biphenyl, gegebenenfalls 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_4 - C_9 -Cycloalkanoyl, $-(CO)OR_3$, $-(CO)NR_5R_6$, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 und/oder NR_5R_6 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten C_1 - C_{12} Alkyl, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste C_1 - C_{12} Alkyl, R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

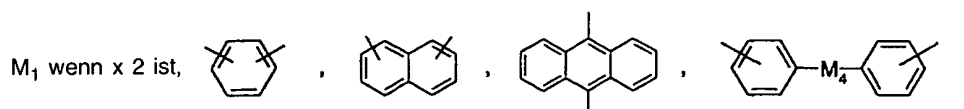
oder Ar_1  oder  darstellt, beide gegebenenfalls 1- bis 4-mal mit

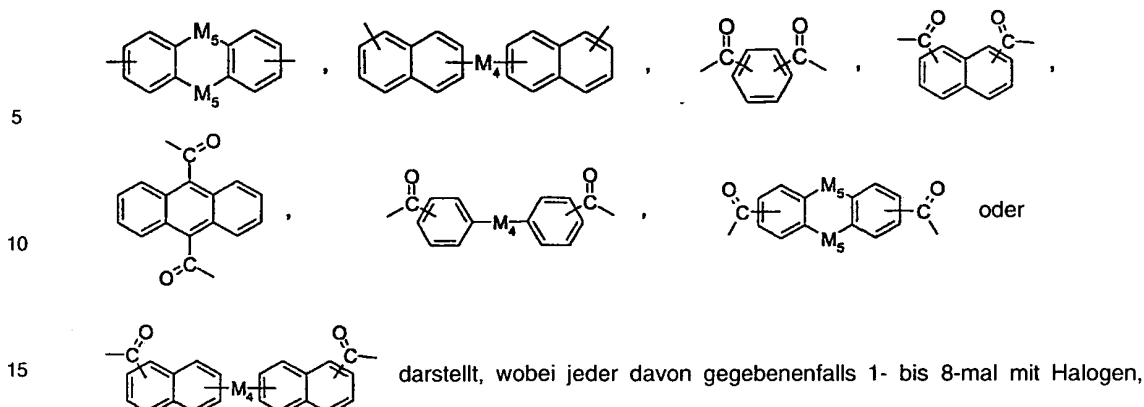
Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Benzyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit dem Substituenten R_6 bilden;

oder Ar_1 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder Phenoxyphenyl darstellt; oder Ar_1 Thienyl oder 1-Methyl-2-pyrrolyl darstellt; mit der Massgabe, dass R_1 Acetyl darstellt;

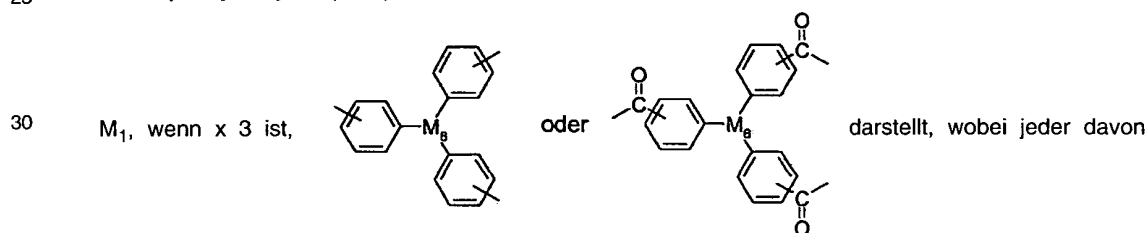


C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Phenyl; Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl; C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; Phenoxycarbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden; mit der Massgabe, dass wenn Ar_2 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl darstellt, R_2 nicht Methyl oder Phenyl ist; x 2 oder 3 ist;

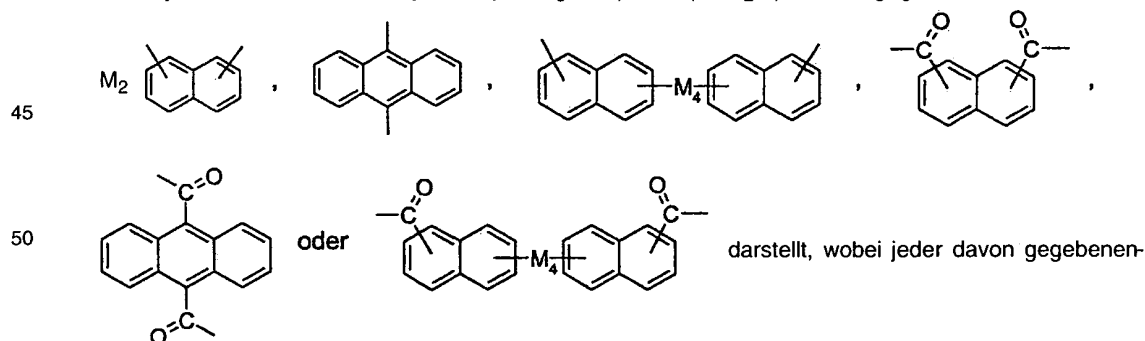




C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl; C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist; mit der Massgabe, dass M_1 nicht 1,3-Phenyl, 1,4-Phenyl, 1-Acetoxy-2-methoxy-4,6-phenyl oder 1-Methoxy-2-hydroxy-3,5-phenyl darstellt;



35
40
gegebenenfalls 1- bis 12-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl; C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist;



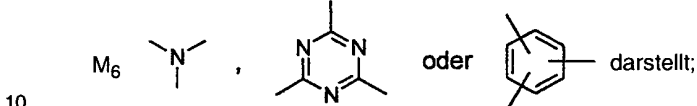
55
60
falls 1- bis 8-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl; C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SO_2R_4 , oder NR_5R_6 substituiert ist;

M_3 C_1 - C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, $-(CO)O-(C_2-C_{12}Alkyl)-O(CO)-$, $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ oder $-(CO)-(C_2-C_{12}Alkyl)-(CO)-$ darstellt; N 1-20 ist;

M_4 eine direkte Bindung, -O-, -S-, -SS-, - NR_3 -, $-(CO)-$, C_1 - C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naph-

thylen, C_2-C_{12} Alkylendioxy, C_2-C_{12} Alkylendisulfanyl, $-(CO)O-(C_2-C_{12}Alkyl)-O(CO)-$, $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ oder $-(CO)-(C_2-C_{12}Alkyl)-(CO)-$ darstellt; oder M_4 C_4-C_{12} Alkyl oder C_4-C_{12} Alkylendioxy darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder $-NR_3$ - unterbrochen ist;

5 M_5 eine direkte Bindung, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SS-$, $-NR_3-$ oder $-(CO)-$ darstellt;



M_7 $-O-$, $-S-$, $-SS-$ oder $-NR_3-$ darstellt; oder M_7 $-O(CO)-(C_2-C_{12}Alkyl)-(CO)O-$, $-NR_3(CO)-(C_2-C_{12}Alkyl)-(CO)NR_3-$ oder C_2-C_{12} Alkylendioxy darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder $-NR_3-$ unterbrochen ist;

15 R_3 Wasserstoff oder C_1-C_{20} Alkyl darstellt; oder R_3 C_2-C_8 Alkyl, das mit $-OH$, $-SH$, $-CN$, C_3-C_6 Alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$, $-O(CO)-C_1-C_4Alkyl$, $-O(CO)-Phenyl$, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$ substituiert ist, darstellt; oder R_3 C_2-C_{12} Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_3 $CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-C_1-C_8Alkyl$, C_1-C_8 Alkanoyl, C_3-C_{12} Alkenyl, C_3-C_6 Alkenoyl, C_3-C_8 Cycloalkyl darstellt; oder R_3 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1-C_6 Alkyl, Halogen, $-OH$ oder C_1-C_4 Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_3 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, $-OH$, C_1-C_{12} Alkyl, C_1-C_{12} Alkoxy, oder $-(CO)R_7$ substituiert ist, darstellt; oder R_3 Phenyl- C_1-C_3 alkyl oder $Si(C_1-C_6Alkyl)_r(phenyl)_{3-r}$ darstellt;

r 0, 1, 2 oder 3 ist;

25 R_3 C_1-C_{20} Alkyl; C_2-C_8 Alkyl, das mit $-OH$, $-SH$, $-CN$, C_3-C_6 Alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$, $-O(CO)-C_1-C_4Alkyl$, $-O(CO)-Phenyl$, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$ substituiert ist, darstellt; oder R_3 C_2-C_{12} Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_3 $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-C_1-C_8Alkyl$, C_2-C_8 Alkanoyl, C_3-C_{12} Alkenyl, C_3-C_6 Alkenoyl, C_3-C_8 Cycloalkyl darstellt; oder R_3 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1-C_6 Alkyl, Halogen, $-OH$ oder C_1-C_4 Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_3 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, $-OH$, C_1-C_{12} Alkyl, C_1-C_{12} Alkoxy oder $-(CO)R_7$ substituiert ist, darstellt; oder R_3 Phenyl- C_1-C_3 alkyl oder $Si(C_1-C_6Alkyl)_r(phenyl)_{3-r}$ darstellt;

30 R_4 Wasserstoff, C_1-C_{20} Alkyl, C_3-C_{12} Alkenyl, C_3-C_8 Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_3 alkyl; C_2-C_8 Alkyl, das mit $-OH$, $-SH$, $-CN$, C_3-C_6 Alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$, $-O(CO)-C_1-C_4Alkyl$, $-O(CO)-Phenyl$, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$ substituiert ist, darstellt; oder R_4 C_2-C_{12} Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R_4 $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-C_1-C_8Alkyl$, C_2-C_8 Alkanoyl, C_3-C_{12} Alkenyl, C_3-C_6 Alkenoyl darstellt; oder R_4 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, C_1-C_{12} Alkyl, C_1-C_{12} Alkoxy, Phenyl- C_1-C_3 alkoxy, Phenoxy, C_1-C_{12} Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, $-N(C_1-C_{12}Alkyl)_2$, Diphenylamino, $-(CO)R_7$, $-(CO)OR_7$ oder $(CO)N(R_7)_2$ substituiert ist, darstellt;

40 R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, 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, Phenyl- C_1-C_3 alkyl, C_2-C_8 Alkanoyl, C_3-C_{12} Alkenoyl, Benzoyl darstellen; oder R_5 und R_6 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit C_1-C_{12} Alkyl, C_1-C_{12} Alkoxy oder $-(CO)R_7$ substituiert ist, darstellen; oder R_5 und R_6 zusammen C_2-C_6 Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch -O- oder $-NR_3$ - und/oder gegebenenfalls substituiert mit Hydroxyl, C_1-C_4 Alkoxy, C_2-C_4 Alkanoyloxy oder Benzoyloxy, darstellen; und

45 R_7 Wasserstoff, C_1-C_{20} Alkyl; C_2-C_8 Alkyl, das mit Halogen, Phenyl, $-OH$, $-SH$, $-CN$, C_3-C_6 Alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$, $-O(CO)-C_1-C_4Alkyl$, $-O(CO)-Phenyl$, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$ substituiert ist, darstellt; oder R_7 C_2-C_{12} Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_7 $-(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-C_1-C_8Alkyl$, C_3-C_{12} Alkenyl, C_3-C_8 Cycloalkyl darstellt; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, $-OH$, C_1-C_{12} Alkyl, C_1-C_{12} Alkoxy, Phenoxy, C_1-C_{12} Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, $-N(C_1-C_{12}Alkyl)_2$ oder Diphenylamino substituiert ist, darstellt;

50 R_8 C_1-C_{12} Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl, CN , $-OH$, $-SH$, C_1-C_4 Alkoxy, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4Alkyl)$, darstellt; oder R_8 C_3-C_6 Alkenyl; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1-C_6 Alkyl, Halogen, CN , OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt.

Die Zusammensetzung kann zusätzlich zu dem Photostarter (b) mindestens einen weiteren Photostarter (c) und/oder andere Additive (d) enthalten.

60 Die ungesättigten Verbindungen (a) können ein oder mehrere olefinische Doppelbindungen einschließen. Sie können von niedriger (monomerer) oder hoher (oligomerer) Molekülmasse sein. Beispiele für eine Doppelbindung enthaltende Monomere sind Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminoacrylate oder Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminomethacrylate, beispielsweise Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -butyl-, -2-ethylhexyl- oder -2-hydroxyethylester, Acrylsäureisobornylester, Methacrylsäuremethylester oder Methacrylsäureethylester. Silikonacrylate sind auch vorteilhaft. Andere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid,

Methacrylamid, N-substituierte (Meth)-acrylamide, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für zwei oder mehrere Doppelbindungen enthaltende Monomere sind die Diacrylate von Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol oder von Bisphenol-A und 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)-isocyanurat.

Beispiele für mehrfach ungesättigte Verbindungen von relativ hoher Molekülmasse (Oligomere) sind acrylierte Epoxidharze, Polyester, die Acrylat-, Vinylether- oder Epoxygruppen enthalten, und ebenfalls Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele von ungesättigten Oligomeren sind ungesättigte Polyesterharze, die gewöhnlich aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen und mit Molekulargewichten von etwa 500 bis 3000 hergestellt werden. Zusätzlich ist es auch möglich, Vinylethermonomere und -oligomere und ebenfalls Maleat-endständige Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxyhauptketten anzuwenden. Von besonderer Eignung sind Kombinationen von Oligomeren, die Vinylethergruppen tragen, und von Polymeren, wie in WO 90/01512 beschrieben. Jedoch sind auch Copolymere von Vinylether und Maleinsäure-funktionalisierten Monomeren geeignet. Ungesättigte Oligomere dieser Art können auch als Prepolymere bezeichnet werden.

Besonders geeignete Beispiele sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitenketten, beispielsweise ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere davon, Polymere und Copolymere, die (Meth)acrylsäuregruppen in den Seitenketten enthalten und auch Gemische von einem oder mehreren solcher Polymere.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure und ungesättigte Fettsäuren, wie Linolensäure oder Ölsäure. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt.

Geeignete Polyole sind aromatische und insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan und auch Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind jene, die auf den vorstehend erwähnten Polyolen basieren, insbesondere die aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Andere geeignete Polyole sind Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitenketten enthalten, beispielsweise Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polyhydroxyalkylmethacrylate oder Copolymere davon. Weitere Polyole, die geeignet sind, sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von vorzugsweise 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer Carbonsäure oder mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, und die Teilester der freien Hydroxylgruppen können modifiziert, beispielsweise mit anderen Carbonsäuren verethert oder verestert, sein.

Beispiele der Ester sind:

Triacrylsäuretrimethylolpropanester, Triacrylsäuretrimethylolethanester, Trimethacrylsäuretrimethylolpropanester, Trimethacrylsäuretrimethylolethanester, Dimethacrylsäuretetramethylenglycolester, Dimethacrylsäuretriethylenglycolester, Diacrylsäuretetraethylenglycolester, Diacrylsäurepentaerythritester, Triacrylsäurepentaerythritester, Tetraacrylsäurepentaerythritester, Diacrylsäuredipentaerythritester, Triacrylsäuredipentaerythritester, Tetraacrylsäuredipentaerythritester, Pentaacrylsäuredipentaerythritester, Hexaacrylsäuredipentaerythritester, Octaacrylsäuretripentaerythritester, Dimethacrylsäurepentaerythritester, Trimethacrylsäurepentaerythritester, Dimethacrylsäuredipentaerythritester, Tetramethacrylsäuredipentaerythritester, Octamethacrylsäuretripentaerythritester, Diitaconsäurepentaerythritester, Trisitaconsäuredipentaerythritester, Pentaitaconsäuredipentaerythritester, Hexaitaconsäuredipentaerythritester, Diacrylsäureethylenglycolester, Diacrylsäure-1,3-butandiolester, Dimethacrylsäure-1,3-butandiolester, Diitaconsäure-1,4-butandiolester, Triacrylsäuresorbitester, Tetraacrylsäuresorbitester, modifizierter Triacrylsäurepentaerythritester, Tetramethacrylsäuresorbitester, Pentaacrylsäuresorbitester, Hexaacrylsäuresorbitester, Acrylsäure- und Methacrylsäureoligoester, Diacrylsäure- und Triacrylsäureglycerinester, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylsäure und Bismethacrylsäure von Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500 oder Gemische davon.

Ebenfalls geeignet als Komponenten (a) sind die Amide von gleichen oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Aminogruppen. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenyldiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, vorzugsweise mit zusätzli-

chen Aminogruppen in der Seitenkette, und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, Methacrylsäure- β -methacrylamidoethylester und N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide sind beispielsweise von Maleinsäure und von Diolen oder Diaminen abgeleitet. Etwas von der Maleinsäure kann durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Styrol, verwendet werden. Die Polyester und Polyamide können auch von Dicarbonsäuren und von ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, insbesondere von jenen mit relativ langen Ketten, von beispielsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, abgeleitet sein. Beispiele für Polyurethane sind jene, die aus gesättigten und ungesättigten Diisocyanaten und aus ungesättigten bzw. gesättigten Diolen bestehen.

Polymere mit (Meth)acrylatgruppen in der Seitenkette sind gleichfalls bekannt. Sie können beispielsweise Reaktionsprodukte von Epoxidharzen auf der Basis von Novolaken mit (Meth)acrylsäure sein, oder können Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol oder Hydroxyalkylderivaten davon sein, die mit (Meth)acrylsäure verestert sind, oder können Homo- und Copolymere von (Meth)acrylaten sein, die mit (Meth)acrylsäurehydroxyalkylester verestert sind.

Andere geeignete Polymere mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen in den Seitenketten sind beispielsweise Lösungsmittel-lösliche oder Alkali-lösliche Polyimidvorstufen, beispielsweise Poly(amidcarboxylester)verbindungen, bei denen die photopolymerisierbaren Seitengruppen entweder an das Gerüst oder an die Estergruppen in dem Molekül gebunden sind; das heisst gemäss EP 624 826. Solche Oligomere oder Polymere können mit den neuen Photostartern und gegebenenfalls reaktiven Verdünnungsmitteln, wie polyfunktionellen (Meth)acrylaten, formuliert werden, um hoch empfindliche Polyimidvorstufenresists herzustellen.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können einzeln oder in beliebigen gewünschten Gemischen verwendet werden. Es ist bevorzugt, Gemische von Polyol(meth)acrylaten zu verwenden.

Beispiele der Komponente (a) sind auch Polymere oder Oligomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen und mindestens einer Carboxylfunktion innerhalb der Molekülstruktur, wie ein Harz, das durch die Umsetzung eines gesättigten oder ungesättigten mehrbasigen Säureanhydrids mit einem Reaktionsprodukt einer Epoxyverbindung und einer ungesättigten Monocarbonsäure (beispielsweise EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD.) erhalten wurde, oder ein Additionsprodukt, gebildet zwischen einem Carboxylgruppe-enthaltenden Harz und einer ungesättigten Verbindung mit einer α,β -ungesättigten Doppelbindung und einer Epoxygruppe (beispielsweise ACA200M, Daicel Industries, Ltd.).

Als Verdünnungsmittel können eine einfach- oder mehrfach-funktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindung oder Gemische von verschiedenen solcher Verbindungen in die vorstehende Zusammensetzung mit bis zu 70 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffteil der Zusammensetzung, einbezogen sein.

Die ungesättigten Verbindungen (a) können ebenfalls als ein Gemisch mit nicht photopolymerisierbaren, Film-bildenden Komponenten verwendet werden. Diese können beispielsweise physikalisch trocknende Polymere oder Lösungen davon in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat, sein. Sie können jedoch auch chemisch und/oder thermisch härtbare (Wärme-härtbare) Harze sein. Beispiele sind Polyisocyanate, Polyepoxide und Melaminharze sowie Polyimidvorstufen. Die gleichzeitige Verwendung von Wärme-härtbaren Harzen ist für die Verwendung in Systemen, die als Hybridsysteme bekannt sind, worin in einer ersten Stufe photopolymerisiert wird und in einer zweiten Stufe mit Hilfe von thermischer Nachbehandlung vernetzt wird, von Bedeutung.

Die Erfindung stellt auch Zusammensetzungen bereit, umfassend als Komponente (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, die in Wasser emulgiert oder gelöst wird. Viele Varianten solcher Strahlungs-härtbarer wässriger Prepolymerdispersionen sind kommerziell erhältlich. Eine Prepolymerdispersion ist als eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymer aufzufassen. Die Konzentration von Wasser in diesen Systemen ist beispielsweise 5 bis 80 Gewichts-%, insbesondere 30 bis 60 Gewichts%. Die Konzentration des Strahlungs-härtbaren Prepolymers oder Prepolymergemisches ist beispielsweise 95 bis 20 Gewichts-%, insbesondere 70 bis 40 Gewichts%. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymer gegebenen Prozentsätze in jedem Fall 100, wobei Hilfsstoffe und Additive in variierender Menge, in Abhängigkeit von der vorgesehenen Verwendung, zugegeben werden.

Die Strahlungs-härtbaren, Film-bildenden Prepolymere, die in Wasser dispergiert und häufig auch gelöst sind, sind wässrige Prepolymerdispersionen von mono- oder polyfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Prepolymeren, die an sich bekannt sind, können durch freie Radikale gestartet werden und haben beispielsweise einen Anteil von 0,01 bis 1,0 Mol polymerisierbare Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer und ein mittleres Molekulargewicht von beispielsweise mindestens 400, insbesondere 500 bis 10 000. In Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung können jedoch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten ebenfalls geeignet sein. Beispielsweise werden Polyester, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten und eine Säurezahl von nicht mehr als 10 aufweisen, Polyether, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten, Hydroxyl-enthaltende Reaktionsprodukte eines Polyepoxids, das mindestens zwei Epoxygruppen pro Molekül enthält, mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)acrylate und ein acrylisches Copolymer, das α,β -ethyle-

nisch ungesättigte Acrylsäurereste enthält, wie in EP 12 339 beschrieben, eingesetzt. Gemische von diesen Prepolymeren können gleichfalls verwendet werden. Geeignet sind auch die in EP 33 896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, die Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carbonsäuregruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer darstellen. Andere geeignete wässrige Dispersionen, die auf speziellen Alkyl(meth)acrylatpolymeren basieren, werden in EP 41 125 beschrieben und geeignete Wasser-dispergierbare, Strahlungs-härtbare Prepolymere von Urethanacrylaten findet man in DE 2 936 039.

Weitere Additive, die in diese Strahlungs-härtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen enthalten sein können, sind Dispersionshilfsmittel, Emulatoren, Antioxidantien, z.B. 2,2-Thiobis(4-methyl-6-t-butylphenol) oder 2,6-Di-t-butylphenol, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, wie Glas oder Aluminiumoxid, beispielsweise Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Nivellierungsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Glättungsmittel, Antischäumer und andere Hilfsmittel, die in der Farbtechnologie üblich sind. Geeignete Dispersionshilfsmittel sind wasserlösliche organische Verbindungen mit hoher Molekülmasse, die polare Gruppen enthalten, wobei Beispiele Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether sind. Emulgatoren, die verwendet werden können, sind nichtionische Emulgatoren und, falls erwünscht, ebenfalls ionische Emulgatoren.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehreren der neuen Photostarter zu verwenden. Es ist natürlich ebenfalls möglich, Gemische mit bekannten Photostartern (c), beispielsweise Gemische mit Campherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten, Acetophenon, Acetophenonderivaten, beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketone oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, z.B. Dimethylbenzilketal, Phenylglyoxalsäureester und Derivate davon, dimere Phenylglyoxalsäureester, Diacetylperester, z.B. Benzophenontetracarbonsäureperester, wie beispielsweise in EP 126 541 beschrieben, Monoacylphosphinoxide, z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Halogenmethyltriazine, z.B. 2-[2-(4-Methoxyphenyl)vinyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-(4-N, N-Di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-[1.3.5]triazin, 2-(4-Methoxynaphthyl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-[4-(Pentyloxy)phenyl]ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-(3-Methyl-2-furanyl)ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-(5-Methyl-2-furanyl)ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-(2,4-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-(2-Methoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-[4-Isopropoxyphenyl]ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-Brom-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)-aminophenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[2-Chlor-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)-aminophenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[3-Brom-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, 2-[3-Chlor-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1.3.5]triazin, oder andere Halogenmethyltriazine, wie beispielsweise in G. Buhr, R. Dammel und C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269 (1989) und EP 0 262 788 beschrieben; Halogenmethyloxazol-Photostarter, wie in US 4 371 606 und US 4 371 607 beschrieben; 1,2-Disulfone, wie in E.A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993) beschrieben; Hexaarylbisimidazol und Hexaarylbisimidazol/Costartersysteme, z.B. Orthochlorhexaphenylbisimidazol, kombiniert mit 2-Mercaptobenzthiazol, Ferroceniumverbindungen und Titanocene, beispielsweise Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-pyrrylphenyl)titan, anzuwenden.

Wenn die neuen Photostartersysteme in Hybridsystemen angewendet werden, wird zusätzlich zu den neuen freien radikalischen Härtern von kationischen Photostartern, von Peroxidverbindungen, wie Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide werden in US-Patent 4 950 581 Spalte 19, Zeilen 17–25 beschrieben), von aromatischen Sulfonium-, Phosphonium- oder Jodoniumsalzen, wie beispielsweise in US-Patent 4 950 581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben, oder Cyclopentadienylaren-Eisen(II)komplexsalze, beispielsweise $(\eta^6\text{-Isopropylbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-Eisen(II)hexafluorophosphat}$, sowie von Oximsulfonsäureestern, wie beispielsweise in EP 780 729 beschrieben, Gebrauch gemacht. Auch Pyridinium- und (Iso)chinoliniumsalze, wie beispielsweise in EP 497 531 und EP 441 232 beschrieben, können in Kombination mit den neuen Photostartern verwendet werden.

Die neuen Photostarter können entweder einzeln oder in Gemischen mit bekannten anderen Photostartern und Sensibilisatoren ebenfalls in Form einer Dispersion oder Emulsion in Wasser oder wässrigen Lösungen angewendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die neben der Verbindung der Formel I, II, III, IV oder V mindestens ein α -Aminoketon, insbesondere (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, umfassen.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen umfassen im allgemeinen 0,05 bis 25 Gewichts-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichts-%, insbesondere 0,01 bis 5 Gewichts-% des Photostarters, bezogen

auf die feste Zusammensetzung. Die Menge bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photostarter, wenn Gemische von Startern angewendet werden. Folglich bezieht sich die Menge entweder auf den Photostarter (b) oder die Photostarter (b) + (c).

Zusätzlich zu dem Photostarter können die photopolymerisierbaren Gemische verschiedene Additive (d) einschliessen. Beispiele für diese sind thermische Inhibitoren, die zur Verhinderung der vorzeitigen Polymerisation gedacht sind, wobei Beispiele Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, sind. Um die Stabilität bei der Lagerung im Dunkeln zu erhöhen, ist es beispielsweise möglich, Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, beispielsweise N-Diethylhydroxylamin, zu verwenden. Um atmosphärischen Sauerstoff während der Polymerisation auszuschliessen, ist es möglich, Paraffin oder ähnliche wachsartige Substanzen zuzusetzen, die, da in dem Polymer hinreichend unlöslich, am Beginn der Polymerisation zu der Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Es ist auch möglich, eine Sauerstoff-undurchlässige Schicht auf das Obere der Beschichtung aufzutragen, beispielsweise Poly(vinylalkohol-Covinylacetat). Lichtstabilisatoren, die in einer kleinen Menge zugegeben werden können, sind UV-Absorptionsmittel, beispielsweise jene vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenylbenzophenon-, Oxalamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ. Diese Verbindungen können einzeln oder in Gemischen mit oder ohne sterisch gehinderte Amine (HALS) angewendet werden.

Beispiele solcher UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren sind

1.2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3,5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2'-(3-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, ein Gemisch von 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl)phenyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl)phenyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 5'-(2-Isooctyloxycarbonyl)phenyl-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis(4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol); das Umesterungsprodukt von 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-2'-hydroxyphenyl-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;

$\left[R - CH_2CH_2 - COO - CH_2CH_2 \right]_2$ worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-Benzotriazol-2-ylphenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

3. Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren, wie zum Beispiel 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

4. Acrylate, zum Beispiel Isooctyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Ethyl- α -cyano- β,β -diphenyl-acrylat, Methyl- α -carboxymethoxycinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- α -carboxymethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensat von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanettraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis (1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, das Kondensat von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-

2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion und 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxamide, zum Beispiel 4,4'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diethoxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylamino-propyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid, Gemische von o- und p-Methoxydisubstituierten Oxaniliden und Gemische von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-Dodecyl/Tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

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

Um die Photopolymerisation zu beschleunigen, ist es möglich, Amine als Komponente (d) zuzusetzen, beispielsweise Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, Benzoessäure-2-(dimethylamino)ethylester, p-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester, para-N,N-Dimethylaminobenzoessäureoctylester, N-(2-Hydroxyethyl)-N-methyl-para-toluidin oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann durch die Zugabe von aromatischen Ketonen vom Benzophenontyp intensiviert werden. Beispiele für Amine, die als Sauerstofffänger verwendet werden können, sind substituierte N,N-Dialkylaniline, wie in EP 339 841 beschrieben. Weitere Beschleuniger, Costarter und Autoxidationsmittel sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphoniumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie beispielsweise in EP 438 123, in GB 2 180 358 und in JP Kokai Hei 6-68 309 beschrieben.

Es ist weiterhin möglich, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente (d) auf dem Fachgebiet übliche Kettenübertragungsmittel zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzothiazol.

Die Photopolymerisation kann auch durch die Zugabe weiterer Photosensibilisatoren oder Costarter (als Komponente [d]) beschleunigt werden, die die spektrale Empfindlichkeit verschieben oder verbreitern. Diese sind insbesondere aromatische Verbindungen, beispielsweise Benzophenon und Derivate davon, Thioxanthon und Derivate davon, Anthrachinon und Derivate davon, Cumarin und Phenothiazin und Derivate davon, und auch 3-(Aroylmethylen)thiazoline, Rhodanin, Campherchinon, jedoch auch Eosin, Rhodamin, Erythrosin, Xanthen, Thioxanthen, Acridin, z.B. 9-Phenylacridin, 1,7-Bis(9-acridinyl)heptan, 1,5-Bis(9-acridinyl)pentan, Cyanin- und Merocyanin-Farbstoffe. Spezielle Beispiele solcher Verbindungen sind

1. Thioxanthone

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 1-Chlor-4-propoxythioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)thioxanthon, 4-But-oxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorthioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorthioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]thioxanthon, 1,3-Dimethyl-2-hydroxy-9H-thioxanthen-9-on-2-ethylhexylether, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)thioxanthon, 2-Methyl-6-dimethoxymethylthioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-carbonsäurepolyethylenglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(methylethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(p-isopropylphenoxy)benzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 1-[4-(4-Benzoylphenylsulfanyl)-phenyl]-2-methyl-2-(toluol-4-sulfonyl)propan-1-on, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzylmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trime-

thyl-1-propanaminiumchloridmonohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatri-decyl)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethylbenzolmethanaminiumchlorid;

3. Cumarine

Cumarin 1, Cumarin 2, Cumarin 6, Cumarin 7, Cumarin 30, Cumarin 102, Cumarin 106, Cumarin 138, Cumarin 152, Cumarin 153, Cumarin 307, Cumarin 314, Cumarin 314T, Cumarin 334, Cumarin 337, Cumarin 500, 3-Benzoylcumarin, 3-Benzoyl-7-methoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dipropoxycumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorcumarin, 3-Benzoyl-6-chlorcumarin, 3,3'-Carbonylbis[5,7-di(propoxy)cumarin], 3,3'-Carbonylbis(7-methoxycumarin), 3,3'-Carbonylbis(7-diethylaminocumarin), 3-Isobutyroylcumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)cumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminocumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminocumarin, 3-Isobutyroyl-7-dimethylaminocumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)cumarin, 5,7-Diethoxy-3-(1-naphthoyl)cumarin, 3-Benzoylbenzo[f]cumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylcumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxycumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dipropoxycumarin, 7-Dimethylamino-3-phenylcumarin, 7-Diethylamino-3-phenylcumarin, die Cumarinderivate, die in JP-09-179 299-A und JP-09-325 209-A offenbart sind, beispielsweise 7-[(4-Chlor-6-(diethylamino)-S-triazin-2-yl)amino]-3-phenylcumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)thiazoline

3-Methyl-2-benzoylmethylen- β -naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylenbenzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen- β -naphthothiazolin;

5. Rhodanine

4-Dimethylaminobenzalrhodanin, 4-Diethylaminobenzalrhodanin, 3-Ethyl-5-(3-octyl-2-benzothiazolinylden)rhodanin, die Rhodaninderivate der Formeln [1], [2], [7], die in JP 08-305 019-A offenbart sind;

6. Andere Verbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, Dansylsäurederivate, 9,10-Anthrachinon, Anthracen, Pyren, Aminopyren, Perylen, Phenanthren, Phenanthrenchinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberone, Curcumin, Xanthon, Thio-Michlers-Keton, α -(4-Dimethylaminobenzyliden)ketone, beispielsweise 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanone, 2-(4-Dimethylaminobenzyliden)indan-1-on, 3-(4-Dimethylaminophenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)phthalimid, Phenothiazin, Methylphenothiazin, Amine, beispielsweise N-Phenylglycin, 4-Dimethylaminobenzoessäureethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäurebutoxyethylester, 4-Dimethylaminoacetophenon, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, Benzoessäure-2-(dimethylamino)ethylester, Poly(propylenglycol)-4-(dimethylamino)benzoat.

Eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend als weiteres Additiv (d) eine lichtempfindliche Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenon und dessen Derivaten, Thioxanthon und dessen Derivaten, Anthrachinon und dessen Derivaten oder Cumarinderivaten, ist bevorzugt.

Das Härungsverfahren kann durch Zugabe von Photosensibilisatoren, insbesondere in Zusammensetzungen, die pigmentiert sind (beispielsweise mit Titandioxid), und auch durch Zugabe einer Komponente, die unter thermischen Bedingungen freie Radikale bildet, beispielsweise eine Azoverbindung, wie 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), ein Triazin, Diazosulfid, Pentazadien oder eine Peroxyverbindung, beispielsweise ein Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, beispielsweise t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in EP 245 639 beschrieben, unterstützt werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weiteres Additiv (d) einen photoreduzierbaren Farbstoff, beispielsweise Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridin-Farbstoffe und/oder Trihalogenmethylverbindungen, die durch Bestrahlung gespalten werden können, umfassen. Ähnliche Zusammensetzungen werden beispielsweise in EP 445 624 beschrieben.

Weitere bekannte Additive können als Komponente (d) dazugegeben werden, wie beispielsweise Fließverbesserer, Haftverstärker, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropylmethyldimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Tenside, optische Aufheller, Pigmente, Farbstoffe, Benetzungsmittel, Egalisierungsmittel, Dispersantien, Aggregationsverhinderer, Antioxidantien und Füllstoffe sind weitere Beispiele für Additive (d). Um dicke und pigmentierte Beschichtungen zu härten, ist es zweckmäßig, Glaskügelchen oder pulverisierte Glasfasern zuzusetzen, wie beispielsweise in US 5 013 768 beschrieben.

Die Auswahl des/der Additivs(e) (d) wird in Abhängigkeit von auf dem Anwendungsgebiet und den auf diesem Gebiet erforderlichen Eigenschaften getroffen. Die vorstehend beschriebenen Additive sind auf dem Fachgebiet üblich und werden folglich in Mengen zugegeben, die in der entsprechenden Anwendung üblich sind.

Zu diesen neuen Zusammensetzungen können auch Bindemittel (e) gegeben werden. Dies ist besonders zweckmäßig, wenn die photopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge des Bindemittels kann beispielsweise 2%–98%, vorzugsweise 5%–95% und insbeson-

dere 20% bis 90%, auf das Gewicht des Gesamtfeststoffanteils bezogen, sein. Die Auswahl des Bindemittels wird in Abhängigkeit von dem Anwendungsgebiet und der auf diesem Gebiet erforderlichen Eigenschaften getroffen, wie dem Vermögen zur Entwicklung in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Anhaftung an Substraten und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff.

- 5 Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5000 bis 1 000 000. Beispiele für alkalisch entwickelbare Bindemittel sind Acrylpolymer mit Carbonsäurefunktion als Seitengruppe, wie üblicherweise bekannte Copolymere, die durch Copolymerisieren einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie (Meth)acrylsäure, 2-Carboxyethyl(meth)acrylsäure, 2-Carboxypropyl(meth)acrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, mit einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Estern von (Meth)acrylsäure, wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurepropylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäurehydroxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxypropylester, (Meth)acrylsäurebenzylester; Vinyl-aromatischen Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Chlorstyrol; ungesättigten Verbindungen vom Amidtyp, (Meth)acrylamid, Diacetonacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Butoxymethacrylamid; und Verbindungen vom Polyolefintyp, wie Butadien, Isopren, Chloropren und dergleichen; Methacrylnitril, Methylisopropenylketon, Essigsäurevinylester, Propionsäurevinylester oder Pivalonsäurevinylester erhalten werden. Beispiele für Copolymere sind Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und mit Styrol oder substituiertem Styrol, Phenolharzen, beispielsweise Novolak, (Poly)hydroxystyrol und Copolymere von Hydroxystyrol mit Acrylsäurealkylestern, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Bevorzugte Beispiele für Copolymere sind Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Acrylsäureethylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Styrol, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Methacrylsäurehydroxyethylester, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester/Methacrylsäurebutylester/Methacrylsäure/Styrol, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Methacrylsäurehydroxyphenylester. Beispiele für in Lösungsmittel entwickelbare Bindemittelpolymere sind Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester), Poly(benzylmethacrylat-Co-hydroxyethylmethacrylat-Co-methacrylsäure), Poly(benzylmethacrylat-Co-methacrylsäure); Celluloseester und Celluloseether, wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinyliden-Copolymere, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere, wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid) und Polyester, wie Poly(ethylenglycolterephthalat) und Poly(hexamethylenglycolsuccinat) und Polyimidbindemittelharze.

Die Polyimidbindemittelharze der vorliegenden Erfindung können entweder ein in Lösungsmitteln lösliches Polyimid oder eine Polyimidvorstufe, beispielsweise eine Poly(amidsäure), sein. Bevorzugt ist eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die als Bindemittelpolymer (e) ein Copolymer von Methacrylat und Methacrylsäure umfasst.

- 40 Weiterhin von Interesse sind polymere Bindemittelkomponenten, wie beispielsweise in JP 10-171 119-A beschrieben, insbesondere zur Verwendung in Farbfiltern.

- Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke, beispielsweise als Druckfarben, z.B. Siebdruckfarben, Druckfarbe für Offset- oder Flexodrucken, als Klarlack, als weisser oder gefärbter Lack, beispielsweise für Holz oder Metall, als Pulverbeschichtung, als ein Beschichtungsmaterial, unter anderem für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als eine bei Tageslicht härtbare Beschichtung für Markierungen von Gebäuden und Strassenmarkierung, für photographische Reproduktionstechniken, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungstechniken oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösungsmitteln oder mit wässrigen alkalischen Medien entwickelt werden können, zur Erzeugung von Masken zum Siebdruck, als dentale Füllmassen, als Klebstoffe, als Haftklebstoffe, als Laminierungsharze, als Ätzresists, Lötresists, Elektroplattierungsresists oder Permanentresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, als photostrukturierbares Dielektrikum und als Lötmasken für Leiterplatten und elektronische Schaltkreise, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigeanwendungen oder um Strukturen im Herstellungsverfahren von Plasma-Anzeigedisplays und Elektrolumineszenz-Anzeigen zu erzeugen (wie beispielsweise in US 5 853 446, EP 863 534, JP 09-244 230-A, JP 10-62 980-A, JP 08-171 863-A, US 5 840 465, EP 855 731, JP 05-271 576-A, JP 05-67 405-A beschrieben), für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgitter), Lichtschaltkreise, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massehärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder durch die Stereolithographie-Technik, wie beispielsweise in US 4 575 330 beschrieben, zur Herstellung von Verbundwerkstoffmaterialien (beispielsweise Styrolpolyester, worin, falls erwünscht, Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsmittel enthalten sind) und andere dickschichtige Zusammensetzungen zum Beschichten oder Versiegeln von elektronischen Komponenten und integrierten Schaltkreisen, oder als Beschichtungen für optische Fasern oder zur Herstellung optischer Linsen, beispielsweise Kontaktlinsen oder Fresnel-Linsen. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind weiterhin zur Herstellung von medizinischer Ausrüstung, Hilfsmitteln und Implantaten geeignet. Weiterhin sind die erfindungsgemässen Zusammen-

setzungen zur Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften, wie beispielsweise in DE 19 700 064 und EP 678 534 beschrieben, geeignet.

Die neuen Photostarter können zusätzlich als Starter für Emulsionspolymerisationen, Pearlpolymerisationen oder Suspensionspolymerisationen, als Polymerisationsstarter zum Fixieren geordneter Zustände von flüssig-kristallinen Monomeren und Oligomeren oder als Starter zum Fixieren von Farbstoffen auf organischen Materialien angewendet werden.

In Beschichtungsmaterialien werden häufig Gemische eines Prepolymers mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die zusätzlich ein einfach ungesättigtes Monomer als solches einschließen können, eingesetzt. Es ist hier das Prepolymer, das hauptsächlich die Eigenschaften des Beschichtungsfilms festlegt und durch Variieren desselben ist der Fachmann in der Lage, die Eigenschaften des gehärteten Films zu beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomer wirkt als ein Vernetzungsmittel, das den Film unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomer wirkt als ein reaktives Verdünnungsmittel, das verwendet wird, um die Viskosität ohne den Bedarf der Anwendung eines Lösungsmittels zu vermindern. Ungesättigte Polyesterharze werden gewöhnlich als Zwei-Komponenten-Systeme, zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden häufig spezielle Ein-Komponenten-Systeme verwendet, beispielsweise Polymaleimide, Polychalcone oder Polyimide, wie in DE 2 308 830 beschrieben.

Die neuen Photostarter und Gemische davon können auch für die Polymerisation von Strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen verwendet werden. Die Pulverbeschichtungen können auf festen Harzen und Monomeren, die reaktive Doppelbindungen enthalten, beispielsweise Maleate, Vinylether, Acrylate, Acrylamide und Gemische davon, basieren. Eine freie radikalisch UV-härtbare Pulverbeschichtung kann durch Vermischen ungesättigter Polyesterharze mit festen Acrylamiden (beispielsweise Methylacrylamidoglycolsäuremethylester) und einem neuen freien radikalischen Photostarter, wie Formulierungen, die beispielsweise in dem Aufsatz «Radiation Curing of Powder Coating», Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben sind, formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel, wie beispielsweise in DE 4 228 514 und in EP 636 669 beschrieben, enthalten. Freie radikalische UV-härtbare Pulverbeschichtungen können ebenfalls durch Vermischen ungesättigter Polyesterharze mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und mit einem neuen Photostarter (oder Photostartergemisch) formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können ebenfalls Bindemittel, wie beispielsweise in DE 4 228 514 und in EP 636 669 beschrieben, umfassen. Die UV-härtbaren Pulverbeschichtungen können zusätzlich weisse oder gefärbte Pigmente umfassen. Beispielsweise kann vorzugsweise Rutiltitanoxid in Konzentrationen von bis zu 50 Gewichts-% angewendet werden, um eine gehärtete Pulverbeschichtung von guter Haftkraft zu erzeugen. Das Verfahren umfasst normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Versprühen des Pulvers auf das Substrat, beispielsweise Metall oder Holz, Schmelzen des Pulvers durch Erhitzen und nachdem ein glatter Film gebildet wurde, Strahlungshärtung der Beschichtung mit Ultraviolett- und/oder sichtbarem Licht, unter Verwendung von beispielsweise Quecksilber-Mitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der Strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen gegenüber deren Wärme-härtbaren Gegenstücken ist, dass die Fliesszeit nach dem Schmelzen der Pulverteilchen verzögert werden kann, um die Bildung einer glatten Beschichtung mit hohem Glanz zu sichern. Im Gegensatz zu Wärme-härtbaren Systemen können Strahlungshärtbare Pulverbeschichtungen formuliert werden, um bei niederen Temperaturen, ohne die unerwünschte Wirkung der Verkürzung ihrer Lebensdauer, zu schmelzen. Aus diesem Grund sind sie ebenfalls als Beschichtungen für Wärmeempfindliche Substrate, beispielsweise Holz oder Kunststoff, geeignet. Zusätzlich zu den neuen Photostartersystemen können die Pulverbeschichtungsformulierungen ebenfalls UV-Absorptionsmittel einschließen. Geeignete Beispiele sind vorstehend in Abschnitten 1.-8. angeführt.

Die neuen photohärtbaren Zusammensetzungen sind beispielsweise als Beschichtungsmaterialien für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe, wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen und ebenso Metallen, wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf die eine Schutzschicht aufgetragen werden soll oder mit Hilfe bildmässiger Belichtung ein Bild erzeugt werden soll, geeignet.

Die neuen Strahlungs-empfindlichen Zusammensetzungen finden weiterhin als Negativresists mit einer sehr hohen Lichtempfindlichkeit Anwendung und können ohne zu quellen in einem wässrigen alkalischen Medium entwickelt werden. Sie sind als Photoresists für elektronische Teile, wie Elektroplattierungsresist, Ätzresist, sowohl flüssige als auch trockene Filme, Lötresist, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigeanwendungen oder zum Erzeugen von Aufbauten bei dem Herstellungsverfahren von Plasma- und Elektrolumineszenz-Displays, zur Herstellung von Druckplatten, wie Offset-Druckplatten oder Siebdruckplatten, für die Herstellung von Druckformen für Reliefdrukken, planographisches Drucken, Photogravur- oder von Siebdruckformen, zur Herstellung von Reliefkopien, beispielsweise zur Herstellung von Texten in Blindenschrift, zur Herstellung von Briefmarken, zur Verwendung beim Konturätzen oder als ein Mikroresist bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen geeignet. Die Zusammensetzungen können weiterhin als durch Licht mit einem Muster versehbare dielektrische Schicht oder Beschichtung, Einkapselungsmaterial und Isolierungsbeschichtung bei der Herstellung von Computerchips, Leiterplatten und andere elektrische oder elektronische Komponenten angewendet werden. Die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen für die Beschichtungssubstrate sind beliebig.

Die neue Zusammensetzung betrifft auch eine lichtempfindliche Wärme-härtende Harzzusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung eines Lötresistmusters durch die Verwendung davon und insbesondere betrifft sie eine neue lichtempfindliche Wärme-härtende Harzzusammensetzung, geeignet als Materialien zur Herstellung von Leiterplatten, Präzisionsherstellung von Metallgegenständen, Ätzen von Glas- und Steingegenständen, Relief von Kunststoffgegenständen und Herstellung von Druckplatten und insbesondere als Lötresist für Leiterplatten und ein Verfahren zum Bilden von Lötresistmustern durch die Schritte der selektiven Belichtung einer Schicht der Harzzusammensetzung durch aktinische Strahlung durch eine Photomaske mit einem Muster und Entwickeln des unbelichteten Teils der Schicht.

Der Lötresist ist eine Substanz, die während des Lötens eines gegebenen Teils auf einer Leiterplatte verwendet wird, um das Anhaften von geschmolzenem Lot an irrelevanten Teilen zu verhindern und Schaltkreise zu schützen. Es ist deshalb erforderlich, dass er solche Eigenschaften, wie starke Anhaftung, Isolierungsbeständigkeit, Beständigkeit gegenüber Löttemperaturen, Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Beständigkeit gegen Alkali, Beständigkeit gegen Säuren und Beständigkeit gegen Plattieren, besitzt.

Weil die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eine gute thermische Stabilität aufweisen und gegen eine Inhibierung durch Sauerstoff ausreichend beständig sind, sind sie besonders für die Herstellung von Farbfiltern oder Farbmosaiksystemen, wie beispielsweise in EP 320 264 beschrieben, geeignet. Gewöhnlich werden Farbfilter zur Herstellung von LCD-Anzeigen, Projektionssystemen und Bildsensoren verwendet. Die Farbfilter können beispielsweise für ein Display und einen Bildscanner in Fernsehempfängern, Videomonitoren oder Computern, in der Flachbildschirmtechnologie usw. angewendet werden.

Die Farbfilter werden gewöhnlich durch Erzeugen von roten, grünen und blauen Pixeln und einer schwarzen Matrix auf dem Glassubstrat hergestellt. In diesen Verfahren können erfindungsgemässe photohärtbare Zusammensetzungen angewendet werden. Ein besonders bevorzugtes Verwendungsverfahren umfasst die Zugabe von gefärbten Stoffen, Farbstoffen und Pigmenten von Rot-, Grün- und Blaufarben zu der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung der Erfindung, Beschichtung des Substrats mit der Zusammensetzung, Trocknen der Beschichtung mit einer kurzen Wärmebehandlung, musterweises Belichten der Beschichtung mit aktinischer Strahlung und anschliessender Entwicklung des Musters in einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung und gegebenenfalls eine Wärmebehandlung. Somit kann mit diesem Verfahren durch anschliessendes Auftragen einer rot, grün und blau pigmentierten Beschichtung in beliebiger gewünschter Reihenfolge auf das Obere von jedem eine Farbfilterschicht mit rot-, grün- und blaufarbigem Pixeln erzeugt werden.

Die Entwicklung wird durch Auswaschen von Flächen, die nicht polymerisiert wurden, mit einer geeigneten alkalisch entwickelnden Lösung ausgeführt. Dieses Verfahren wird wiederholt, um das Bild mit mehreren Farben zu erzeugen.

In der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können mit einem Verfahren, bei dem mindestens eines oder mehrere Bildelemente auf einem transparenten Substrat gebildet und anschliessend von einer Seite des transparenten Substrats, auf dem die vorstehenden Bildelemente nicht gebildet wurden, belichtet werden, die vorstehenden Bildelemente als Licht abschirmende Masken verwendet werden. Wenn in diesem Fall beispielsweise eine Totalbelichtung vorgenommen wird, wird eine Positionseinstellung einer Maske unnötig und deshalb besteht keine Sorge um eine Positionsverschiebung und es ist möglich, alles auf dem Teil, auf dem die vorstehenden Bildelemente nicht gebildet wurden, zu härten. Weiterhin ist es in diesem Fall ebenfalls möglich, einen Teil des Bereichs, auf dem die vorstehend genannten Bildelemente unter teilweiser Verwendung einer Lichtschutzmaske nicht gebildet wurden, zu entwickeln und zu entfernen.

Da in jedem Fall kein Spalt zwischen den Bildelementen, die vorher gebildet wurden, und jenen, die sich später bildeten, erzeugt wurde, ist die vorliegende Erfindung beispielsweise zur Bildung von Material für ein Farbfilter geeignet. Das heisst, die färbenden Stoffe, Farbstoffe und Pigmente von Rot-, Grün- und Blaufarben werden zu der erfindungsgemässen lichtempfindlichen Harzzusammensetzung gegeben und das Verfahren zur Erzeugung eines Bildes wird wiederholt, unter Gewinnung von Bildelementen in den Farben Rot, Grün und Blau. Dann wird die lichtempfindliche Harzzusammensetzung, auf die beispielsweise die schwarz färbenden Materialien, Farbstoffe und Pigmente aufgetragen werden, auf die Gesamtfläche gegeben. Eine Totalbelichtung (oder eine Teilbelichtung über eine Lichtschutzmaske) kann darauf vorgenommen werden, um die Bildelemente einer schwarzen Farbe über die gesamten Räume (oder alles, jedoch ein Teilbereich der Lichtschutzmaske) zwischen den Bildelementen von Rot-, Grün- und Blaufarben zu bilden.

Zusätzlich zu einem Verfahren, bei dem die lichtempfindliche Harzzusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet wird, kann die erfindungsgemässe lichtempfindliche Harzzusammensetzung ebenso als Übertragungsmaterialschicht dienen. Das heisst, die erfindungsgemässe Harzzusammensetzung wird schichtweise direkt auf einem temporären Träger, vorzugsweise auf einem Polyethylenterephthalatfilm oder auf einem Polyethylenterephthalatfilm, auf dem eine Sauerstoff-abschirmende Schicht und eine Trennschicht oder die Trennschicht und die Sauerstoff-abschirmende Schicht vorliegen, bereitgestellt. Gewöhnlich wird darauf eine entfernbare Deckschicht, die aus einem synthetischen Harz hergestellt wird, zum Schutz bei der Handhabung laminiert. Weiterhin kann ebenso eine Schichtstruktur, in der eine Alkali-lösliche thermoplastische Harzschicht und eine Zwischenschicht auf einem temporären

Träger bereitgestellt werden, aufgetragen werden, und weiterhin wird eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung darauf bereitgestellt (JP 5-173 320-A).

Die vorstehende Deckschicht wird bei Verwendung entfernt und die lichtempfindliche Harzzusammensetzungsschicht wird auf einen permanenten Träger laminiert. Anschliessend erfolgt Abziehen zwischen jener Schicht und einem temporären Träger, wenn eine Sauerstoffschutzschicht und eine Trennschicht bereitgestellt werden, zwischen der Trennschicht und der Sauerstoffschutzschicht, wenn die Trennschicht und die Sauerstoffschutzschicht bereitgestellt werden und zwischen dem temporären Träger und der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht, wenn entweder die Trennschicht oder die Sauerstoffschutzschicht nicht bereitgestellt werden und der temporäre Träger entfernt wird.

Ein Metallträger, Glas, Keramik und ein Kunstharzfilm können als Träger für einen Farbfilter verwendet werden. Glas und ein Kunstharzfilm, der transparent ist und ausgezeichnete Masshaltigkeit aufweist, ist besonders bevorzugt.

Die Dicke der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht ist gewöhnlich 0,1 bis 50 Mikrometer und insbesondere 0,5 bis 5 Mikrometer.

Eine verdünnte wässrige Lösung einer alkalischen Substanz kann als Entwicklungslösung für die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, wenn die Zusammensetzung Alkali-lösliches Harz oder Alkali-lösliche Monomere oder Oligomere enthält, und weiterhin ist ebenfalls eine Entwicklerlösung, die durch Zugabe einer kleinen Menge eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, dazu, hergestellt wird, eingeschlossen.

Beispiele für geeignete alkalische Stoffe schliessen Alkalimetallhydroxide (beispielsweise Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid), Alkalimetallcarbonate (beispielsweise Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat), Alkalimetallbicarbonate (beispielsweise Natriumbicarbonat und Kaliumbicarbonat), Alkalimetallsilicate (beispielsweise Natriumsilicat und Kaliumsilicat), Alkalimetallmetasilicate (beispielsweise Natriummetasilicat und Kaliummetasilicat), Triethanolamin, Diethanolamin, Monoethanolamin, Morpholin, Tetraalkylammoniumhydroxide (beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxid) oder Trinatriumphosphat, ein. Die Konzentration der alkalischen Substanz ist 0,01 bis 30 Gewichts-% und der pH-Wert ist vorzugsweise 8 bis 14.

Geeignete organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, schliessen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalcohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-methoxypropionat, Essigsäure-n-butylester, Benzylalkohol, Aceton, Methylcyclohexanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, 2-Pentanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidinon ein. Die Konzentration des organischen Lösungsmittels, das mit Wasser mischbar ist, ist 0,1 bis 30 Gewichts-%.

Weiterhin kann ein der Öffentlichkeit bekanntes Tensid zugegeben werden. Die Konzentration des Tensids ist vorzugsweise 0,001 bis 10 Gewichts-%.

Die erfindungsgemässe lichtempfindliche Harzzusammensetzung kann ebenfalls mit organischen Lösungsmitteln, einschliesslich Gemischen von zwei oder mehreren Lösungsmitteln, die keine alkalischen Verbindungen enthalten, entwickelt werden. Geeignete Lösungsmittel schliessen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalcohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-methoxypropionat, Essigsäure-butylester, Benzylalkohol, Aceton, Methylcyclohexanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, 2-Pentanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidinon ein. Gegebenenfalls kann Wasser zu diesen Lösungsmitteln bis zu einem Anteil, bei dem noch eine klare Lösung erhalten wird und bei dem ausreichend Löslichkeit der unbelichteten Flächen der lichtempfindlichen Zusammensetzung beibehalten wird, zugesetzt werden.

Die Entwicklerlösung kann in allen dem Fachmann bekannten Formen, beispielsweise in Form einer Badlösung, Aufschlämmung oder einer Sprühlösung, verwendet werden. Um den nicht gehärteten Teil der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht zu entfernen, können die Verfahren, wie Reiben mit einer Rotationsbürste und Reiben mit einem nassen Schwamm, kombiniert werden. Gewöhnlich ist die Temperatur der Entwicklerlösung bei und um Raumtemperatur bis 40°C. Die Entwicklungszeit ist gemäss der speziellen Art der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, der Alkalinität und der Temperatur der Entwicklerlösung und der Art und Konzentration des organischen Lösungsmittels, in dem Fall, wo es verwendet wird, veränderbar. Gewöhnlich ist sie 10 Sekunden bis 2 Minuten. Es ist möglich, einen Spülschritt nach den Entwicklungsarbeiten anzufügen.

Eine letzte Wärmebehandlung wird vorzugsweise nach der Entwicklung ausgeführt. Folglich wird ein Träger mit einer Schicht, die durch Belichten (nachstehend als eine photogehärtete Schicht bezeichnet) photopolymerisiert wird, in einem Elektroofen und einem Trockner erhitzt oder die lichtgehärtete Schicht wird mit einer Infrarotlampe bestrahlt oder auf einer Heizplatte erhitzt. Die Heiztemperatur und -zeit hängen von der verwendeten Zusammensetzung und der Dicke der gebildeten Schicht ab. Im Allgemeinen wird vorzugsweise Erhitzen bei etwa 120°C bis etwa 250°C für etwa 5 bis etwa 60 Minuten angewendet.

Das Pigment, das in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthalten sein kann, einschliesslich einer pigmentierten Farbfilterresistzusammensetzung, ist vorzugsweise ein verarbeitetes Pigment, beispielsweise ein pulverförmiges oder pastenartiges Produkt, das durch feines Dispergieren eines Pigments in mindestens einem Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylharz, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer, Maleinsäureharz und Ethylcelluloseharz, hergestellt wird.

Das rote Pigment umfasst beispielsweise ein Pigment vom Anthrachinontyp allein, ein Pigment vom Perylontyp allein oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem von ihnen und einem gelben Pigment vom Disazotyp oder einem gelben Pigment vom Isoindolintyp, insbesondere C.I. Pigment Red 177 allein, C.I. Pigment Red 155 allein oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem Mitglied von C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 155 und C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Yellow 139 («C.I.» bezieht sich auf Color Index, der dem Fachmann bekannt und der Öffentlichkeit verfügbar ist).

Weitere geeignete Beispiele für das Pigment sind C.I. Pigment Red 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 und C.I. Pigment Yellow 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 und C.I. Pigment Orange 43.

Das grüne Pigment umfasst beispielsweise ein Pigment vom halogenierten Phthalocyanintyp allein oder dessen Gemisch mit einem gelben Pigment vom Disazotyp oder einem gelben Pigment vom Isoindolintyp, insbesondere C.I. Pigment Green 7 allein, C.I. Pigment Green 36 allein, C.I. Pigment Green 37 allein oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem Mitglied von C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36, C.I. Pigment Green 37, C.I. Pigment Green 136 und C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Yellow 139. Andere geeignete grüne Pigmente sind C.I. Pigment Green 15 und 25.

Beispiele für geeignete blaue Pigmente sind Pigmente vom Phthalocyanintyp, die entweder einzeln oder in Kombination mit einem violetten Pigment vom Dioxazintyp verwendet werden, beispielsweise eine Kombination von C.I. Pigment Blue 15:3 und C.I. Pigment Violet 23. Weitere Beispiele für blaue Pigmente sind jene von C.I. Blue 15:3, 15:4, 15:6, 16 und 60, d.h. Phthalocyanine C.I. Pigment Blue 15:3 oder Phthalocyanine C.I. Pigment Blue 15:6. Andere geeignete Pigmente sind jene, wie C.I. Pigment Blue 22, 28, C.I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 und C.I. Orange 73.

Das Pigment der photopolymeren schwarzen Matrix-Zusammensetzung umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Russ, Titanschwarz und Eisenoxid. Jedoch kann auch ein Gemisch von anderen Pigmenten, die insgesamt ein schwarzes Aussehen ergeben, verwendet werden. Beispielsweise können auch C.I. Pigment Black 1 und 7 einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Für eine beliebige Farbe können Kombinationen von mehr als zwei Pigmenten ebenfalls verwendet werden. Besonders geeignet in Farbfilteranwendungen sind pulverförmig verarbeitete Pigmente, die durch feines Dispergieren der vorstehend erwähnten Pigmente in einem Harz hergestellt werden.

Die Konzentration des Pigments in der gesamten Feststoffkomponente (Pigment von verschiedenen Farben und Harz) liegt beispielsweise im Bereich von 5% bis 80 Gewichts-%, insbesondere im Bereich von 20% bis 45 Gewichts-%.

Die Pigmente in der Farbfilterresistzusammensetzung haben vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser, der kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht (400 nm bis 700 nm) ist. Besonders bevorzugt ist ein mittlerer Pigmentdurchmesser von <100 nm.

Falls erforderlich, können die Pigmente in der lichtempfindlichen Zusammensetzung durch Vorerhitzen der Pigmente mit einem Dispersionsmittel, um die Dispersionsstabilität des Pigments in der flüssigen Formulierung zu verbessern, stabilisiert werden.

Beispiele für Farbfilterresists, die Zusammensetzung solcher Resists und die Verarbeitungsbedingungen werden von T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Band 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Band 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, Seiten S15-S18; US 5 368 976; US 5 800 952; US 5 882 843; US 5 879 855; US 5 866 298; US 5 863 678; JP 06-230 212-A; EP 320 264; JP 09-269 410-A; JP 10-221 843-A; JP 01-090 516-A; JP 10-171 119-A, US 5 821 016, US 5 847 015, US 5 882 843, US 5 719 008, EP 881 541 oder EP 902 327 angegeben.

Die erfindungsgemässen Photostarter können als Farbfilterresists, beispielsweise wie jene, die vorstehend als beispielhaft angegeben wurden, verwendet werden oder können teilweise oder vollständig die bekannten Photostarter in solchen Resists ersetzen. Es ist für den Fachmann selbstverständlich, dass die Verwendung der neuen erfindungsgemässen Photostarter nicht auf die speziellen Bindemittelharze, Vernetzer und Formulierungen der Farbfilterresistbeispiele, die nachstehend angegeben werden, begrenzt ist, sondern dass sie in Verbindung mit einer beliebigen radikalisch polymerisierbaren Komponente, in Kombination mit einem Farbstoff oder Farbpigment oder latenten Pigment, unter Bildung einer lichtempfindlichen Farbfilterdruckfarbe oder eines Farbfilterresists verwendet werden können.

Folglich ist ein Gegenstand der Erfindung auch ein Farbfilter, hergestellt durch Bereitstellen von roten, grünen und blauen (RGB) Farbelementen und gegebenenfalls einer schwarzen Matrix, wobei alle ein lichtempfindliches Harz und ein Pigment auf einem transparenten Substrat umfassen, und Bereitstellen einer transparenten Elektrode, entweder auf der Oberfläche des Substrats oder auf der Oberfläche der Farbfilterschicht, wobei das lichtempfindliche Harz ein polyfunktionelles Acrylatmonomer, ein organisches Polymerbindemittel und einen Photopolymerisationsstarter der Formel I, II, III, IV oder V, wie vorstehend beschrieben, umfasst. Die Monomer- und Bindemittelkomponenten sowie geeignete Pigmente sind wie vorstehend beschrieben. Bei der Herstellung der Farbfilter kann die transparente Elektroden-

schicht entweder auf die Oberfläche des transparenten Substrats aufgetragen werden oder kann auf der Oberfläche der roten, grünen und blauen Bildelemente und der schwarzen Matrix bereitgestellt werden. Das transparente Substrat ist beispielsweise ein Glassubstrat, das auf seiner Oberfläche zusätzlich eine Elektrodenschicht aufweisen kann. Es ist bevorzugt, zwischen den Farbflächen von verschiedener Farbe eine schwarze Matrix aufzutragen, um den Kontrast eines Farbfilters zu verbessern.

Anstelle des Erzeugens einer schwarzen Matrix unter Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung und Bemustern der schwarzen lichtempfindlichen Zusammensetzung photolithographisch durch musterweise Belichtung (das heisst durch eine geeignete Maske), um das schwarze Muster, das die rot, grün und blau gefärbten Flächen auf dem transparenten Substrat separiert, zu bilden, ist es alternativ möglich, eine anorganische schwarze Matrix zu verwenden. Eine solche anorganische schwarze Matrix kann aus abgeschiedenem (d.h. gesputtertem) Metall-(d.h. Chrom)-Film auf dem transparenten Substrat durch ein geeignetes Bebilderungsverfahren, beispielsweise durch Anwenden von photolithographisches Bemustern, mit Hilfe eines Ätzresists, Ätzen der anorganischen Schicht auf den durch den Ätzresist nicht geschützten Flächen und dann Entfernen des verbleibenden Ätzresist, gebildet werden.

Es gibt andere bekannte Verfahren, wie und bei welchem Schritt in dem Farbfilterherstellungsverfahren die schwarze Matrix aufgetragen werden kann. Sie kann entweder direkt auf das transparente Substrat vor der Bildung des roten, grünen und blauen (RGB) Farbfilters, wie bereits vorstehend erwähnt, aufgetragen werden, oder kann nachdem der RGB-Farbfilter auf dem Substrat gebildet ist, aufgetragen werden.

In einer anderen Ausführungsform eines Farbfilters für eine Flüssigkristallanzeige gemäss US 5 626 796 kann die schwarze Matrix auch auf das Substrat, das dem RGB-Farbfilterelement-tragenden Substrat gegenüberliegt, aufgetragen werden, das von dem vorangehenden durch eine Flüssigkristallschicht getrennt ist.

Wenn die transparente Elektrodenschicht nach dem Auftragen der RGB-Farbfilterelemente und – gegebenenfalls – der schwarzen Matrix abgeschieden ist, kann ein weiterer Überzugsfilm als Schutzschicht auf die Farbfilterschicht vor der Abscheidung der Elektrodenschicht, beispielsweise wie in US 5 650 263 beschrieben, aufgetragen werden.

Um eine Überzugsschicht eines Farbfilters zu bilden, werden lichtempfindliches Harz oder Wärme-härtende Harzzusammensetzungen angewendet. Die erfindungsgemässe lichtempfindliche Zusammensetzung kann auch verwendet werden, um solche Überzugsschichten zu bilden, weil ein gehärteter Film der Zusammensetzung in der Ebenheit, Härte, chemischen Beständigkeit und Wärmebeständigkeit, Transparenz, insbesondere im sichtbaren Bereich, Anhaftung an ein Substrat, ausgezeichnet ist und zur Bildung eines transparenten leitfähigen Films, beispielsweise eines ITO-Films darauf, geeignet ist. Bei der Herstellung einer Schutzschicht gab es eine Forderung, dass nicht notwendige Teile der Schutzschicht, beispielsweise beim Anreissen von Linien zum Schneiden des Substrats und beim Bonden von Pads von Festkörpersensoren, von dem Substrat, wie in JP57-42 009-A, JP1-130 103-A und JP1-134 306-A beschrieben, entfernt werden sollten. In dieser Hinsicht ist es schwierig, selektiv eine Schutzschicht mit guter Präzision unter Verwendung der vorstehend erwähnten Wärme-härtenden Harze zu bilden. Die lichtempfindliche Zusammensetzung ermöglicht jedoch eine leichte Entfernung der nicht notwendigen Teile der Schutzschicht durch Photolithographie.

Es ist dem Fachmann klar, dass die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzungen zum Erzeugen roter, grüner und blauer Farbpixel und einer schwarzen Matrix zur Herstellung eines Farbfilters, ungeachtet der vorstehend beschriebenen Unterschiede beim Verarbeiten, ungeachtet der zusätzlichen Schichten, die aufgetragen werden können und ungeachtet der Unterschiede in dem Aufbau des Farbfilters verwendet werden können. Die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung zur Bildung gefärbter Elemente sollte nicht als durch die jeweiligen Konstruktionen und Herstellungsverfahren solcher Farbfilter eingeschränkt angesehen werden.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemässe Farbfilterresist-Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine Additions-polymerisierbare monomere Verbindung als Komponente (a).

Beispielsweise können die nachstehenden Verbindungen einzeln oder in Kombination mit anderen Monomeren, als das Additions-polymerisierbare Monomer, mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, angewendet werden. Insbesondere schliessen sie (Meth)acrylsäure-t-butylester, Di(meth)acrylsäure-ethylenglycolester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester, Di(meth)acrylsäuretriethylenglycolester, Tri(meth)acrylsäuretrimethylolpropanester, Di(meth)acrylsäure-2-ethyl-2-butylpropandiolester, Tri(meth)acrylsäurepentaerythritester, Tetra(meth)acrylsäurepentaerythritester, Hexa(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Penta(meth)acrylsäuredipentaerythritester, polyoxyethyliertes Tri(meth)acrylsäuretrimethylolpropanester, Tris(2-(meth)acryloyloxyethyl)isocyanurat, 1,4-Diisopropenylbenzol, (Meth)acrylsäure-1,4-dihydroxybenzolester, Di(meth)acrylsäuredecamethylen-glycolester, Styrol, Diallylfumarat, Triallyltrimellitat, (Meth)acrylsäurelaurylester, (Meth)acrylamid und Xylolbis(meth)acrylamid ein. Weiterhin kann ein Reaktionsprodukt einer Verbindung mit einer Hydroxylgruppe, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester und Mono(meth)acrylsäurepolyethylenglycolester mit Diisocyanat, wie Hexamethylen-diisocyanat, Toluoldiisocyanat und Xyloldiisocyanat, verwendet werden. Insbesondere bevorzugt sind Tetraacrylsäurepentaerythritester, Hexaacrylsäuredipentaerythritester, Pentaacrylsäuredipentaerythritester und Tris-(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat.

In einer Farbfilterresist-Zusammensetzung ist die Gesamtmenge der in der photopolymerisierbaren Zusammensetzung enthaltenen Monomere vorzugsweise 5 bis 80 Gewichts-%, insbesondere 10 bis 70 Gewichts-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der Zusammensetzung, d.h. die Menge aller Komponenten, ohne das/die Lösungsmittel.

5 Als in der Farbfilterresist-Zusammensetzung verwendetes Bindemittel, das in einer alkalischen wässrigen Lösung löslich ist und in Wasser unlöslich ist, kann beispielsweise ein Homopolymer einer polymerisierbaren Verbindung mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen im Molekül oder ein Copolymer von zwei oder mehreren Arten davon
10 und ein Copolymer von einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren ungesättigten Bindungen, die mit diesen Verbindungen copolymerisierbar sind, und keine Säuregruppe enthalten, verwendet werden. Solche Verbindungen können durch Copolymerisieren von einer oder mehreren Arten einer Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen im Molekül mit einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren ungesättigten Bindungen, die mit diesen Verbindungen copolymerisierbar sind und keine Säuregruppe enthalten, erhalten werden. Beispiele für Säuregruppen sind eine Gruppe -COOH, eine Gruppe -SO₃H, eine Gruppe -SO₂NHCO-, eine phenolische Hydroxygruppe, eine Gruppe -SO₂NH- und eine Gruppe -CO-NH-CO-. Unter diesen ist eine Verbindung mit hohem Molekulargewicht mit einer Gruppe -COOH besonders bevorzugt.

Vorzugsweise umfasst das organische Polymerbindemittel in der Farbfilterresist-Zusammensetzung ein Alkali-lösliches Copolymer, das als Additions-polymerisierbare Monomereinheit mindestens eine ungesättigte organische Säureverbindung, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen, umfasst. Es ist bevorzugt, als ein weiteres Comonomer für das Polymerbindemittel eine ungesättigte organische Säureesterverbindung, wie Acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, Styrol und dergleichen, zum Ausgleich der Eigenschaften, wie Alkalilöslichkeit, Adhäsionsfestigkeit, chemische Beständigkeit, usw., anzuwenden.

Das organische Polymerbindemittel kann entweder ein statistisches Copolymer oder ein Block-Copolymer, beispielsweise wie in US 5 368 976 beschrieben, sein.

Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen im Molekül schliessen die nachstehenden Verbindungen ein:

30 Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylbenzoesäure und Zimtsäure sind Beispiele für die polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -COOH und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in einem Molekül.

Vinylbenzolsulfonsäure und 2-(Meth)acrylamid-2-methylpropansulfonsäure sind Beispiele der polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -SO₃H und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen.

N-Methylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Ethylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Phenylsulfonyl(meth)acrylamid und N-(p-Methylphenylsulfonyl)(meth)acrylamid sind Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -SO₂NHCO- und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen.

Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxygruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in einem Molekül schliessen Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, Dihydroxyphenyl(meth)acrylamid, (Meth)acrylsäurehydroxyphenylcarbonyloxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxyphenyloxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxyphenylthioethylester, (Meth)acrylsäuredihydroxyphenylcarbonyloxyethylester, (Meth)acrylsäuredihydroxyphenyloxyethylester und (Meth)acrylsäuredihydroxyphenylthioethylester ein.

Beispiele für die polymerisierbare Verbindung mit einer oder mehreren Gruppen -SO₂NH- und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen im Molekül schliessen Verbindungen, die durch Formeln (a) oder (b) wiedergegeben werden, ein:

50 $\text{CH}_2 = \text{CHA}_1\text{-Y}_1\text{-A}_2\text{-SO}_2\text{-NH-A}_3$, (a) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 = \text{CHA}_4\text{-Y}_2\text{-A}_5\text{-NH-SO}_2\text{-A}_6$ (b)
worin Y₁ und Y₂ jeweils -COO-, -CONA₇- oder eine Einfachbindung wiedergeben; A₁ und A₄ jeweils H oder CH₃ wiedergeben; A₂ und A₅ jeweils C₁-C₁₂Alkylen, gegebenenfalls mit einem Substituenten, Cycloalkylen, Arylen oder Aralkylen oder C₂-C₁₂Alkylen, worin eine Ethergruppe oder eine Thioethergruppe eingebaut sind, Cycloalkylen, Arylen oder Aralkylen wiedergeben; A₃ und A₆ jeweils H, C₁-C₁₂Alkyl, gegebenenfalls mit einem Substituenten, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe wiedergeben; und A₇ H, C₁-C₁₂Alkyl, gegebenenfalls mit einem Substituenten, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe wiedergibt.

Die polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -CO-NH-CO- und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen schliessen Maleimid und N-Acryloylacrylamid ein. Diese polymerisierbaren Verbindungen werden zu Verbindungen mit höherem Molekulargewicht, umfassend eine Gruppe -CO-NH-CO-, worin ein Ring zusammen mit einer primären Kette durch Polymerisation gebildet wird. Weiterhin kann auch ein Methacrylsäurederivat und ein Acrylsäurederivat jeweils mit einer Gruppe -CO-NH-CO- gebildet werden. Solche Methacrylsäurederivate und die Acrylsäurederivate schliessen beispielsweise ein Methacrylamidderivat, wie N-Acetylmethacrylamid, N-Propionylmethacrylamid, N-Butanoylmethacrylamid, N-Pentanoylmethacrylamid, N-Decanoylmethacrylamid, N-Dodecanoyl-

methacrylamid, N-Benzoylmethacrylamid, N-(p-Methylbenzoyl)methacrylamid, N-(p-Chlorbenzoyl)methacrylamid, N-(Naphthylcarbonyl)methacrylamid, N-(Phenylacetyl)-methacrylamid und 4-Methacryloylaminophthalimid und ein Acrylamidderivat mit dem gleichen Substituenten wie diese ein. Diese polymerisierbaren Verbindungen polymerisieren zu Verbindungen mit einer Gruppe -CO-NH-CO- in einer Seitenkette.

Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindung(en) und ohne Säuregruppe schliessen eine Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung, ausgewählt aus (Meth)acrylaten, (Meth)acrylamiden, einer Acrylverbindung, Vinylethern, Vinylestern, Styrolen und Crotonaten, ein und schliessen insbesondere (Meth)acrylate, wie (Meth)acrylsäurealkylester oder substituierten (Meth)acrylsäurealkylester (beispielsweise (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurepropylester, (Meth)acrylsäureisopropylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäureamylester, (Meth)acrylsäurehexylester, (Meth)acrylsäurecyclohexylester, (Meth)acrylsäureethylhexylester, (Meth)acrylsäureoctylester, (Meth)acrylsäure-t-octylester, (Meth)acrylsäurechlorethylester, (Meth)acrylsäureallylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-4-hydroxybutylester, (Meth)acrylsäure-2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-5-hydroxypentylester, (Meth)acrylsäuretrimethylolpropanmonoester, (Meth)acrylsäurepentaerythritmonoester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäuremethoxybenzylester, (Meth)acrylsäurechlorbenzylester, (Meth)acrylsäurefurfurylester, (Meth)acrylsäuretetrahydrofurfurylester, (Meth)acrylsäurephenoxyethylester, und (Meth)acrylsäurearylester (beispielsweise (Meth)acrylsäurephenylester, (Meth)acrylsäurecresylester und (Meth)acrylsäurenaphthylester; (Meth)acrylamide, wie (Meth)acrylamid, N-Alkyl(meth)acrylamid (die Alkylgruppe schliesst beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, t-Butyl, Heptyl, Octyl, Ethylhexyl, Cyclohexyl, Hydroxyethyl und Benzyl ein), N-Aryl(meth)acrylamid (die Arylgruppe schliesst beispielsweise Phenyl, Toly, Nitrophenyl, Naphthyl und Hydroxyphenyl ein), N,N-Dialkyl(meth)acrylamid (die Alkylgruppe schliesst beispielsweise Methyl, Ethyl, Butyl, Isobutyl, Ethylhexyl und Cyclohexyl ein), N,N-Diaryl(meth)acrylamid (die Arylgruppe schliesst beispielsweise Phenyl ein), N-Methyl-N-phenyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl-N-methyl(meth)acrylamid, N-2-Acetamid-ethyl-N-acetyl(meth)acrylamid, N-(Phenylsulfonyl)(meth)acrylamid und N-(p-Methylphenyl-sulfonyl)(meth)acrylamid;

eine Allylverbindung, wie Allylester (beispielsweise Essigsäureallylester, Capronsäureallylester, Caprylsäureallylester, Laurinsäureallylester, Palmitinsäureallylester, Stearinsäureallylester, Benzoessäureallylester, Acetessigsäureallylester und Milchsäureallylester), und Allyloxyethanol;

Vinylether, wie Alkylvinylether (die Alkylgruppe schliesst beispielsweise Hexyl, Octyl, Decyl, Ethylhexyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Chlorethyl, 1-Methyl-2,2-dimethylpropyl, 2-Ethylbutyl, Hydroxyethyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethylaminoethyl, Diethylaminoethyl, Butylaminoethyl, Benzyl und Tetrahydrofurfuryl ein), und Vinylarylether (die Arylgruppe schliesst beispielsweise Phenyl, Toly, Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, Naphthyl und Anthranyl ein);

Vinylester, wie Buttersäurevinylester, Isobuttersäurevinylester, Trimethylessigsäurevinylester, Diethylessigsäurevinylester, Baratsäurevinylester, Capronsäurevinylester, Chloressigsäurevinylester, Dichloressigsäurevinylester, Methoxyessigsäurevinylester, Butoxyessigsäurevinylester, Phenylessigsäurevinylester, Acetessigsäurevinylester, Milchsäurevinylester, b-Phenylbuttersäurevinylester, Vinylcyclohexylcarboxylat, Benzoessäurevinylester, Salicylsäurevinylester, Chlorbenzoessäurevinylester, Tetrachlorbenzoessäurevinylester und Naphthoesäurevinylester;

Styrole, wie Styrol, Alkylstyrol (beispielsweise Methylstyrol, Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, Ethylstyrol, Diethylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Hexylstyrol, Cyclohexylstyrol, Decylstyrol, Benzylstyrol, Chlor-methylstyrol, Trifluormethylstyrol, Ethoxymethylstyrol und Acetoxymethylstyrol), Alkoxystyrol (beispielsweise Methoxystyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol und Dimethoxystyrol) und Halogenstyrol (beispielsweise Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Trichlorstyrol, Tetrachlorstyrol, Pentachlorstyrol, Bromstyrol, Dibromstyrol, Jodstyrol, Fluorstyrol, Trifluorstyrol, 2-Brom-4-trifluormethylstyrol und 4-Fluor-3-trifluormethylstyrol);

Crotonate, wie Crotonsäurealkylester (beispielsweise Crotonsäurebutylester, Crotonsäurehexylester und Monocrotonsäureglycerinester);

Itaconsäuredialkylester (beispielsweise Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester und Itaconsäuredibutylester);

Maleinsäure- oder Fumarsäuredialkylester (beispielsweise Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredibutylester); und (Meth)acrylnitril, ein.

Es können ebenso Hydroxystyrol-Homo- oder -Copolymere oder ein Phenolharz vom Novolaktyp, beispielsweise Poly(hydroxystyrol) und Poly(hydroxystyrol-Covinylcyclohexanol), ein Novolakharz, ein Cresolnovolakharz und ein halogeniertes Phenolnovolakharz verwendet werden. Insbesondere schliesst dies beispielsweise die Methacrylsäure-Copolymere, die Acrylsäure-Copolymere, die Itaconsäure-Copolymere, die Crotonsäure-Copolymere, die Maleinsäureanhydrid-Copolymere, beispielsweise mit Styrol als ein Comonomer, und Maleinsäure-Copolymere, und insbesondere veresterte Maleinsäure-Copolymere, jeweils beispielsweise in JP 59-44 615-B4 (der Ausdruck «JP-B4», wie hierin verwendet, bezieht sich auf geprüfte Japanische Patentveröffentlichung), JP 54-34 327-B4, JP 58-12 577-B4 und JP 54-25 957-B4, JP 59-53 836-A, JP 59-71 048-A, JP 60-159 743-A, JP 60-258 539-A, JP 1-152 449-A, JP 2-199 403-A und JP 2-199 404-A beschrieben und deren Copolymere, die weiter mit einem Amin umgesetzt werden, wie beispielsweise in US 5 650 263 offenbart, ein; weiterhin kann ein Cellulosederi-

vat mit einer Carboxylgruppe an einer Seitenkette verwendet werden und insbesondere bevorzugt sind Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester und (Meth)acrylsäure und Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und anderen Monomeren, beispielsweise in US 41 39 391, JP 59-44 615-B4, JP 60-159 743-A und JP 60-258 539-A beschrieben.

5 Bezüglich jener Carbonsäuregruppen unter den vorstehenden organischen Bindemittelpolymeren ist es möglich, einige oder alle der Carbonsäuregruppen mit (Meth)acrylsäureglycidylester oder einem Epoxy(meth)acrylat umzusetzen, unter Gewinnung von photopolymerisierbaren organischen Bindemittelpolymeren zum Zweck der Verbesserung der Lichtempfindlichkeit, Beschichtungsfilmfestigkeit, Beschichtungslösungsmittel- und chemischen Beständigkeit und der Anhaftung an dem Substrat. Beispiele werden in JP 50-34 443-B4 und JP 50-34 444-B4, US 5 153 095, von T. Kudo et al. in J. Appl. Phys., Band 37 (1998), Seiten 3594-3603, US 5 677 385 und US 5 650 233 offenbart.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Bindemittel ist vorzugsweise 500 bis 1 000 000, z.B. 3000 bis 1 000 000, bevorzugter 5000 bis 400 000.

15 Diese Verbindungen können einzeln oder als ein Gemisch von zwei oder mehreren Arten verwendet werden. Der Anteil des Bindemittels in der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung ist vorzugsweise 10 bis 95 Gewichts-%, bevorzugter 15 bis 90 Gewichts-%, bezogen auf die gesamten Feststoffe.

Weiterhin kann in dem Farbfilter die gesamte Feststoffkomponente von jeder Farbe einen ionischen Verunreinigungsfänger, z.B. eine organische Verbindung mit einer Epoxygruppe, enthalten. Die Konzentration des ionischen Verunreinigungsfängers in der gesamten Feststoffkomponente liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 Gewichts-% bis 10 Gewichts-%. Beispiele für Farbfilter, insbesondere bezüglich der vorstehend beschriebenen Kombinationen von Pigmenten, und ionischen Verunreinigungsfänger sind in EP 320 264 angegeben. Es ist selbstverständlich, dass die erfindungsgemässen Photostarter, d.h. die Verbindungen der Formeln I, II, III und IV, in den in EP 320 264 beschriebenen Farbfilterformulierungen die Triazinstarterverbindungen ersetzen können.

25 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können zusätzlich ein Vernetzungsmittel, das durch eine Säure, wie beispielsweise in JP 10 221 843-A beschrieben ist, aktiviert wird, und eine Verbindung, die thermisch oder durch aktinische Strahlung Säure erzeugt und die eine Vernetzungsreaktion aktiviert, umfassen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch latente Pigmente umfassen, die während der Wärmebehandlung des latenten Pigments, das ein lichtempfindliches Muster oder eine derartige Beschichtung enthält, in fein dispergierte Pigmente überführt werden. Die Wärmebehandlung kann nach Belichten oder nach Entwicklung der latenten, Pigment enthaltenden, mit Licht bebildbaren Schicht ausgeführt werden. Solche latenten Pigmente sind lösliche Pigmentvorstufen, die mit Hilfe von chemischen, thermischen, photolytischen oder Strahlungs-induzierten Verfahren, wie beispielsweise in US 5 879 855 beschrieben, in unlösliche Pigmente überführt werden können. Die Umwandlung solcher latenter Pigmente kann durch Zugabe einer Verbindung, die bei aktinischer Bestrahlung Säure erzeugt oder durch Zugabe einer sauren Verbindung zu der Zusammensetzung verstärkt werden. Deshalb kann ebenfalls ein Farbfilterresist hergestellt werden, der ein latentes Pigment in einer erfindungsgemässen Zusammensetzung umfasst.

40 Die erfindungsgemässe lichtempfindliche Zusammensetzung kann geeigneterweise zum Erzeugen eines Farbfilters verwendet werden, ist jedoch nicht auf diese Anwendung beschränkt. Sie ist ebenfalls für ein Aufzeichnungsmaterial, ein Resistmaterial, eine Schutzschicht, eine dielektrische Schicht in Anzeigenanwendungen und Anzeigeelementen, einen Anstrichstoff und eine Druckfarbe verwendbar.

Die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzungen sind auch zur Herstellung isolierender Zwischenschichten oder dielektrischer Schichten in einer Flüssigkristallanzeige und insbesondere einer Flüssigkristallanzeige vom Reflexionstyp, einschliesslich eines Displays vom aktiven Matrixtyp mit einem Dünnschichttransistor (TFT) als schaltendes Bauelement und passiven Matrixtyp ohne schaltendes Bauelement, geeignet.

50 In den letzten Jahren wurden Flüssigkristallanzeigen aufgrund ihrer geringen Dicke und ihres leichten Gewichts in breitem Umfang beispielsweise für Taschenfernseher und Kommunikationsterminals verwendet. Eine Flüssigkristallanzeige vom Reflexionstyp ohne das Erfordernis der Anwendung von Hintergrundlicht wird besonders gefordert, da sie sehr dünn und von geringem Gewicht ist und da sie die Leistungsaufnahme deutlich vermindern kann. Auch wenn jedoch ein Hintergrundlicht bei einer gegenwärtig erhältlichen Farbflüssigkristallanzeige vom Transmissionstyp abgenommen wird und an die untere Fläche der Anzeige eine Lichtreflexionsplatte angefügt wird, würde es dahingehend ein Problem geben, dass dann der Wirkungsgrad der Nutzung von Licht gering ist und eine praktisch verwendbare Helligkeit nicht möglich ist.

Als eine Lösung für dieses Problem wurden verschiedene Flüssigkristallanzeigen vom Reflexionstyp zur Erhöhung des Wirkungsgrads der Nutzung von Licht vorgeschlagen. Beispielsweise ist eine bestimmte Flüssigkristallanzeige vom Reflexionstyp so ausgelegt, dass sie eine Pixelelektrode mit Reflexionsfunktion einschliesst.

Die Flüssigkristallanzeige vom Reflexionstyp schliesst ein isolierendes Substrat und ein gegenüber angeordnetes Substrat, das von dem isolierenden Material beabstandet ist, ein. Der Raum zwischen den Substraten ist mit Flüssigkristallen gefüllt. Eine Gateelektrode wird auf dem isolierenden Substrat gebildet und sowohl die Gateelektrode als auch das isolierende Substrat werden mit einem Gateisoli-

onsfilm bedeckt. Eine Halbleiterschicht wird dann auf dem Gateisolationsfilm auf der Gateelektrode gebildet. Eine Sourceelektrode und eine Drainelektrode werden ebenfalls auf dem Gateisolationsfilm in Kontakt mit der Halbleiterschicht gebildet. Die Sourceelektrode, die Drainelektrode, die Halbleiterelektrode und die Gateelektrode arbeiten miteinander, und stellen somit ein TFT vom Bodengatetyp als schaltendes Bauelement dar.

Ein Zwischenschichtisolationsfilm wird gebildet, der die Sourceelektrode, der Drainelektrode, die Halbleiterschicht und den Gateisolationsfilm damit bedeckt. Ein Kontaktloch wird durch den Zwischenschichtisolationsfilm auf der Drainelektrode gebildet. Eine aus Aluminium hergestellte Pixelelektrode wird auf sowohl dem Zwischenschichtisolationsfilm als auch auf einer inneren Seitenwand des Kontaktlochs gebildet. Die Drainelektrode des TFT ist schliesslich mit der Pixelelektrode durch den Zwischenschichtisolationsfilm in Kontakt. Der Zwischenschichtisolationsfilm(-schicht) ist im Allgemeinen so ausgelegt, dass er eine aufgeraute Oberfläche aufweist, durch die die Pixelelektrode als eine Reflexionsplatte wirkt, die Licht streut, um einen breiteren Betrachtungswinkel zu erreichen.

Die Flüssigkristallanzeige vom Reflexionstyp erhöht dadurch, dass die Pixelelektrode als eine Lichtreflexionsplatte wirkt, den Wirkungsgrad zur Nutzung von Licht deutlich.

In der vorstehend erwähnten Flüssigkristallanzeige vom Reflexionstyp ist der Zwischenschichtisolationsfilm so konstruiert, dass er durch Photolithographie erzeugte Vorsprünge und Einschnitte aufweist. Um für eine Oberflächenrauigkeit und zur Bildung von Kontaktlöchern eine geringe Grösse der Vorsprünge und Einschnitte in der Grössenordnung von Mikrometern zu bilden und zu steuern, werden Photolithographieverfahren unter Verwendung von positiven und negativen Photoresists angewendet. Für diese Resists sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besonders geeignet.

Die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzungen können weiterhin zur Herstellung von Abstandshaltern, die den Zellspalt des Flüssigkristallteils in einem Flüssigkristallanzeigedisplays steuern, verwendet werden. Da die Eigenschaften von durchgelassenem oder reflektiertem Licht durch die Flüssigkristallschicht in einer Flüssigkristallanzeige von dem Zellspalt abhängen, sind die genaue Dicke und Gleichförmigkeit über dem Pixelarray kritische Parameter für die Leistung der Flüssigkristallanzeigeeinheit. In einer Flüssigkristallzelle wird der Raum zwischen den Substraten in der Zelle durch weiträumig verteilte wenige Glas- oder Polymerkugeln, die etwa einige Mikrometer im Durchmesser aufweisen, als Abstandshalter zwischen den Substraten gehalten. Die Abstandshalter werden somit zwischen den Substraten gehalten, um den Abstand zwischen dem Substrat auf einem konstanten Wert beizubehalten. Die Distanz wird durch den Durchmesser der Abstandshalter bestimmt. Die Abstandshalter sichern einen minimalen Raum zwischen den Substraten; das heisst, sie verhindern eine Abnahme des Abstands zwischen den Substraten. Jedoch können sie nicht verhindern, dass die Substrate voneinander getrennt werden, d.h., die Erhöhung des Abstands zwischen den Substraten. Zusätzlich hat dieses Verfahren der Anwendung von Abstandskugeln in Abhängigkeit vom Ort der Abstandshalter auf dem Pixelarraybereich Probleme bezüglich der Gleichförmigkeit im Durchmesser der Abstandskugeln und der Schwierigkeit einer gleichförmigen Verteilung der Abstandskugeln auf dem Display sowie einer ungleichförmigen Orientierung und einer Abnahme der Helligkeit und/oder des optischen Spalts. Flüssigkristallanzeigen mit einer grossen Bildanzeigefläche zogen seit kurzem viel Aufmerksamkeit auf sich. Jedoch erzeugt die Erhöhung der Fläche einer Flüssigkristallzelle eine Verwerfung der die Zelle aufbauenden Substrate. Die Schichtstruktur des Flüssigkristalls wird in der Regel aufgrund der Verformung des Substrats zerstört. Auch wenn somit der Abstandshalter zum Halten des Abstands zwischen den Substraten konstant ist, ist eine Flüssigkristallanzeige mit einer grossen Bildanzeigefläche nicht ausführbar, da das Display Störungen unterliegt. Anstelle des vorstehend erwähnten Abstand-Kugel-Verteilungsverfahrens wurde ein Verfahren zur Erzeugung von Säulen in dem Zellspalt als Abstandshalter vorgeschlagen. In diesem Verfahren werden Säulen eines Harzes als Abstandshalter in dem Bereich zwischen dem Pixelanordnungsbereich und der Gegenelektrode zur Erzeugung eines vorbeschriebenen Zellspalts gebildet. Lichtempfindliche Materialien, die bei der Photolithographie Harteigenschaften aufweisen, werden üblicherweise beispielsweise bei Herstellungsverfahren für Farbfilter angewendet. Dieses Verfahren ist, verglichen mit dem herkömmlichen Verfahren unter Verwendung von Abstandskugeln in den Punkten vorteilhaft, da Ort, Anzahl und Höhe der Abstandshalter zwanglos gesteuert werden können. In einem Flüssigkristallanzeigefarbdisplay werden solche Abstandshalter im nicht-bildtragenden Bereich unter der schwarzen Matrix von Farbfilterelementen gebildet. Deshalb vermindern die unter Verwendung von lichtempfindlichen Zusammensetzungen gebildeten Abstandshalter die Helligkeit und die optische Öffnung nicht.

Die lichtempfindlichen Zusammensetzungen zur Erzeugung von lichtempfindlicher Schicht mit Abstandshaltern für Farbfilter werden in JP 2000-81 701-A offenbart und Photoresists vom Trockenfilmtyp für Abstandsmaterialien werden ebenfalls in JP 11-174 459-A und JP 11-174 464-A offenbart. Wie in den Dokumenten beschrieben, umfassen die lichtempfindlichen Zusammensetzungen flüssige und trockene Filmphotoresists mit mindestens einem alkalisch oder sauer löslichen Bindemittelpolymer, einem radikalisch polymerisierbaren Monomer und einem radikalischen Starter. In einigen Fällen können thermisch vernetzbare Komponenten, wie ein Epoxid und Carbonsäure, zusätzlich eingeschlossen sein.

Die Schritte der Bildung von Abstandshaltern unter Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung sind wie nachstehend:

Eine lichtempfindliche Zusammensetzung wird auf das Substrat aufgetragen, beispielsweise eine Farbfil-

terplatte und nachdem das Substrat vorher wärmebehandelt wurde, wird es durch eine Maske belichtet. Dann wird das Substrat mit einem Entwickler entwickelt und unter Bildung gewünschter Abstände bemustert. Wenn die Zusammensetzung einige wärmehärtende Komponenten enthält, wird gewöhnlich eine nachfolgende Wärmebehandlung (Postbaking) zur thermischen Härtung der Zusammensetzung ausgeführt.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen sind aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit für die Erzeugung von Abstandshaltern für Flüssigkristallanzeigen (wie vorstehend beschrieben) geeignet.

Die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzungen sind auch zur Herstellung von Mikrolinsenarrays, die in Flüssigkristallanzeigedisplays, Bildsensoren und dergleichen verwendet werden, geeignet.

Mikrolinsen sind mikroskopische passive optische Komponenten, die auf aktive optoelektronische Vorrichtungen, wie Detektoren, Anzeigen und Licht-aussendenden Bauelemente (Licht-emittierende Dioden, transversale und vertikale Hohlraumlasern) aufgesetzt sind, um deren optische Input- oder Output-Eigenschaften zu verbessern. Die Anwendungsgebiete sind breit gefächert und decken Gebiete ab, wie Telekommunikation, Informationstechnologie, audiovisuelle Dienste, Solarzellen, Detektoren, Festkörperlichtquellen und optische Verbinder.

Die vorliegenden optischen Systeme verwenden eine Vielzahl von Techniken, um eine wirksame Kopplung zwischen Mikrolinsen und mikrooptischen Vorrichtungen zu erlangen. Die Mikrolinsenarrays werden zum Bündeln von illuminierendem Licht auf den Bildelementbereichen eines nicht lumineszierenden Anzeigebauelements, wie eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung, zur Erhöhung der Helligkeit der Anzeige, zum Bündeln von einfallendem Licht oder als Mittel zur Erzeugung eines Bildes auf den photoelektrischen Umwandlungsbereichen eines Zeilenbildsensors, der beispielsweise für ein Faxgerät und dergleichen verwendet wird, um die Empfindlichkeit dieser Bauelemente zu verbessern und zum Erzeugen eines auf einem lichtempfindlichen Material zu druckenden Bildes, verwendet in Flüssigkristalldruckern oder Licht emittierende Dioden (LED)-Druckern, eingesetzt.

Die allgemeinste Anwendung ist ihre Verwendung, um den Wirkungsgrad von Photodetektorarrays auf einer bildempfindlichen Vorrichtung im festen Zustand, wie einer ladungsgekoppelten Vorrichtung (CCD), zu verbessern. In einem Detektorarray ist die Sammlung von möglichst viel Licht in jedem Detektorelement oder Pixel erwünscht. Wenn eine Mikrolinse auf dem Oberen von jedem Pixel angeordnet ist, sammelt die Linse einfallendes Licht und fokussiert es auf eine aktive Fläche, die kleiner als die Grösse der Linse ist.

Gemäss dem Stand der Technik können Mikrolinsenarrays durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden;

(1) ein Verfahren zum Gewinnen von konvexen Linsen, worin ein Muster der Linsen in einer planaren Konfiguration auf ein thermoplastisches Harz durch eine herkömmliche photolithographische Technik oder dergleichen aufgetragen wird und anschliessend wird das thermoplastische Harz auf eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes des Harzes erhitzt, um Fliessvermögen zu erzielen, wodurch ein Herunterlaufen in der Musterkante hervorgerufen wird (sogenanntes «reflowing») (siehe z.B. JP 60-38 989-A, JP 60-165 623-A, JP 61-67 003-A und JP 2000-39 503-A). In diesem Verfahren kann, wenn das verwendete thermoplastische Harz lichtempfindlich ist, ein Muster der Linsen durch Belichten dieses Bereichs erhalten werden.

(2) Ein Verfahren zur Erzeugung von Kunststoff- oder Glasmaterial durch die Verwendung einer Form oder eines Stempels. Als Linsenmaterial kann ein photohärtbares Harz oder ein Wärme-härtbares Harz in diesem Verfahren verwendet werden (siehe z.B. WO99/38 035).

(3) Ein Verfahren zur Erzeugung konvexer Linsen auf der Basis eines Phänomens, bei dem sich, wenn ein lichtempfindliches Harz in einem gewünschten Muster durch die Verwendung einer Ausrichtungsvorrichtung belichtet wird, nicht umgesetzte Monomere von den nicht belichteten Bereichen zu den belichteten Bereichen bewegen, was zu einem Quellen der belichteten Bereiche führt (siehe beispielsweise Journal of the Research Group in Microoptics, Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Band 5, Nr. 2, Seiten 118-123 [1987] und Band 6, Nr. 2, Seiten 87-92 [1988]).

Auf der oberen Oberfläche des getragenen Substrats wird eine lichtempfindliche Harzschicht gebildet. Anschliessend wird mit der Verwendung einer getrennten Schattierungsmaske die obere Fläche der lichtempfindlichen Harzschicht mit Licht aus einer Quecksilberlampe oder dergleichen bestrahlt, so dass die lichtempfindliche Harzschicht dem Licht ausgesetzt ist. Als Ergebnis quellen die belichteten Teile der lichtempfindlichen Harzschicht zu einer Form von konvexen Linsen unter Bildung der Licht-sammelnden Schicht mit einer Vielzahl von Mikrolinsen.

(4) Ein Verfahren zum Gewinnen von konvexen Linsen, wobei ein lichtempfindliches Harz durch eine Nah-Belichtungstechnik, bei der eine Photomaske mit dem Harz nicht in Kontakt gebracht wird, belichtet wird, um ein Verwischen (Verschwimmen) der Musterkanten zu verursachen, so dass sich die Menge an photochemischen Reaktionsprodukten in Abhängigkeit vom Grad des Verwischens der Musterkante verteilt wird (siehe beispielsweise JP 61-153 602-A).

(5) Ein Verfahren zum Erzeugen einer Linsenwirkung, wobei das lichtempfindliche Harz mit einer teilweisen Intensitätsverteilung unter Erzeugung eines Verteilungsmusters des Brechungsindex, in Abhängigkeit von der Lichtintensität belichtet wird (siehe beispielsweise JP 60-72 927-A und JP 60-166 946-A).

Die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzungen können in jedem der vorstehend erwähnten Verfahren verwendet werden, um Mikrolinsenarrays unter Verwendung von photohärtbaren Harzzusammensetzungen zu erzeugen. --

Eine besondere Klasse von Techniken konzentriert sich auf die Bildung von Mikrolinsen in thermoplastischen Harzen, wie Photoresists. Ein Beispiel wird von Popovic et al. in der Druckschrift SPIE 898, Seiten 23–25 (1988) veröffentlicht. Die Technik, genannt Reflow(Rückstrom)-Technik, umfasst die Schritte des Definierens der Linsenabdrücke in einem thermoplastischen Harz, beispielsweise durch Photolithographie, in einem lichtempfindlichen Harz, wie einem Photoresist, und anschliessendes Erhitzen dieses Materials oberhalb seiner Rückstromtemperatur. Die Oberflächenspannung zieht die Insel des Photoresists zu einer kugelförmigen Kappe mit einem Volumen, gleich der ursprünglichen Insel, vor dem Rückstrom. Diese Kappe ist eine plan-konvexe Mikrolinse. Die Vorteile der Technik sind unter anderem die Einfachheit, die Reproduzierbarkeit und die Möglichkeit der direkten Integration auf dem Oberen eines Licht-emittierenden oder Licht-detektierenden optoelektronischen Bauelements.

In einigen Fällen wird eine Überzugsschicht auf den bemusterten Linseneinheiten mit einer rechteckigen Form vor dem Rückströmen gebildet, um bei dem Rückstromschritt das Herablaufen der Harzinsel in der Mitte ohne Rückstrom zur kugelförmigen Kappe zu vermeiden. Dieser Überzug wirkt als permanente Schutzschicht. Die Beschichtung wird ebenfalls aus einer lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellt.

Mikrolinsenarrays können auch durch die Verwendung einer Form oder eines Stempels, beispielsweise wie in EP 0 932 256A2 offenbart, hergestellt werden. Ein Verfahren zur Herstellung des planaren Mikrolinsenarrays erfolgt wie nachstehend: Ein Trennmittel wird auf eine Formoberfläche eines Stempels, auf dem konvexe Teile dicht angeordnet sind, aufgetragen und ein mit Licht härtpbares Kunstharzmaterial mit einem hohen Brechungsindex wird auf der Formoberfläche des Stempels angeordnet. Nun wird die Basisglasplatte auf das Kunstharzmaterial geschoben, wodurch sich das Kunstharzmaterial ausbreitet, und das Kunstharzmaterial wird durch Bestrahlen mit Ultraviolettstrahlung oder durch Erhitzen gehärtet und wird unter Bildung von konvexen Mikrolinsen geformt. Anschliessend wird der Stempel abgezogen. Danach wird ein photohärtbares Kunstharzmaterial mit einem niedrigen Brechungsindex zusätzlich auf die konvexen Mikrolinsen als eine Haftschrift aufgetragen und ein Glassubstrat, das zu einer Deckglasplatte geformt ist, wird auf das Kunstharzmaterial unter Verteilen desselben geschoben. Das Kunstharzmaterial wird dann gehärtet und schliesslich wird das planare Mikrolinsenarray gebildet.

Wie in US 5 969 867 offenbart, wird ein ähnliches Verfahren unter Verwendung einer Form für die Herstellung einer Prismenfolie angewendet, die als ein Teil von Hintergrundlicheinheiten für Flüssigkristallanzeigefarbdissplays zur Verstärkung der Helligkeit verwendet wird. Die eine Prismenreihe auf einer Seite bildende Prismenfolie wird auf der Licht-emittierenden Oberfläche des Hintergrundlichts befestigt. Zur Herstellung einer Prismenfolie wird eine durch aktive Strahlungsenergie härtpbare Zusammensetzung gegossen und in einer Linsenform aus Metall, Glas oder Harz, die die Linsenform der Prismenreihe, usw. ausbildet, verteilt, wonach eine transparente Substratfolie darauf angeordnet wird und aktive Energiestrahlen aus einer aktiven Energiestrahlen emittierenden Quelle durch die Folie zum Härten eingestrahlt werden. Die hergestellte Linsenfolie wird dann unter Gewinnung der Linsenfolie aus der Linsenform gelöst.

Die um den Linsenbereich zu bildende, verwendete, mit aktiver Energie Strahlungs-härtpbare Zusammensetzung muss eine breite Vielzahl von Eigenschaften, einschliesslich Anhaftung an das transparente Substrat und geeignete optische Eigenschaften, aufweisen. Linsen mit mindestens etwas Photoresist vom Stand der Technik sind für einige Anwendungen nicht erwünscht, da die optische Durchlässigkeit zum blauen Ende des optischen Spektrums mangelhaft ist.

Weil die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen geringe Vergilbungseigenschaften, sowohl thermisch als auch photochemisch, aufweisen, sind sie zur Herstellung von Mikrolinsenarrays, wie vorstehend beschrieben, geeignet.

Die neuen Strahlungs-empfindlichen Zusammensetzungen sind auch für photolithographische Schritte, die in den Herstellungsverfahren von Plasmabildschirmen (PDP) verwendet werden, insbesondere für bilderzeugende Verfahren von Barrier-rib, Phosphorschicht und Elektroden, geeignet.

Der PDP ist ein Flachbildschirm zum Anzeigen von Bildern und Informationen aufgrund der Emission von Licht durch Gasentladung. Gemäss dem Aufbau des Bildschirms und der Betriebsweise sind zwei Arten bekannt; d.h. DC (Gleichstrom)-Typ und AC (Wechselstrom)-Typ.

Das Prinzip des Farb-PDP vom DC-Typ wird beispielhaft kurz erläutert. In dem Farb-PDP vom DC-Typ wird der Abstand, der zwischen zwei transparenten Substraten (im Allgemeinen Glasplatten) liegt, in zahlreiche kleine Zellen durch gitterförmig angeordnete Barrier-ribs, zwischen den transparenten Substraten angeordnet, aufgeteilt. In den einzelnen Zellen ist ein Entladungsgas, wie He oder Xe, eingeschlossen. An der Rückwand jeder Zelle gibt es eine Phosphorschicht, die nach Anregung durch das Ultraviolettlicht, das durch Entladung des Entladungsgases erzeugt wird, sichtbares Licht in den drei Primärfarben emittiert. Auf der Innenfläche der zwei Substrate sind Elektroden abgeschieden, die sich über der jeweiligen Zelle gegenüberstehen. Im Allgemeinen werden die Kathoden aus einem Film aus transparentem elektrisch leitfähigem Material, wie NESA-Glas, gebildet. Wenn eine hohe Spannung zwischen diesen an der Vorderwand und der Rückwand gebildeten Elektroden angelegt wird, induziert das in den Zellen eingeschlossene Entladungsgas eine Plasmaentladung und regt aufgrund der Ultraviolettlicht-

strahlung folglich die fluoreszierenden Elemente von Rot-, Blau- und Grünfarben zur Lichtemission und somit zur Bildanzeige an. In dem Vier-Farben-Anzeigesystem bilden drei fluoreszierende Elemente, gesondert aus den vorstehend erwähnten drei Primärfarben Rot, Blau und Grün, gemeinsam ein Bildelement.

- 5 Die Zellen in dem PDP vom DC-Typ werden durch die gitterförmigen Barrier-ribs des Bauteils geteilt, wohingegen jene in dem PDP vom AC-Typ durch die Barrier-ribs, die parallel zueinander auf den Flächen der Substrate angeordnet sind, geteilt werden. In jedem Fall werden die Zellen durch Barrier-ribs geteilt. Diese Barrier-ribs sollen die leuchtende Entladung innerhalb eines festgelegten Bereichs einschränken, damit falsche Entladungen oder Querkopplung zwischen benachbarten Entladungszellen vermieden werden und gewährleistet somit eine ideale Anzeige.

- 10 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen finden auch bei der Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Materialien für die Bildaufzeichnung oder Bildreproduktion (Kopien, Reprographie), die mono- oder polychromatisch sein können, Anwendung. Weiterhin sind die Materialien für Farbprüfsysteme geeignet. Bei dieser Technologie können Formulierungen, die Mikrokapseln enthalten, aufgetragen werden und zur Bildherstellung kann der Strahlungshärtung eine thermische Behandlung folgen. Solche Systeme und Technologien und deren Anwendungen werden beispielsweise in US 5 376 459 offenbart.

- 15 Das Photohärten ist für Drucke von grosser Bedeutung, da die Trocknungszeit der Druckfarbe ein kritischer Faktor für die Herstellungsgeschwindigkeit graphischer Produkte ist und sollte in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen. UV-härtbare Druckfarben sind zu Siebdrucken und für Offset-Druckfarben besonders wichtig.

- 20 Wie bereits vorstehend erwähnt, sind neue Gemische ebenfalls zum Herstellen von Druckplatten sehr geeignet. Diese Anwendung verwendet beispielsweise Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien- und/oder Styrol/Isopren-Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten, die Carboxylgruppen enthalten, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten, mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamide und/oder Methacrylamide, oder Acrylaten und/oder Methacrylaten, und einem Photostarter. Filme und Platten für diese Systeme (nass oder trocken) werden über dem negativen (oder positiven) gedruckten Original belichtet und die ungehärteten Teile werden im Wesentlichen unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels oder wässrigen Lösungen ausgewaschen.

- 30 Ein weiteres Gebiet, wo Photohärten angewendet wird, ist das Beschichten von Metallen, in diesem Fall beispielsweise zum Beschichten von Metallplatten und -röhren, Dosen- und Flaschenverschlüssen und das Photohärten von Polymerbeschichtungen, beispielsweise für Wand- und Bodenbedeckungen, die auf PVC basieren.

- Beispiele für das Photohärten von Papierbeschichtungen sind farblose Lackierungen von Etiketten, Plattenhüllen und Buchhüllen.

- 35 Ebenfalls von Interesse ist die Verwendung der neuen Photostarter zum Härten von Formgegenständen, die aus Verbundwerkstoffmassen hergestellt wurden. Die Verbundwerkstoffmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, beispielsweise einem Glasfasertextil, oder alternativ beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], das mit der photohärtenden Formulierung imprägniert wird. Formteile, die unter Verwendung der neuen Verbindungen hergestellte Verbundwerkstoffmassen umfassen, erreichen einen hohen Mass an mechanischer Stabilität und Beständigkeit. Die neuen Verbindungen können auch als photohärtende Mittel in Form-, Imprägnier- und Beschichtungszusammensetzungen, wie beispielsweise in EP 7086 beschrieben, angewendet werden. Beispiele für solche Zusammensetzungen sind Gel-Coat-Harze, die strengen Anforderungen bezüglich Härtingsaktivität und Vergilbungsbeständigkeit unterliegen, und Faser-verstärkte Formlinge, beispielsweise Lichtdiffusionstafeln, die eben sind oder längs oder quer Wellen aufweisen. Techniken zur Herstellung solcher Formlinge, wie manuell aufgetragene, sprühaufgetragene Zentrifugalguss- oder Filamentwickel werden beispielsweise von P.H. Seiden in «Glasfaserverstärkte Kunststoffe», Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967 beschrieben. Beispiele von Gegenständen, die durch diese Techniken hergestellt werden können, sind Boote, Faserplatten oder Spanplatten mit doppelseitiger Beschichtung von Glasfaser-verstärktem Kunststoff, Rohre, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Imprägnier- und Beschichtungs-Zusammensetzungen sind UP-Harz-Gelbeschichtungen für Formlinge, die Glasfasern (GRP) enthalten, wie Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoffharzen oder Melaminharzen basieren. Vor der Herstellung des Laminats wird die Gel-Coat-Schicht auf einem Träger (beispielsweise eine dünne Folie) hergestellt. Die neuen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch zum Giessen von Harzen oder zum Einbetten von Gegenständen, beispielsweise elektronischen Bauteilen, usw., verwendet werden.

- 55 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen und Verbindungen können zur Herstellung von Holographien, Wellenleitern, optischen Schaltungen, deren Vorteil aus der Entwicklung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen den bestrahlten und nicht bestrahlten Flächen genommen wird, verwendet werden.

- 60 Die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Bilderzeugungstechniken und für die optische Herstellung von Informationsträgern ist ebenfalls von Bedeutung. In solchen Anwendungen wird, wie bereits vorstehend beschrieben, die Schicht (nass oder trocken), die auf den Träger aufgetragen wird, bildmässig belichtet, beispielsweise durch eine Photomaske mit UV- oder sichtbarem Licht und die nicht belichteten Flächen der Schicht werden durch Wärmebehandlung mit einem Entwickler

entfernt. Die Auftragung der photohärtbaren Schicht auf Metall kann auch durch Elektroabscheidung ausgeführt werden. Die belichteten Flächen sind durch das Vernetzen polymer und sind deshalb unlöslich und verbleiben auf dem Träger. Geeignete Färbung erzeugt sichtbare Bilder. Wo der Träger eine metallisierte Schicht darstellt, kann das Metall nach Belichtung und Entwicklung von den unbelichteten Flächen weggeätzt und durch Elektroabscheidung verstärkt werden. Auf diese Weise ist es möglich, elektrische Schaltkreise und Photoresists zu erzeugen. Wenn bilderzeugende Materialien verwendet werden, zeigen die neuen Photostarter ausgezeichnete Leistung beim Erzeugen von sogenannten Print-out-Bildern, wobei eine Farbänderung aufgrund der Bestrahlung induziert wird. Um solche Printout-Bilder zu erzeugen, werden unterschiedliche Farbstoffe und/oder deren Leukoform verwendet, und Beispiele für solche Printout-Bildsysteme findet man beispielsweise in WO 96/41 240, EP 706 091, EP 511 403, US 3 579 339 und US 4 622 286.

Die wie vorstehend beschriebene Erfindung stellt Zusammensetzungen zur Herstellung von pigmentierten und nicht pigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, dentalen Massen, Photoresists für die Elektronik, wie Elektroabscheidungsresist, Ätzresist, sowohl Flüssig- als auch Trockenfilme, Lötresist, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigeanwendungen oder zur Erzeugung von Strukturen bei den Herstellungsverfahren von Plasma-Anzeigedisplays (beispielsweise Barrier-rib, Phosphorschicht, Elektrode), Elektrolumineszenzanzeigen und LCD (z.B. Zwischenschicht-isolierende Schicht, Abstandshalter, Mikrolinsenarray) als Zusammensetzung zur Einkapselung von elektrischen und elektronischen Komponenten zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Teilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plättierungsmasken, Ätzmasken, Farbprüfsystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mit Hilfe von Stereolithographie und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, entfärbende Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapselformen bereit.

Für photographische Informationsaufzeichnungen verwendete Substrate schliessen beispielsweise Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder Polymer-beschichtete Papieren ein, Substrate für Offsetdruckformen sind speziell behandeltes Aluminium, Substrate zur Erzeugung von Leiterplatten sind mit Kupfer kaschierte Lamine und Substrate zur Erzeugung von integrierten Schaltkreisen, wie beispielsweise Siliziumwafer. Die Schichtdicke der lichtempfindlichen Schicht für photographische Materialien und Offset-Druckformen liegt im Allgemeinen bei etwa 0,5 µm bis 10 µm, während sie für Leiterplatten 0,1 µm bis etwa 100 µm beträgt. Gemäss der Beschichtung von Substraten wird das Lösungsmittel im Allgemeinen durch Trocknen entfernt, um eine Beschichtung des Photoresists auf dem Substrat zu hinterlassen.

Die Beschichtung der Substrate kann durch Auftragen einer flüssigen Zusammensetzung, einer Lösung oder einer Suspension auf das Substrat ausgeführt werden. Die Auswahl von Lösungsmitteln und die Konzentration hängen hauptsächlich von der Art der Zusammensetzung und der Beschichtungstechnik ab. Das Lösungsmittel sollte inert sein, beispielsweise sollte es keiner chemischen Reaktion mit den Komponenten unterliegen und sollte in der Lage sein, nach Beschichten im Verlauf des Trocknens entfernt zu werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Ketone, Ether und Ester, wie Methyläthylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanone, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester, 3-Ethoxypropionsäureethylester, 2-Methoxypropylacetat, 3-Methoxymethylpropionat, 2-Heptanon, 2-Pentanon und Milchsäureethylester.

Die Lösung wird mit Hilfe bekannter Beschichtungstechniken, beispielsweise Schleuderbeschichten, Tauchbeschichten, Messerbeschichten, Vorhangbeschichten, Streichen, Sprühen, insbesondere durch elektrostatisches Sprühen und Umkehrwalzenbeschichten, und auch durch Elektrophorese gleichförmig auf ein Substrat aufgetragen. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären biegsamen Träger aufzutragen und anschliessend das Endsubstrat, beispielsweise eine mit Kupfer kaschierte Leiterplatte oder ein Glassubstrat, durch Übertragen der Schicht über Laminierung zu beschichten. Die aufgetragene Menge (Beschichtungsdicke) und die Natur des Substrats (Schichtträger) hängen von dem gewünschten Anwendungsfeld ab. Der Bereich von Beschichtungsdicken umfasst im Allgemeinen Werte von etwa 0,1 mm bis mehr als 100 mm, beispielsweise 0,1 mm bis 1 cm, vorzugsweise 0,5 mm bis 1000 mm.

Nach der Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel im Allgemeinen durch Trocknen entfernt unter Hinterlassen eines im Wesentlichen trockenen Resistfilms des Photoresists auf dem Substrat.

Die Lichtempfindlichkeit der neuen Zusammensetzungen kann im Allgemeinen auf etwa 150 nm bis 600 nm, beispielsweise 190–600 nm, (UV-vis-Bereich) ausgedehnt werden. Geeignete Strahlung liegt beispielsweise im Sonnenlicht oder Licht von künstlichen Lichtquellen vor. Folglich werden eine grosse Anzahl von sehr verschiedenen Arten von Lichtquellen angewendet. Sowohl Punktquellen als auch Gruppierungen («Lampenteppiche») sind geeignet. Beispiele sind Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Nieder-, Mittel-, Hoch- und Superhochdruck-Quecksilberlampen, die gegebenenfalls mit Metallhalogenid dotiert sind (Metall-Halogen-Lampen), Mikrowellen-stimulierte Metaldampflampen, Exzimerlampen, superaktinische Fluoreszenzröhren, Fluoreszenzlampen, Argon-Glühlampen, elektronische Blitzlichter, photographische Flutlichtlampen, Licht-emittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlung.

len. Der Abstand zwischen der Lampe und dem Substrat gemäss der Erfindung, das belichtet werden soll, kann in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung und der Art und der Ausgangsleistung der Lampe schwanken und kann beispielsweise 2 cm bis 150 cm sein. Laserlichtquellen, beispielsweise Exzimerlaser, wie F₂-Exzimerlaser zur Belichtung bei 157nm KrF-Exzimerlaser zur Belichtung bei 248 nm und ArF-Exzimerlaser zur Belichtung bei 193 nm sind auch geeignet. Laser im sichtbaren Bereich können auch angewendet werden.

Der Ausdruck «bildmässige» Belichtung schliesst sowohl Belichtung durch eine Photomaske, umfassend ein vorbestimmtes Muster, beispielsweise ein Dia, eine Chrommaske, eine Schablonenmaske oder eine Strichplatte sowie Belichtung mit Hilfe eines Lasers oder Lichtstrahls, der beispielsweise unter Computersteuerung über die Oberfläche des beschichteten Substrats bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, und Bestrahlung mit Computer-gesteuerten Elektronenstrahlen, ein. Es ist auch möglich, Masken anzuwenden, die aus Flüssigkristallen hergestellt wurden, die Pixel für Pixel zur Erzeugung digitaler Bilder angesteuert werden, wie beispielsweise von A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, Seiten 275–281 und von K.-P. Nicolay in *Offset Printing* 1997, 6, Seiten 34–37, beschrieben.

Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für einen kurzen Zeitraum eine thermische Behandlung auszuführen. Nach der Entwicklung kann thermisches Nachhärten (Postbaking) durchgeführt werden, um die Zusammensetzung zu härten und alle Lösungsmittelsuren zu entfernen. Die angewendeten Temperaturen sind im Allgemeinen 50–250°C, vorzugsweise 80–220°C; wobei die Dauer der thermischen Behandlung im Allgemeinen zwischen 0,25 und 60 Minuten liegt.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann ausserdem in einem Verfahren zur Herstellung von Druckplatten oder Photoresists, wie z.B. in DE 4 013 358 beschrieben, verwendet werden. In einem solchen Verfahren wird die Zusammensetzung für einen kurzen Zeitraum mit sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von mindestens 400 nm, ohne eine Maske, vor, gleichzeitig mit oder nach der bildmässigen Bestrahlung, belichtet.

Nach der Belichtung und, falls vorgesehen, der thermischen Behandlung werden die nicht belichteten Flächen der lichtempfindlichen Beschichtung mit einem Entwickler in an sich bekannter Weise entfernt.

Wie bereits erwähnt, können die neuen Zusammensetzungen durch wässrige Basen oder organische Lösungsmittel entwickelt werden. Besonders geeignete wässrige alkalische Entwicklerlösungen sind wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilicaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Geringe Mengen an Benetzungsmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln können, falls gewünscht, ebenfalls zu diesen Lösungen gegeben werden. Beispiele für typische organische Lösungsmittel, die in kleinen Mengen zu den Entwicklerflüssigkeiten gegeben werden können, sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton und Gemische solcher Lösungsmittel. In Abhängigkeit von dem Substrat können als Entwickler auch Lösungsmittel, beispielsweise organische Lösungsmittel oder, wie vorstehend erwähnt, Gemische von wässrigen Alkalien mit solchen Lösungsmitteln, verwendet werden. Besonders verwendbare Lösungsmittel als Lösungsmittelentwickler schliessen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-methoxypropionat, Essigsäure-n-butylester, Benzylalkohol, Aceton, Methylethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, 2-Pentanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidinon ein. Gegebenenfalls kann Wasser zu diesen Lösungsmitteln zu einem Anteil gegeben werden, bei dem noch eine klare Lösung erhalten wird, um eine ausreichende Löslichkeit von unbelichteten Flächen der lichtempfindlichen Zusammensetzung beizubehalten.

Die Erfindung stellt deshalb ein Verfahren für die Photopolymerisation von Verbindungen, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, beispielsweise monomere, oligomere oder polymere Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, bereit, das Zugabe mindestens eines Photostarters der Formel I, II, III, IV oder V, wie vorstehend beschrieben, zu diesen Verbindungen und Bestrahlen der erhaltenen Zusammensetzung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere Licht der Wellenlänge 150 bis 600 nm, insbesondere 190–600 nm, mit Elektronenstrahl oder mit Röntgenstrahlen, umfasst.

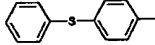
Die Erfindung stellt weiterhin ein beschichtetes Substrat bereit, das mit mindestens einer Oberfläche mit einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist und beschreibt ein Verfahren für die photographische Herstellung von Reliefbildern, worin ein beschichtetes Substrat bildmässige belichtet wird und anschliessend die unbelichteten Teile mit einem Entwickler entfernt werden. Das bildmässige Belichten kann durch Bestrahlen durch eine Maske oder mittels eines Laser- oder Elektronenstrahls, wie bereits vorstehend beschrieben, bewirkt werden. Von besonderem Vorteil ist in diesem Zusammenhang die Laserstrahlbelichtung, die bereits vorstehend erwähnt wurde.

Die erfindungsgemässen Verbindungen haben gute thermische Stabilität und geringe Flüchtigkeit und sind auch für Photopolymerisationen in Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geeignet. Weiterhin verursachen sie nach der Photopolymerisation nur geringes Vergilben in den Zusammensetzungen.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung genauer. Teile und Prozentangaben sind, wie im

Rest der Beschreibung und in den Ansprüchen, auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen. Wenn Alkylreste mit mehr als drei Kohlenstoffatomen, ohne eine besondere Erwähnung spezieller Isomere, angeführt sind, sind in jedem Fall die n-Isomere gemeint.

Beispiel 1: Synthese von 4-Phenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat

5 In Formel (I): $\text{Ar}_1 =$  ; $\text{R}_1 = \text{COCH}_3$

1.a 4-Phenylsulfanylbenzaldehyd

10 In eine Dimethylformamid-(DMF)-Lösung (30 ml) von 11,0 g (100 mMol) Benzolthiol werden schrittweise 14,0 g (132 mMol) wasserfreies Na_2CO_3 bei 85°C gegeben. Dann wird 4-Chlorbenzaldehyd (11,3 g, 80,0 Mol) innerhalb 20 Minuten bei 85°C zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt. Nach Zugabe von Wasser zu dem Reaktionsgemisch wird das Rohprodukt mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Schicht wird zweimal mit H_2O und Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem MgSO_4 konzentriert und eingeeengt. Der Rückstand wird Säulenchromatographie an Kieselgel mit Aceton-Hexan (von 1:30 bis 1:10) als Elutionsmittel unterzogen. 6,05 g schwach gelbes Öl werden erhalten (35%). Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 7,24 (d, 2H), 7,42–7,44 (m, 3H), 7,53 (dd, 2H), 7,71 (d, 2H), 9,96 (s, 1H).

1.b 4-Phenylsulfanylbenzaldehydoxim

20 Zu 4,20 g (19,6 mMol) 4-Phenylsulfanylbenzaldehyd, 1,50 g (21,6 mMol) $\text{H}_2\text{NOH-HCl}$ und 2,71 g (33,1 mMol) Natriumacetat werden 6,5 ml H_2O und 19,5 ml Ethanol gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von H_2O zum Auflösen des ausgefällten anorganischen Salzes wird Ethanol durch Verdampfen im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Schicht wird über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und dann eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 und CH_2Cl_2 - Aceton (10:1) als Elutionsmittel aufgetragen. 3,86 g weißer Feststoff werden als erste Fraktion (86%) erhalten. Dieses Produkt wird als (E)-Oxim laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zugeordnet. 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); 0,29 g weißer Feststoff werden aus der zweiten Fraktion (6,6%) erhalten. Dieses Produkt wird als (Z)-Oxim laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zugeordnet. δ [ppm]: 7,25 (d, 2H), 7,32–7,38 (m, 4H), 7,45 (d, 2H), 7,84 (d, 2H), 9,55 (breit s, 1H).

1.c 4-Phenylsulfanylbenzaldehydoxim-O-acetat

30 1,57 g (6,86 mMol) 4-Phenylsulfanylbenzaldehydoxim und 617 mg (7,90 mMol) Acetylchlorid werden in 35 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Zu dieser Lösung werden schrittweise 1,2 ml (8,61 mMol) Triethylamin bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, und dann wird H_2O zum Auflösen des erhaltenen weißen Feststoffes zugegeben. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Diese organische Schicht wird zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Der Rückstand wird Säulenchromatographie an Kieselgel mit Aceton - Hexan (1:20 bis 1:5) als Elutionsmittel unterzogen. 980 mg weißer Feststoff, der bei 74–76°C schmilzt, werden erhalten (53%). Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. 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)

Beispiel 2:

Synthese von 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-benzoat

In Formel I: $\text{Ar}_1 =$ 2,4-Dimethyl-6-methylthiophenyl, $\text{R}_1 = \text{Benzoyl}$

2.a 1,3-Dimethyl-5-methylsulfanylbenzol

45 10,0 g (0,072 Mol) 3,5-Dimethylbenzothiol, 9,95 g (0,072 Mol) Kaliumcarbonat und 0,46 g (1,4 mMol) Tetrabutylammoniumbromid werden in 20 ml Dimethylsulfoxid unter Argon suspendiert. Jodmethan (10,2 g, 0,072 Mol) wird tropfenweise zugesetzt und das Gemisch wird 16 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach Giessen des Gemisches in Wasser wird das Produkt mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum konzentriert. Das Rohprodukt 9,6 g (0,063 Mol; 88%) wird als leicht gelbes Öl erhalten und wird für den nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet.

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{S}$ (152,26)

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet:	71,00	7,94	21,06
gefunden:	70,82	8,01	20,91

2.b 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd

60 Eine Lösung von 1,3-Dimethyl-5-methylsulfanylbenzol (8,95 g; 0,059 Mol) in 120 ml trockenem Dichlormethan wird unter Stickstoff auf –15°C gekühlt. Titanatetrachlorid (12,9 ml; 0,117 Mol) wird tropfenweise zugesetzt und die erhaltene dunkle Lösung wird auf –78°C abgekühlt. Dichlormethylmethylether (7,4 ml; 0,082 Mol) wird dann tropfenweise innerhalb 30 Minuten zugesetzt und die Temperatur wird auf 0°C ansteigen lassen. Nach Rühren für 20 Minuten bei 0°C wird das Reaktionsgemisch auf 80 g Eis und 10 ml konzentrierte Salzsäure gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser neu-

tral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Ein gelber Feststoff (10,5 g; 99%), bestehend aus einem regioisomeren Gemisch von 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd und 2,6-Dimethyl-4-methylsulfanylbenzaldehyd, wird erhalten, aus dem der reine 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd (6,9 g; 65%), Fp. 64–66°C, durch Umkristallisation aus Hexan isoliert wird. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 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).

2.c 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim

Eine Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (1,24 g; 0,018 Mol) und Natriumacetat (2,23 g; 0,027 Mol) in 5 ml Wasser und 1,7 ml Ethanol wird innerhalb 15 Minuten zu einer unter Rückfluss erhitzten Lösung von 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehyd (3,06 g; 0,017 Mol) in 25 ml Ethanol gegeben. Nach 3 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet, unter Gewinnung von 1,3 g des Produkts. Das Filtrat wird verdampft, in Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und durch Verdampfen konzentriert, unter Gewinnung einer weiteren Charge von 1,7 g 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim. Die Gesamtausbeute ist 3,0 g (90%). Farbloser Feststoff, Fp. 115–117°C

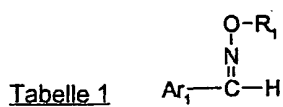
Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (195,29)	C [%]	H [%]	N [%]
	berechnet: 61,51	6,71	7,17
	gefunden: 61,79	6,92	7,05

2.d 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-benzoat

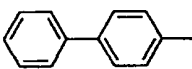
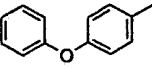
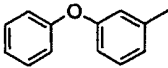
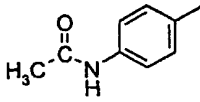
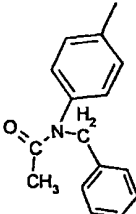
Benzoylchlorid (1,19 g, 8,4 mMol) und eine Lösung von 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim (1,50 g; 7,7 mMol) in 15 ml THF werden nacheinander zu 5 ml Pyridin bei 10°C unter Kühlen des Gemisches in einem Eisbad gegeben. Nach Rühren für 2,5 Stunden bei Umgebungstemperatur wird das Gemisch in Wasser gegossen, mit Diethylether extrahiert, mit 0,5%iger Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (2,0 g; 87%) wird aus Hexan umkristallisiert, unter Gewinnung einer analytisch reinen Probe von 2,4-Dimethyl-6-methylsulfanylbenzaldehydoxim-O-benzoat, farblose Kristalle, Fp. 64–66°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3). 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).

Beispiele 3–69:

Die Verbindungen von Beispielen 3–69 werden gemäss dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aus den jeweiligen Aldehyden oder Ketonen hergestellt. Die Verbindungen und $^1\text{H-NMR}$ -Daten werden in Tabellen 1, 2 und 3 angegeben.



10

Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
3		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)
4		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)
5		CH ₃ CO	flüssig 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)
6		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)
7		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)

60

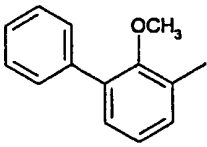
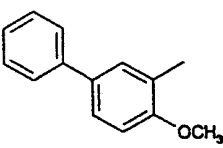
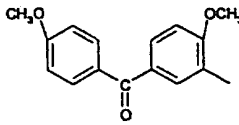
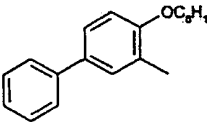
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
8		Phenyl-CO	79-83 3,84 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 6,99 (d, 1H) 7,03 (d, 1H) 7,48 (t, 2H) 7,60 (t, 1H) 7,63 (s, 1H) 8,14 (d, 2H) 9,01 (s, 1H)
9		CH ₃ CO	83-85 1,39 (t, 3H) 1,40 (t, 3H) 2,24 (s, 3H) 4,01 (q, 2H) 4,05 (q, 2H) 6,85 (d, 1H) 6,99 (dd, 1H) 7,46 (d, 1H) 8,76 (s, 1H)
10		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)
11		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)
12		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)

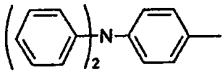
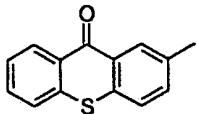
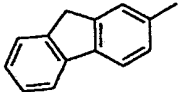
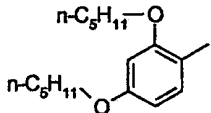
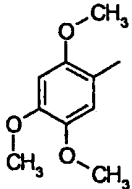
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
13		CH ₃ CO	61-62 2,19 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 5,06 (s, 2H) 7,04 (dd, 1H) 7,10 (t, 1H) 7,34-7,39 (m, 5H) 7,54 (dd, 1H) 8,53 (s, 1H)
14		CH ₃ CO	115-116 2,20 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 3,88 (s, 6H) 6,12 (s, 2H) 8,73 (s, 1H)
15		CH ₃ CO	flüssig 2,22 (s, 3H) 3,87 (s, 3H) 3,91 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,72 (d, 1H) 7,72 (d, 1H) 8,80 (dd, 1H)
16		CH ₃ CO	94-95 2,23 (s, 3H) 3,90 (s, 9H) 6,95 (s, 2H) 8,27 (s, 1H)
17		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)
18		CH ₃ CO	flüssig 2,23 (s, 3H) 7,29-7,39 (m, 7H) 7,61 (ddd, 1H) 7,64 (dd, 1H) 8,28 (s, 1H)

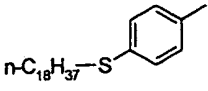
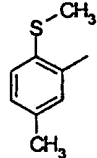
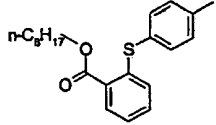
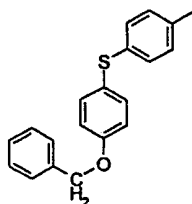
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
19		CH ₃ CO	flüssig 2,23 (s, 3H) 2,52 (s, 3H) 7,26 (d, 2H) 7,65 (d, 2H) 8,30 (s, 1H)
20		C ₂ H ₅ O(CO)	58-60 1,34 (t, 3H) 4,34 (q, 2H) 7,23 (d, 2H) 7,37 (d, 2H) 7,38 (t, 1H) 7,45 (d, 2H) 7,59 (d, 2H) 8,28 (s, 1H)
21		CH ₃ CO	78-80 1,30 (s, 9H) 2,21 (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)
22		CH ₃ CO	123-126 2,24 (s, 3H) 7,38-7,81 (m, 13H) 8,35 (s, 1H)
23		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)

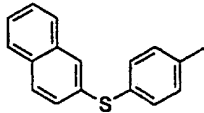
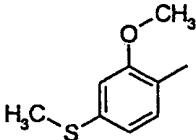
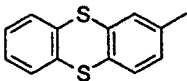
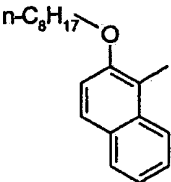
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
24		CH ₃ CO	39 0,89 (t, 3H) 1,29 (m, 10H) 1,80 (tt, 2H) 2,23 (s, 3H) 2,39 (s, 3H) 2,45 (s, 3H) 3,97 (t, 2H) 6,75 (s, 1H) 7,81 (s, 1H) 8,71 (s, 1H)
25		CH ₃ CO	flüssig 2,18 (s, 3H) 3,92 (s, 3H) 6,92 (d, 1H) 7,29-7,37 (m, 6H) 7,70 (dd, 1H) 8,16 (s, 1H)
26		CH ₃ CO	flüssig 2,19 (s, 3H) 6,92-7,52 (m, 13H) 8,20 (s, 1H)
27		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)
28		CH ₃ CO	flüssig 2,00 (s, 3H) 3,93 (s, 3H) 6,18 (dd, 1H) 6,56 (dd, 1H) 6,81 (d, 1H) 8,22 (s, 1H)
29		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)

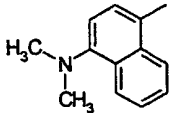
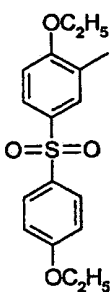
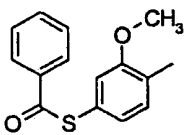
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
30		CH ₃ CO	133-134 2,26 (s, 3H) 3,94 (s, 3H) 7,15 (s, 1H) 7,18 (d, 1H) 7,77 (d, 1H) 7,78 (d, 1H) 7,93 (d, 1H) 7,97 (s, 1H) 8,46 (s, 1H)
31		CH ₃ CO	119-121 2,31 (s, 3H) 3,96 (s, 3H) 4,03 (s, 3H) 6,82 (d, 1H) 6,95 (d, 1H) 7,41 (t, 1H) 7,87 (dd, 1H) 7,92 (dd, 1H) 9,46 (s, 1H)
32		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)
33		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)
34		CH ₃ CO	flüssig 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)

Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
35		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)
36		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)
37		CH ₃ CO	129-132 2,22 (s, 3H) 3,89 (s, 3H) 3,97 (s, 3H) 6,97 (d, 2H) 7,03 (d, 1H) 7,79 (d, 2H) 7,94 (dd, 1H) 8,32 (d, 1H) 8,77 (s, 1H)
38		CH ₃ CO	flüssig 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)

Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
39		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)
40		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)
41		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)
42		CH ₃ CO	flüssig 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)
43		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)

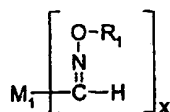
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
44		CH ₃ CO	83 0,88 (t, 3H) 1,20-1,36 (m, 28H) 1,44 (m, 2H) 1,60 (m, 2H) 2,96 (t, 2H) 7,28 (d, 2H) 7,62 (d, 2H) 8,30 (s, 1H)
45		CH ₃ CO	47-54 2,25 (s, 3H) 2,34 (s, 3H) 2,44 (s, 3H) 7,23 (dd, 1H) 7,32 (d, 1H) 7,79 (d, 1H) 8,90 (s, 1H)
46		CH ₃ CO	63-65 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)
47		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)

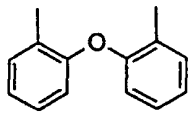
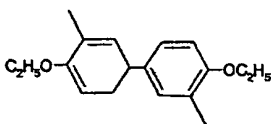
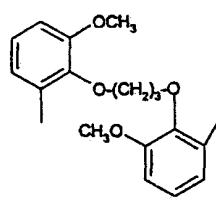
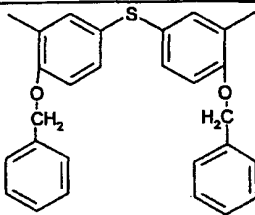
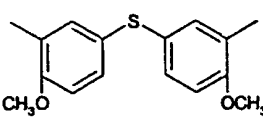
Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
48		CH ₃ CO	119-121 2,22 (s, 3H) 7,28 (dd, 2H) 7,46 (dd, 1H) 7,53 (m, 2H) 7,61 (dd, 2H) 7,77-7,89 (m, 3H) 8,00 (d, 1H) 8,29 (s, 1H)
49		CH ₃ CO	66 2,21 (s, 3H) 2,51 (s, 3H) 3,86 (s, 3H) 6,76 (d, 1H) 6,82 (dd, 1H) 7,89 (d, 1H) 8,69 (s, 1H)
50		CH ₃ CO	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)
51		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)

Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
52		CH ₃ CO	flüssig 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)
53		CH ₃ CO	flüssig 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)
54		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)
55		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)

Beispiel	Ar ₁	R ₁	Zustand/Fp. [°C] 1H-NMR, δ [ppm]
56		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)

Tabelle 2



Beispiel	M ₁	R ₁	x	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
57		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)
58		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)
59		CH ₃ CO	2	flüssig 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)
60		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)
61		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)

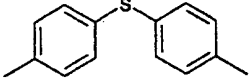
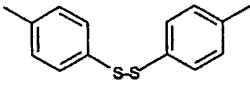
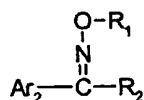
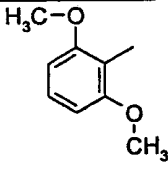
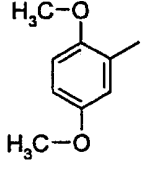
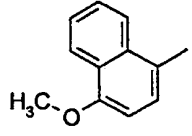
Beispiel	M ₁	R ₁	x	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
62		CH ₃ CO	2	137-140 2,24 (s, 6H) 7,39 (d, 4H) 7,69 (d, 4H) 8,36 (s, 2H)
63		CH ₃ CO	2	150-151 2,26 (s, 6H) 7,52 (d, 4H) 7,68 (d, 4H) 8,31 (s, 2H)

Tabelle 3



Beispiel	Ar ₂	R ₁	R ₂	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
64		CH ₃ CO	CH ₃	95-96 2,23 (s, 3H) 3,78 (s, 6H) 6,55 (d, 2H) 7,27 (t, 1H)
65		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)
66		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 (m, 2H) 8,00 (d, 1H) 8,32 (d, 1H)

Beispiel	Ar ₂	R ₁	R ₂	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
67		Phenyl-CO	C ₆ H ₁₃	flüssig 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)
68		CH ₃ CO	C ₈ H ₁₃	flüssig 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)
69		Phenyl-CO	C ₅ H ₁₁	flüssig 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)

Beispiel 70: Synthese von 1-(4-Methoxynaphthyl)-octan-1,2-dion-2-oxim-O-acetat

In Formel III: Ar₂ = 4-Methoxynaphthyl; R₁ = COCH₃; R₂ = C₆H₁₃

70.a 10,0 g (35,2 mMol) 1-(4-Methoxynaphthyl)octan-1-on werden in 35 ml t-Butylmethylether gelöst. HCl-Gas wird in diese Lösung unter Kühlen in einem Eisbad eingeführt und Methylnitritgas, das durch Zugabe von wässriger H₂SO₄-Lösung (3,5 ml konz. H₂SO₄ und 7 ml H₂O) in NaNO₂ (3,65 g, 52,7 mMol) in Methanol (3 ml) und H₂O (3 ml) erzeugt wird, wird 10 Minuten bei Eisbadtemperatur eingeführt. Dann wird die Reaktionslösung in Eis gegossen und das Rohprodukt mit t-Butylmethylether extra-

hiert. Diese Etherschicht wird mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und dann konzentriert. Der Rückstand wird Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester – Hexan (10:90) als Elutionsmittel unterzogen. 2,02 g gelber Feststoff werden erhalten (18%). Fp. 92–93°C. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3). 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).

70.b 1-(4-Methoxynaphthyl)-octan-1,2-dion-2-oxim-O-acetat

1,51 g (4,82 mMol) 1-(4-Methoxynaphthyl)-octan-1,2-dion-2-oxim werden in 15 ml THF gelöst und die Lösung wird in einem Eisbad gekühlt. Acetylchlorid (0,49 g, 6,3 mMol) und Triethylamin (0,73 g, 7,2 mMol) werden nacheinander zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 0°C 2,5 Stunden gerührt und dann in Wasser gegossen. Die THF-Schicht wird abgetrennt und mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über MgSO_4 . Nach Konzentrierung wird der Rückstand Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester – Hexan (10:90) als Elutionsmittel unterzogen. 0,92 g gelbes Öl werden erhalten (54%). Fp.: 68–71°C. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) 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).

In Beispielen 71–72 werden die nachstehenden Sensibilisatoren verwendet:

S-1 Gemisch von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon ($^{\text{RTM}}$ QUANTACURE ITX) S-2 4'-Bis(diethylamino)benzophenon (Michlers Keton)

Beispiel 71:

Eine photohärtbare Formulierung, die als ein Modell für einen Lötresist dient, wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

47,30 Gewichtsteile Polyacrylat mit 3-5% Carboxylgruppen

($^{\text{RTM}}$ CARBOSET 525, erhältlich von GF Goodrich)

37,64 Gewichtsteile Trimethylolpropantriacrylat

4,30 Gewichtsteile Polyvinylpyrrolidon (PVP 30)

10,76 Gewichtsteile Hexamethoxymethylamin ($^{\text{RTM}}$ CYMEL 301)

319,00 Gewichtsteile Methylenchlorid

30,00 Gewichtsteile Methanol.

Zu dem Gemisch werden entweder 0,5% (bezogen auf Feststoffgehalt) S-1 oder 0,1% (bezogen auf Feststoffgehalt) S-2 und 2% (bezogen auf Feststoffgehalt) des zu testenden Starters gegeben und gerührt. Alle Vorgänge werden bei gelbem Licht ausgeführt. Die Probe, zu der der Starter gegeben wurde, wird auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Trocknen bei 60°C für 15 Minuten in einem Umluftofen entfernt. Nach Trocknen ist die Filmdicke 35–40 μm . Ein 76 μm dicker Polyesterfilm wird auf den Trockenfilm laminiert und ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer-Keil) wird am Oberen angeordnet. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt und mit Hilfe von Vakuum auf eine Metallplatte gepresst. Das Belichten erfolgt in einer ersten Testreihe für 2 Sekunden in einer zweiten Reihe für 5 Sekunden und in einer dritten Reihe für 10 Sekunden unter Verwendung einer Metallhalogenidlampe (SMX-3000, ORC). Nach dem Belichten werden die Deckfolien und die Masken entfernt und der belichtete Film wird mit 1,0% wässriger Natriumcarbonatlösung 3 Minuten bei 30°C unter Verwendung eines Entwicklers vom Sprühtyp (Walter Lemmen, Modell T21) entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Anzeigen der höchsten Stufenzahl, die nach Entwickeln verbleibt (d.h. polymerisiert), charakterisiert. Je höher die Anzahl der Stufen, um so empfindlicher ist das getestete System. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtungszeit von		
		2 s	5 s	10 s
50	1	7	12	14
	1	6	10	12
55	3	7	11	13
	3	6	10	12
	4	7	11	13
60	5	6	10	12
	7	7	11	13
	9	7	12	14
	9	6	10	12
65				

CH 694 731 A5

	Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtungszeit von		
			2 s	5 s	10 s
5	10	S-1	8	13	15
	10	S-2	6	10	12
	11	S-1	7	12	14
10	13	S-1	7	12	14
	14	S-1	8	13	15
	15	S-1	8	13	15
15	15	S-2	6	10	12
	16	S-1	7	12	14
	16	S-2	6	10	12
20	17	S-1	7	12	14
	18	S-1	7	12	14
	19	S-1	7	12	14
25	19	S-2	6	11	12
	21	S-1	7	12	15
	22	-	7	11	13
30	22	S-1	8	13	15
	23	-	8	13	15
	24	-	7	12	15
35	24	S-1	8	13	15
	25	S-1	7	12	15
	26	S-1.	7	11	14
40	27	-	7	11	13
	27	S-1	8	13	15
	30	S-1	7	11	13
45	30	S-2	6	10	12
	31	S-1	7	12	14
	31	S-2	6	10	12
50	32	S-1	7	12	14
	32	S-2	6	10	12
	33	-	7	12	13
55	34	S-1	7	12	14
	35	S-1	7	11	13
	36	S-1	8	13	15
60	36	S-2	6	10	13
	37	S-1	6	11	13
	38	S-1	7	12	14
65	39	S-1	7	11	13
	40	-	6	11	12
	41	S-1	8	13	15
	41	S-2	6	10	12

	Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtungszeit von		
			2 s	5 s	10 s
5	42	S-1	8	13	15
	43	S-1	8	13	15
	43	S-2	6	10	12
10	45	S-1	8	12	14
	45	S-2	6	11	13
	46	S-1	7	12	14
	47	S-1	8	13	15
15	47	S-2	6	11	13
	48	-	6	11	13
	48	S-1	8	13	15
20	48	S-2	7	12	14
	49	S-1	9	13	15
	49	S-2	7	11	13
25	50	S-1	7	11	13
	50	S-2	6	10	12
	51	S-1	8	13	15
	51	S-2	7	11	13
30	52	-	6	10	11
	52	S-1	6	10	12
	52	S-2	6	10	12
35	57	S-1	6	10	12
	58	-	6	11	13
	58	S-1	7	12	14
40	59	S-1	6	10	13
	61	-	8	13	15
	62	-	6	10	12
	62	S-1	7	12	14
45	70	-	6	11	13
	70	S-1	7	12	14
	70	S-2	7	11	13
50	66	S-1	8	13	15
	66	S-2	7	11	13
	68	S-1	7	13	15
55	68	S-2	6	11	13

Beispiel 72:

Herstellung von Poly(benzylmethacrylat-Comethacrylsäure)

24 g Methacrylsäurebenzylester, 6 g Methacrylsäure und 0,525 g Azobisisobutyronitril (AIBN) werden in 90 ml Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA) gelöst. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird in einem vorerhitzten Ölbad bei 80°C angeordnet. Nach Rühren für 5 Stunden bei 80°C unter Stickstoff wird die erhaltene viskose Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und ohne weitere Reinigung verwendet. Der Feststoffanteil ist etwa 25%.

Eine photohärtbare Zusammensetzung für einen Empfindlichkeitstest wird durch Mischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

200,00 Gewichtsteile Copolymer Methacrylsäurebenzylester und Methacrylsäure (Methacrylsäurebenzylester: Methacrylsäure = 80 : 20 auf das Gewicht)

25% Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat

(PGMEA)-Lösung, hergestellt wie vorstehend beschrieben,

5 50,0 Gewichtsteile Dipentaerythrithexaacrylat ([DPHA], von UCB Chemicals bezogen),

4,5 Gewichtsteile des Photostarters,

1,8 Gewichtsteile des Sensibilisators und

150,0 Gewichtsteile Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA).

10 Alle Vorgänge werden unter gelbem Licht ausgeführt. Die Zusammensetzungen werden auf eine Aluminiumplatte unter Verwendung einer elektrischen Auftragevorrichtung mit einem Draht-umwundenen Stab aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen für 2 Minuten in einem Umluftofen auf 100°C entfernt. Die Dicke des Trockenfilms ist ungefähr 2 µm. Der standardisierte Testnegativfilm mit 21 Schritten von unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer-Stufenkeil) wird in einem Luftspalt von rund 100 µm zwischen dem Film und dem Resist angeordnet. Das Belichten wird unter Verwendung einer 15 250-W-Super-Hochdruck-Quecksilber-Lampe (USHIO, USH-250BY) bei einem Abstand von 15 cm ausgeführt. Eine Gesamtbelichtungsdosis, gemessen mit einer optischen Leistungsmessvorrichtung (ORC UV Light Measure Model UV-M02 mit UV-35 Detektor) an dem Testnegativfilm ist 500 mJ/cm².

Tabelle 5

	Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtung mit 500 mJ/cm ²
20			
25	1	-	10
	1	S-1	12
	1	S-2	13
30	3	S-1	11
	3	S-2	12
	7	S-1	10
	7	S-2	11
35	9	-	11
	9	S-1	13
	9	S-2	12
40	11	S-1	12
	11	S-2	12
	13	S-1	11
	13	S-2	12
45	14	S-1	10
	14	S-2	10
	15	S-1	11
50	15	S-2	12
	16	S-1	11
	16	S-2	12
55	17	S-1	12
	17	S-2	13
	18	S-1	13
	18	S-2	12
60	19	S-1	12
	19	S-2	13
	21	-	11
65			

CH 694 731 A5

	Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtung mit 500 mJ/cm ²
5	21	S-1	13
	21	S-2	12
	22	-	15
10	23	-	12
	24	-	12
	24	S-1	13
15	25	S-1	12
	25	S-2	13
	26	-	11
20	26	S-1	12
	26	S-2	13
	27	-	14
25	27	S-1	15
	27	S-2	15
	29	S-2	10
30	30	S-1	12
	30	S-2	13
	31	S-1	14
35	31	S-2	13
	32	-	11
	32	S-1	12
40	32	S-2	12
	33	-	13
	34	S-1	13
45	34	S-2	13
	35	S-1	11
	35	S-2	11
50	36	-	10
	36	S-1	13
	36	S-2	13
55	37	-	10
	37	S-1	12
	37	S-2	12
60	38	S-1	12
	38	S-2	11
	39	S-1	13
65	39	S-2	13
	40	-	13
	40	S-1	14
	41	S-1	13

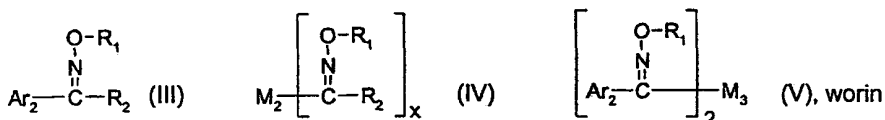
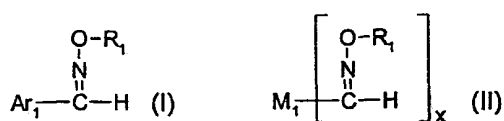
CH 694 731 A5

	Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtung mit 500 mJ/cm ²
5	41	S-2	14
	42	S-1	11
	42	S-2	11
10	43	S-1	13
	43	S-2	13
	45	-	10
	45	S-1	12
15	45	S-2	11
	46	-	11
	46	S-1	12
20	46	S-2	12
	47	-	12
	47	S-1	13
	47	S-2	13
25	48		14
	48	S-1	15
	49	S-1	14
30	49	S-2	13
	50	-	12
	50	S-1	13
35	51	S-1	13
	51	S-2	12
	53	S-1	14
40	53	S-2	13
	54	-	10
	55	S-1	12
	55	S-2	11
45	57	S-2	11
	58	-	11
	58	S-1	12
50	58	S-2	13
	59	S-2	11
	60	-	13
	61	-	13
55	62	-	12
	62	S-1	14
	62	S-2	13
60	70	-	13
	70	S-1	14
	67	-	11
65			

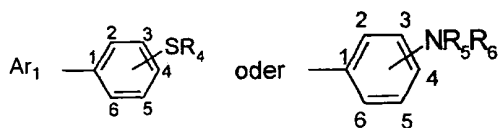
	Photostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Stufen nach einer Belichtung mit 500 mJ/cm ²
5	67	S-1	12
	66	S-1	12
	66	S-2	13
	68	-	12
10	68	S-1	14
	68	S-2	13

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V



R₁ C₄-C₉Cycloalkanoyl oder C₁-C₁₂Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl oder CN substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₄-C₆Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R₁ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, CN, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₂-C₆Alkoxy-carbonyl, Benzyloxy-carbonyl oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt; R₂ Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Phenyl, Halogen, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₁-C₂₀Alkyl oder C₂-C₂₀Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR₃, Phenyl oder Phenyl, das mit OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₃-C₈Cycloalkyl, C₂-C₂₀Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Phenyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, darstellt; oder R₂ Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt; oder R₂ -CONR₅R₆, CN darstellt;



darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis

4-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Benzyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, worin die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden, mit der Massgabe, dass

(ia) wenn SR₄ phenylthio darstellt, R₁ nicht 4-Cl-benzoyl ist;

(i) wenn SR₄ 2-SC(CH₃)₃ darstellt, R₁ nicht Benzoyl ist;

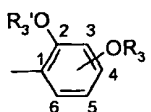
(ii) wenn SR₄ 2-SCH₃ oder 4-SCH₃ darstellt, R₁ nicht 2-Jodbenzoyl oder 4-Methoxybenzoyl ist;

(iii) NR₅R₆ nicht 4-N(CH₃)₂ oder 2-NHCO-Phenyl darstellt;

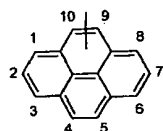
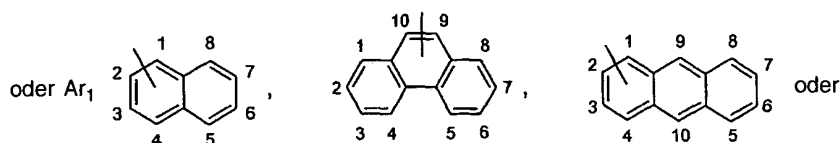
(iv) wenn NR₅R₆ 2-NH₂, 2-NHCOCH₃, 4-NHCOCH₃, 2-NHCOOCH₃ darstellt, R₁ nicht Acetyl ist;

(v) wenn NR₅R₆ 4-NHCO-Phenyl darstellt, R₁ nicht Benzoyl ist; und

(vi) wenn NR₅R₆ 4-N(CH₂CH₃)₂ darstellt, R₁ nicht 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzoyl ist;

oder Ar_1  , gegebenenfalls 1- bis 3-mal mit Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{Cycloalkyl}$, Ben-

zyl, OR_3 , SOR_4 oder SO_2R_4 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten OR_3 und/oder OR_3' gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring über die Reste R_3 und/oder R_3' mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden; mit der Massgabe, dass
(vii) wenn Ar_1 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,3-Dimethoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 2,3,4-Trimethoxyphenyl oder 2,4-Dihexoxyphenyl darstellt, R_1 nicht Acetyl, Benzoyl oder 4-CN-Benzoyl ist;
(viii) wenn Ar_1 3,5-Dibrom-2,4-dimethoxyphenyl darstellt, R_1 nicht Chloracetyl ist; und
(ix) wenn Ar_1 2,5-Dimethoxyphenyl, 2-Acetyloxy-3-methoxyphenyl, 2,4,5-Trimethoxyphenyl, 2,6-Diacetoxy-4-methylphenyl oder 2,6-Diacetoxy-4-acetoxymethylphenyl darstellt, R_1 nicht Acetyl ist;



darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$,

$\text{C}_3\text{-C}_8\text{Cycloalkyl}$ substituiert ist; oder jeder davon mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkanoyl}$ substituiert ist; $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkoxycarbonyl}$, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatische Ringe bilden; mit der Massgabe, dass
(x) Ar_1 nicht 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 4-Methoxy-1-naphthyl, 2-Hydroxy-1-naphthyl, 4-Hydroxy-1-naphthyl, 1,4-Diacetyloxy-2-naphthyl, 1,4,5,8-Tetramethoxy-2-naphthyl, 9-Phenanthryl, 9-Anthryl, 2-Benzoyloxy-1-naphthyl, 2-Hexadecyloxy-1-naphthyl darstellt; und
(xi) wenn Ar_1 10-(4-Chlorphenylthio)-9-anthryl darstellt, R_1 nicht Pivaloyl ist;

oder Ar_1 Benzoyl, Naphthalincarbonyl, Phenanthrencarbonyl, Anthracencarbonyl oder Pyrenecarbonyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{Cycloalkyl}$, Phenyl, Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkanoyl}$ substituiert ist; $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkoxycarbonyl}$, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 , substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 und NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Ringe bilden;

mit der Massgabe, dass

(xii) wenn Ar_1 Benzoyl darstellt, R_1 weder Acetyl, Benzoyl noch 4-Methylbenzoyl ist;

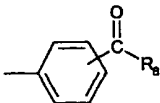
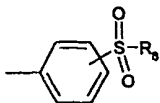
(xiii) wenn Ar_1 4-Benzoyloxybenzoyl oder 4-Chlormethylbenzoyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist;

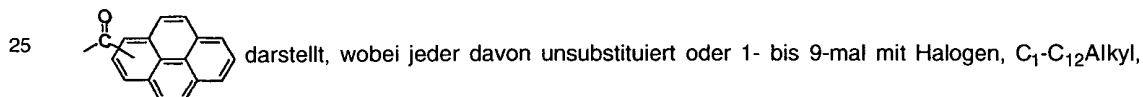
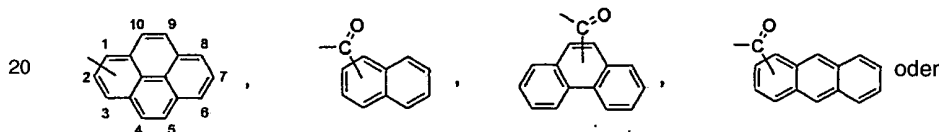
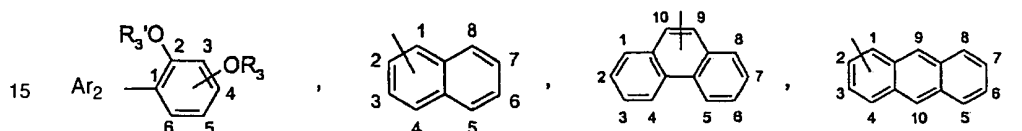
(xiv) wenn Ar_1 4-Methylbenzoyl, 4-Brombenzoyl oder 2,4-Dimethylbenzoyl darstellt, R_1 nicht Acetyl ist;

oder Ar_1 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder Phenoxyphenyl darstellt;

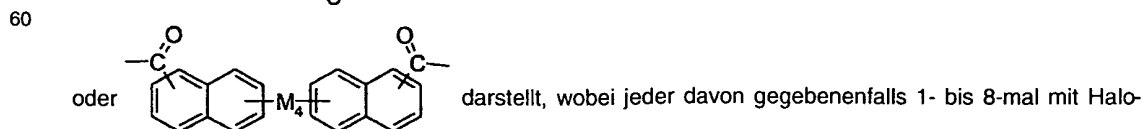
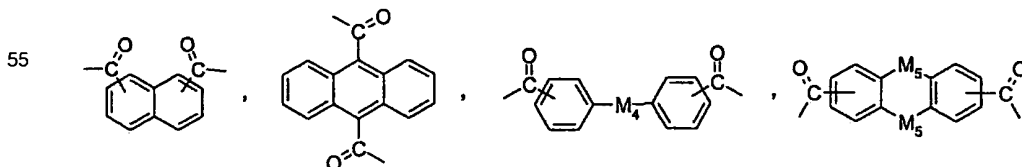
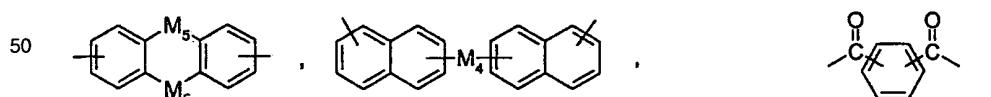
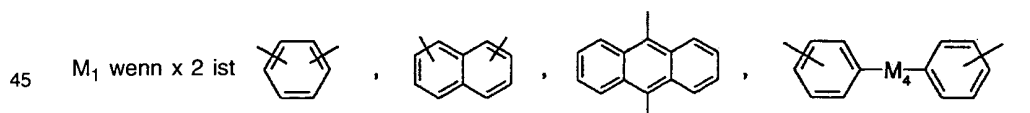
oder Ar_1 Biphenylyl, gegebenenfalls 1- bis 9-mal mit Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_9\text{Cycloalkanoyl}$, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$, $-(\text{CO})\text{R}_8$, OR_3 , SR_4 und/oder NR_5R_6 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, $-(\text{CO})\text{R}_8$, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, R_3 , R_4 , R_5 , R_8 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden; mit der Massgabe, dass

(xv) wenn Ar_1 2-Biphenylyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist;

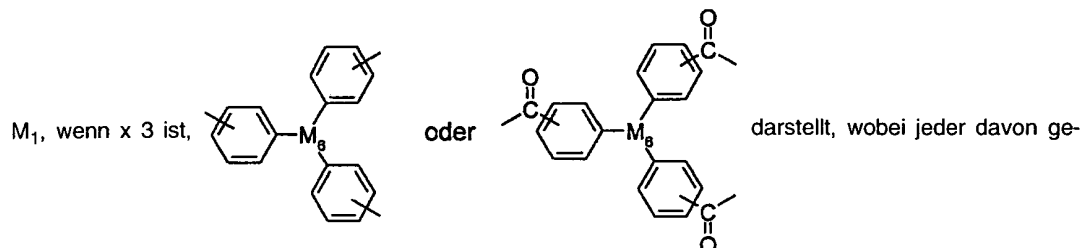
5 oder Ar₁  oder  darstellt, beide gegebenenfalls 1- bis 4-mal mit Ha-
 10 logen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Benzyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit dem Substituenten R₈ bilden;
 15 oder Ar₁ Thienyl oder 1-Methyl-2-pyrrolyl darstellt; mit der Massgabe, dass R₁ Acetyl darstellt;



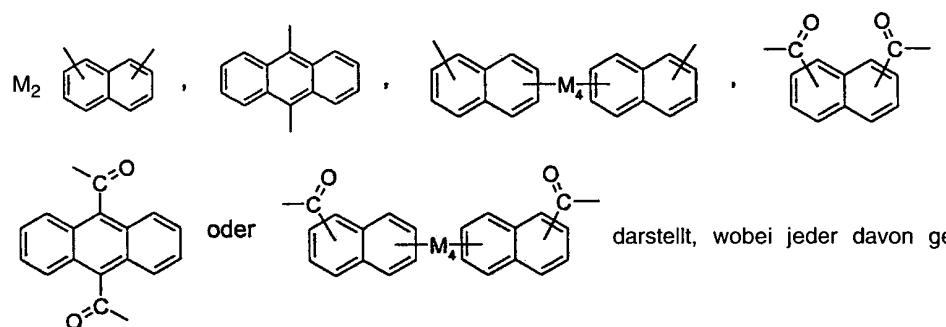
C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl; Phenyl, das mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebe-
 30 nenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; Phenoxycarbonyl, OR₃, SR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, wo- bei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit ei-
 35 nem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden; mit der Massgabe, dass (xvi) wenn Ar₂ 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 1-Hydroxy-2-naphthyl darstellt, R₂ nicht Methyl, Ethyl, n-Pro- pyl, Butyl, Phenyl oder CN ist;
 (xvii) wenn Ar₂ 2-Hydroxy-1-naphthyl, 2-Acetoxy-1-naphthyl, 3-Phenanthryl, 9-Phenanthryl oder 9-Anthryl darstellt, R₂ nicht Methyl ist; und
 40 (xviii) wenn Ar₂ 6-Methoxy-2-naphthyl darstellt, R₁ weder (CH₃)₃CCO noch 4-Chlorbenzoyl darstellt; x 2 oder 3 ist;



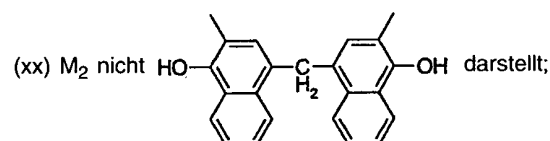
gen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist; mit der Massgabe, dass
(xix) M₁ nicht 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1-Acetoxy-2-methoxy-4,6-phenylen oder 1-Methoxy-2-hydroxy-3,5-phenylen darstellt;



gebenenfalls 1- bis 12-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist;



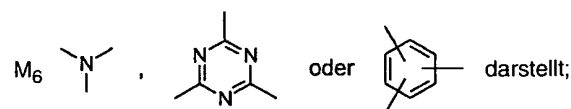
1- bis 8-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist; mit der Massgabe, dass



M₃ C₁-C₁₂Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, -(CO)O-(C₂-C₁₂Alkylen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- oder -(CO)-(C₂-C₁₂-Alkylen)-(CO)- darstellt; n 1-20 ist;

M₄ eine direkte Bindung, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, C₂-C₁₂Alkylendioxy, C₂-C₁₂Alkylendisulfanyl, -(CO)O-(C₂-C₁₂Alkylen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- oder -(CO)-(C₂-C₁₂-Alkylen)-(CO)- darstellt; oder M₄ C₄-C₁₂Alkylen oder C₄-C₁₂Alkylendioxy darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₃- unterbrochen ist;

M₅ eine direkte Bindung, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃- oder -(CO)- darstellt;



M_7 -O-, -S-, -SS- oder -NR₃- darstellt; oder M_7 -O(CO)-(C₂-C₁₂-Alkyl)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂-Alkyl)-(CO)NR₃- oder C₂-C₁₂Alkylendioxy- darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₃- unterbrochen ist;

R_3 Wasserstoff oder C₁-C₂₀Alkyl darstellt; oder R_3 C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_3 C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_3 -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₁-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder R_3 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, -OH oder C₁-C₄Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_3 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellt; oder R_3 Phenyl-C₁-C₃alkyl oder Si(C₁-C₆Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

r 0, 1, 2 oder 3 ist;

R_3' C₁-C₂₀Alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_3' C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_3' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder R_3' Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, -OH oder C₁-C₄Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_3' Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellt; oder R_3' Phenyl-C₁-C₃alkyl oder Si(C₁-C₆Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

R_4 Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_4 C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R_4 -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, Benzoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl darstellt; oder R_4 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, Phenyl-C₁-C₃alkoxy, Phenoxy, C₁-C₁₂Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂Alkyl)₂, Diphenylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ oder (CO)N(R₇)₂ substituiert ist, darstellt;

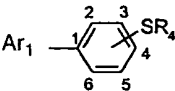
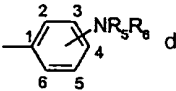
R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂Alkyl, C₂-C₄Hydroxyalkyl, C₂-C₁₀Alkoxyalkyl, C₃-C₅Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenoyl, Benzoyl darstellen; oder R_5 und R_6 Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellen; oder R_5 und R_6 zusammen C₂-C₆Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch -O- oder -NR₃- und/oder gegebenenfalls substituiert mit Hydroxyl, C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkanoyloxy oder Benzoyloxy, darstellen; und

R_7 Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit Halogen, Phenyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_7 C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_7 -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Cycloalkyl darstellt; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₁₂Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂Alkyl)₂ oder Diphenylamino substituiert ist, darstellt;

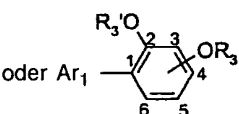
R_8 C₁-C₁₂Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄Alkoxy, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl), darstellt; oder R_8 C₃-C₆Alkenyl; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, CN, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt.

2. Verbindungen der Formeln I und II nach Anspruch 1, wobei

R_1 C₂-C₆Alkoxy-carbonyl oder Benzyloxy-carbonyl; C₁-C₁₂Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder Phenyl substituiert ist, darstellt; oder R_1 C₄-C₆Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_1 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

Ar₁  oder  darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis 4-mal mit

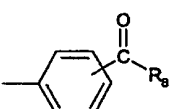
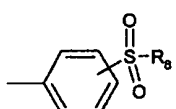
Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R₃, R₄, R₅ und/oder R₆ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

oder Ar₁  darstellt gegebenenfalls 1- bis 3-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, OR₃ substituiert,

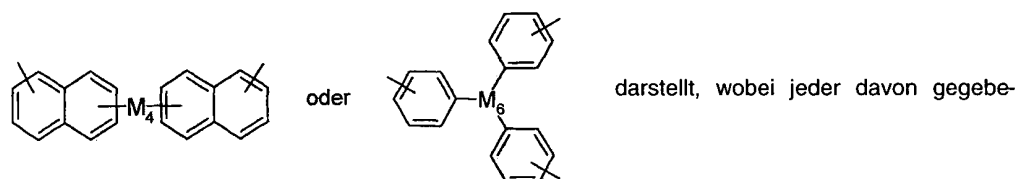
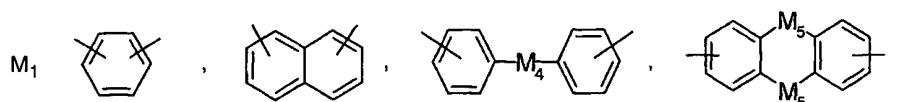
wobei die Substituenten OR_3 und/oder OR_3' gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring über die Reste R_3 und/oder R_3' mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

oder Ar_1 Naphthyl darstellt, das unsubstituiert oder 1- bis 7-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthylrings bilden;

oder Ar_1 Biphenyl, gegebenenfalls 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, $-(CO)R_8$, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste C_1 - C_{12} Alkyl, R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

oder Ar_1  oder  darstellt, wobei beide gegebenenfalls 1- bis 4-mal

mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 , oder NR_5R_6 substituiert sind, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit R_8 bilden;

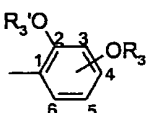


nenfalls 1- bis 8-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, Phenyl, OR_3 , SR_4 , oder NR_5R_6 substituiert ist.

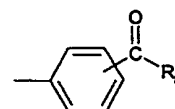
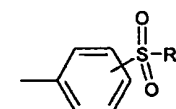
3. Verbindungen der Formel I oder II nach Anspruch 1, wobei

R_1 C_1 - C_{12} Alkanoyl, Benzoyl oder C_2 - C_6 Alkoxycarbonyl darstellt;

Ar_1 R_4S -Phenyl oder NR_5R_6 -Phenyl darstellt, worin jeder davon gegebenenfalls mit C_1 - C_6 Alkyl, OR_3 ,

oder SR_4 substituiert ist; oder Ar_1  gegebenfalls substituiert mit OR_3 , darstellt; oder Ar_1

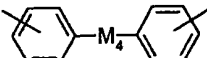
1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, wobei jeder davon gegebenenfalls mit OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder Ar_1 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder Phenoxyphenyl darstellt; oder Ar_1 Biphenyl, gegebenenfalls mit C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 und/oder NR_5R_6 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten C_1 - C_{12} Alkyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste C_1 - C_{12} Alkyl, R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit anderen Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

oder Ar_1  oder  darstellt, wobei beide gegebenenfalls mit OR_3

oder SR_4 substituiert sind, wobei die Substituenten OR_3 oder SR_4 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 und/oder R_4 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit dem Substituenten R_8 bilden;

oder Ar_1 Thienyl oder 1-Methyl-2-pyrrolyl darstellt; mit der Massgabe, dass R_1 Acetyl darstellt;

x 2 ist;

M_1  darstellt, das gegebenenfalls mit OR_3 substituiert ist;

M_4 eine direkte Bindung, -O-, -S-, -SS- oder C_2-C_{12} Alkylendioxy darstellt;

R_3 C_1-C_8 Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1-C_3 alkyl darstellt;

R_3' C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_{12} Alkenyl oder Phenyl- C_1-C_3 alkyl darstellt;

R_4 C_1-C_{20} Alkyl, Phenyl- C_1-C_3 alkyl, Benzoyl darstellt; oder Phenyl oder Naphthyl, wobei beide davon unsubstituiert oder mit C_1-C_{12} Alkyl, Phenyl- C_1-C_3 alkyloxy, $-(CO)R_7$ oder $-(CO)OR_7$ substituiert sind, darstellt;

R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl- C_1-C_3 alkyl, C_2-C_8 alkanoyl oder Phenyl darstellen;

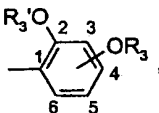
R_7 C_1-C_{20} Alkyl oder Phenyl darstellt;

R_8 Phenyl, gegebenenfalls mit OR_3 substituiert, darstellt.

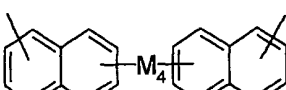
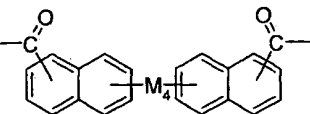
4. Verbindungen der Formel III, IV oder V nach Anspruch 1, worin

R_1 C_2-C_6 Alkoxycarbonyl oder Benzyloxycarbonyl; C_1-C_{12} Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder Phenyl substituiert ist, darstellt; oder R_1 , C_4-C_6 Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_1 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1-C_6 Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

R_2 Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1-C_6 Alkyl, Phenyl, Halogen, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_1-C_{20} Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR_3 ; Phenyl oder Phenyl, substituiert mit OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 , darstellt;

Ar_2 , Naphthyl oder Naphthoyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis

9-mal mit Halogen, C_1-C_{12} Alkyl, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthylrings bilden;

M_2  oder  darstellt, wobei jeder davon

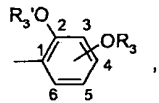
gegebenenfalls 1- bis 8-mal mit Halogen, C_1-C_{12} Alkyl, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, und

M_3 C_1-C_{12} Alkylen oder Phenylen darstellt.

5. Verbindungen der Formel III nach Anspruch 1, worin

R_1 C_1-C_6 Alkanoyl oder Benzoyl darstellt;

R_2 C_1-C_{20} Alkyl oder C_2-C_{20} Alkyl darstellt;

Ar_2 , Naphthyl oder Naphthoyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit OR_3

oder SR_4 substituiert ist;

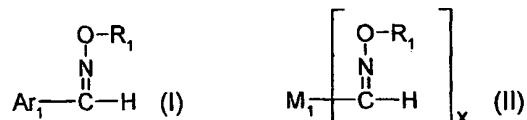
R_3 und R_3' C_1-C_{20} Alkyl darstellen; und

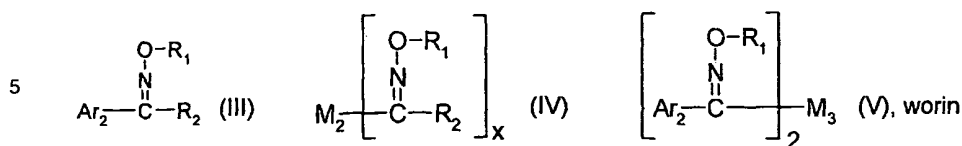
R_4 Phenyl darstellt.

6. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

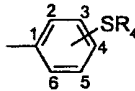
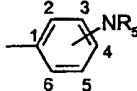
(b) als Photostarter, mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III, IV und/oder V nach Anspruch 1



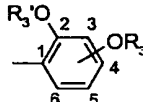


10 R_1 C_4 - C_9 Cycloalkanoyl oder C_1 - C_{12} Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl oder CN substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_4 - C_6 Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_1 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Halogen, CN, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_2 - C_6 Alkoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

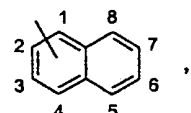
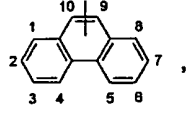
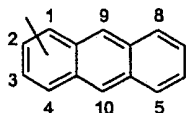
15 R_2 Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, Halogen, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_1 - C_{20} Alkyl oder C_2 - C_{20} Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR_3 , Phenyl oder Phenyl, das mit OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_2 - C_{20} Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 Alkyl, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, darstellt; oder R_2 Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, darstellt; oder R_2 - CONR_5R_6 , CN darstellt;

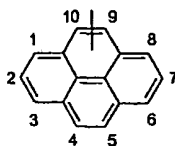
25 Ar_1  oder  darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis 4-mal

30 mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Benzyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, worin die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden,

35 oder Ar_1 , gegebenfalls 1- bis 3-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, Ben-

40 zyl, OR_3 , SOR_4 oder SO_2R_4 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten OR_3 und/oder OR_3' gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring über die Reste R_3 und/oder R_3' mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

45 oder Ar_1 , ,  oder

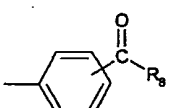
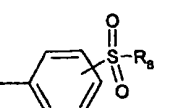
50  darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl,

55 C_3 - C_8 Cycloalkyl substituiert ist; oder jeder davon mit Phenyl oder mit Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} Alkanoyl substituiert ist; C_2 - C_{12} Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatische Rings bilden;

60 oder Ar_1 Benzoyl, Naphthalincarbonyl, Phenanthrencarbonyl, Anthracencarbonyl oder Pyrencarbonyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder 1- bis 9-mal mit Halogen, C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl,

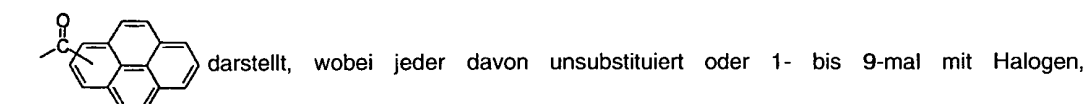
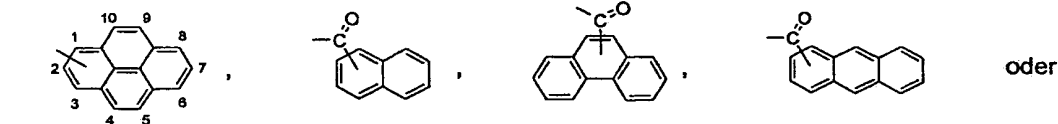
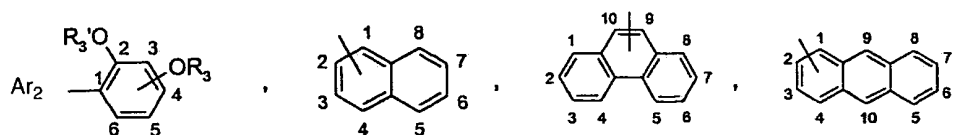
Phenyl, Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkanoyl substituiert ist; $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Phenoxycarbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 , substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 und NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden;

mit der Massgabe, dass wenn Ar_1 4-Benzoyloxybenzoyl darstellt, R_1 nicht Benzoyl ist; oder Ar_1 Biphenyl, gegebenenfalls 1- bis 9-mal mit Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_4\text{-C}_9$ -Cycloalkanyl, $-(\text{CO})\text{OR}_3$, $-(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$, $-(\text{CO})\text{R}_8$, OR_3 , SR_4 und/oder NR_5R_6 substituiert, darstellt, wobei die Substituenten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $-(\text{CO})\text{R}_8$, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, R_3 , R_4 , R_5 , R_8 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings bilden;

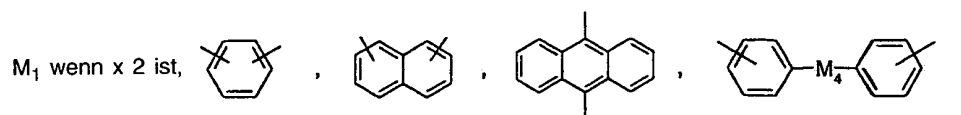
oder Ar_1  oder  darstellt, beide gegebenenfalls 1- bis 4-mal mit Ha-

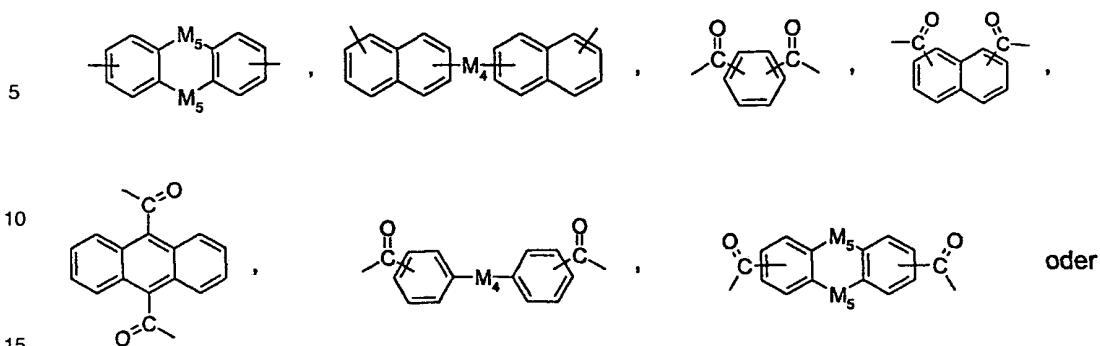
logen, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ Cycloalkyl, Benzyl, OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings oder mit dem Substituenten R_8 bilden;

oder Ar_1 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder Phenoxyphenyl darstellt; oder Ar_1 Thienyl oder 1-Methyl-2-pyrrolyl darstellt; mit der Massgabe, dass R_1 Acetyl darstellt;

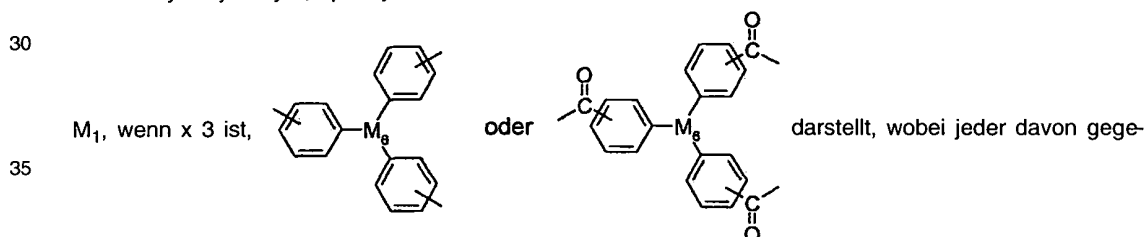


$\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ Cycloalkyl, Phenyl; Phenyl, das mit einem oder mehreren OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkanoyl; $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen; Phenoxycarbonyl, OR_3 , SR_4 , SOR_4 , SO_2R_4 oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_3 , SR_4 oder NR_5R_6 gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe über die Reste R_3 , R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten am kondensierten aromatischen Ring oder mit einem der Kohlenstoffatome des kondensierten aromatischen Rings bilden; mit der Massgabe, dass wenn Ar_2 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl darstellt, R_2 nicht Methyl oder Phenyl ist; x 2 oder 3 ist;

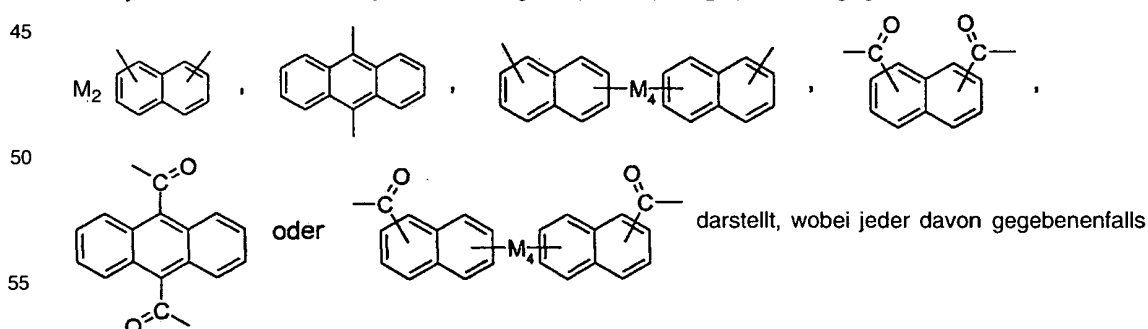




darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls 1- bis 8-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist; mit der Massgabe, dass M, nicht 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1-Acetoxy-2-methoxy-4,6-phenylen oder 1-Methoxy-2-hydroxy-3,5-phenylen darstellt;



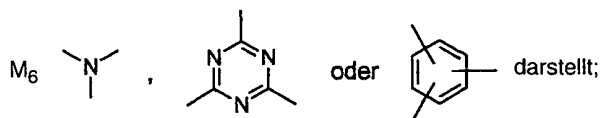
benenfalls 1- bis 12-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist;



1- bis 8-mal mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, substituiert ist; oder jeder davon mit Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂Alkanoyl; C₂-C₁₂Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, substituiert ist; oder jeder davon mit Phenoxy-carbonyl, OR₃, SR₄, SOR₄, SO₂R₄ oder NR₅R₆ substituiert ist; M₃ C₁-C₁₂Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, -(CO)O-(C₂-C₁₂Alkylen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- oder -(CO)-(C₂-C₁₂-Alkylen)-(CO)- darstellt;

n 1–20 ist;

M₄ eine direkte Bindung, -O-, -S-, -SS-, -NR₃-, -(CO)-, C₁-C₁₂Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, C₂-C₁₂Alkylendioxy, C₂-C₁₂Alkylendisulfanyl, -(CO)O-(C₂-C₁₂Alkyl)-(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- oder -(CO)-(C₂-C₁₂Alkyl)-(CO)- darstellt; oder M₄ C₄-C₁₂Alkyl oder C₄-C₁₂Alkylendioxy darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₃- unterbrochen ist; M₅ eine direkte Bindung, -CH₂-, -O-, -S-, -SS-, -NR₃- oder -(CO)- darstellt;



M₇ -O-, -S-, -SS- oder -NR₃- darstellt; oder M₇ -O(CO)-(C₂-C₁₂Alkyl)-(CO)O-, -NR₃(CO)-(C₂-C₁₂Alkyl)-(CO)NR₃- oder C₂-C₁₂Alkylendioxy- darstellt, wobei jeder davon gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₃- unterbrochen ist;

15 R₃ Wasserstoff oder C₁-C₂₀Alkyl darstellt; oder R₃ C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₃ C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R₃ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₁-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₁₂Alkenoyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder R₃ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, -OH oder C₁-C₄Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl-C₁-C₃alkyl oder Si(C₁-C₆Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

25 r 0, 1, 2 oder 3 ist; R₃' C₁-C₂₀Alkyl; C₂-C₃Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₃' C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R₃' -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder R₃' Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₁₂Alkyl, Halogen, -OH oder C₁-C₄Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R₃' Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellt; oder R₃ Phenyl-C₁-C₃alkyl oder Si(C₁-C₆Alkyl)_r(phenyl)_{3-r} darstellt;

30 R₄ Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₄ C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R₄ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, Benzoyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₆Alkenoyl darstellt; oder R₄ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, Phenyl-C₁-C₃alkoxy, Phenoxy, C₁-C₁₂Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂Alkyl)₂, Diphenylamino, -(CO)R₇, -(CO)OR₇ oder (CO)N(R₇)₂ substituiert ist, darstellt;

40 R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl, C₂-C₄Hydroxyalkyl, C₂-C₁₀Alkoxyalkyl, C₃-C₅Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, C₂-C₈Alkanoyl, C₃-C₁₂Alkenoyl, Benzoyl darstellen; oder R₅ und R₆ Phenyl oder Naphthyl, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder -(CO)R₇ substituiert ist, darstellen; oder R₅ und R₆ zusammen C₂-C₆Alkyl, gegebenenfalls unterbrochen durch -O- oder -NR₃- und/oder gegebenenfalls substituiert mit Hydroxyl, C₁-C₄Alkoxy, C₂-C₄Alkanoyloxy oder Benzoyloxy, darstellen; und

45 R₇ Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl; C₂-C₈Alkyl, das mit Halogen, Phenyl, -OH, -SH, -CN, C₃-C₆Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₇ C₂-C₁₂Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R₇ -(CH₂CH₂O)_{n+1}H, -(CH₂CH₂O)_n(CO)-C₁-C₈Alkyl, C₃-C₁₂Alkenyl, C₃-C₈Cycloalkyl darstellt; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogen, -OH, C₁-C₁₂Alkyl, C₁-C₁₂Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₁₂Alkylsulfanyl, Phenylsulfanyl, -N(C₁-C₁₂Alkyl)₂ oder Diphenylamino substituiert ist, darstellt;

50 R₈ C₁-C₁₂Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren Halogen, Phenyl, CN, -OH, -SH, C₁-C₄Alkoxy, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄Alkyl), darstellt; oder R₈ C₃-C₆Alkenyl; oder Phenyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₆Alkyl, Halogen, CN, OR₃, SR₄ oder NR₅R₆ substituiert ist, darstellt.

7. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 6, umfassend, zusätzlich zu dem Photostarter (b), mindestens einen weiteren Photostarter (c) und/oder andere Additive (d).

8. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6–7, umfassend 0,05 bis 25 Gewichts-% des Photostarters (b) oder der Photostarter (b) und (c), bezogen auf die Zusammensetzung.

9. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8, umfassend als weiteres Additiv (d) einen Photosensibilisator, insbesondere eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend

aus Benzophenon und dessen Derivaten, Thioxanthon und dessen Derivaten, Anthrachinon und dessen Derivaten oder Cumarin und dessen Derivaten.

10. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6–9, umfassend zusätzlich ein Bindemittelpolymer (e), insbesondere ein Copolymer von Methacrylat und Methacrylsäure.

11. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6–10 für die Photopolymerisation von Verbindungen, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, durch Bestrahlen dieser Zusammensetzung mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich von 150 bis 600 nm oder mit Elektronenstrahl oder mit Röntgenstrahlen.

12. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6–10 zur Herstellung von pigmentierten und nicht pigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, dentalen Massen, Photoresists für die Elektronik, wie Elektroplattierungsresists, Ätzresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, Lötresists, wie Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Display-Anwendungen oder zur Erzeugung von Strukturen bei den Herstellungsverfahren von Plasmabildschirmen, Elektrolumineszenz-Anzeigen und LCD, als Zusammensetzung zur Einkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Teilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plattierungsmasken, Ätzmasken, Farbprüfsystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mit Hilfe von Stereolithographie und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, Entfärbungsmaterialien für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

13. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 6 beschichtet ist.

14. Verwendung eines beschichteten Substrates nach Anspruch 13 zur photographischen Herstellung von Reliefbildern, wobei diese Substrat bildmässiger Belichtung unterzogen wird und anschliessend die unbelichteten Teile mit einem Entwickler entfernt werden.

15. Farbfilter, hergestellt durch Bereitstellen von roten, grünen und blauen Bildelementen und einer schwarzen Matrix, wobei alle ein lichtempfindliches Harz und ein Pigment auf einem transparenten Substrat umfassen, und Bereitstellen einer transparenten Elektrode, entweder auf der Oberfläche des Substrats oder auf der Oberfläche der Farbfilterschicht, wobei das lichtempfindliche Harz ein polyfunktionelles Acrylatmonomer, ein organisches Polymerbindemittel und einen Photopolymerisationsstarter der Formel I, II, III, IV oder V nach Anspruch 1 umfasst.