

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1004597

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1004597

22 Ingediend: 22.11.96

51 Int.Cl.⁶

C07F5/02, C07F7/08, C07F9/54,
C08F2/48, C08F4/52, C08G85/0Q,
C09D4/06, G03F7/029

30 Voorrang:
24.11.95 CH 334295

41 Ingeschreven:
27.05.97 I.E. 97/08

47 Dagtekening:
07.01.98

45 Uitgegeven:
02.03.98 I.E. 98/03

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

72 Uitvinder(s):
Allan Francis Cunningham te Marly (CH)
Martin Kunz te Efringen-Kirchen (DE)
Hisatoshi Kura te Takarazuka (JP)

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Boraat-co-initiatoren voor fotopolymerisatie.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe, uiterst reactieve boraatverbindingen die worden toegepast als fotoinitiatoren voor de fotopolymerisatie van verbindingen met ethenisch onverzadigde dubbele bindingen. Verder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op samenstellingen die deze verbindingen omvatten en op de toepassing van deze verbindingen als fotoinitiatoren bij de fotopolymerisatie of als initiatoren bij de thermische polymerisatie van verbindingen met ethenisch onverzadigde dubbele bindingen.

NL C 1004597

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

Boraat-co-initiatoren voor fotopolymerisatie

De uitvinding heeft betrekking op uiterst reactieve boraat-foto-
initiator-verbindingen, op samenstellingen die deze verbindingen om-
5 vatten en op de toepassing van deze verbindingen.

De toepassing van boraten als fotoinitiatoren in combinatie met
co-initiatoren is bekend uit de stand der techniek. In de US octrooi-
schriften 4.772.530, 4.772.541 en 5.151.520 worden bijvoorbeeld tri-
aryllalkylboraat-anionen met kationogene kleurstoffen, bijvoorbeeld
10 cyaninen, rhodaminen, enz., als tegen-ionen beschreven. Deze verbin-
dingen worden toegepast als fotoinitiatoren. In US octrooischrift
4.954.414 worden kationogene overgangsmetaalcomplexen samen met tri-
aryllalkylboraat-anionen in fotopolymeriseerbare samenstellingen ge-
bruikt. Uit US octrooischrift 5.055.372 is tevens bekend om quaternai-
15 re ammoniumverbindingen, bijvoorbeeld tetramethylammonium, pyridinium,
cetylpyridinium, enz., als kationogene tegen-ionen voor het triaryl-
alkylboraat te gebruiken. In deze publicatie worden de boraten samen
met aromatische keton-initiatorverbindingen als co-initiatoren in
onder invloed van licht hardende materialen gebruikt. In EP-A-555.058
20 en JP-A Hei 5 255.347 worden boraten, waarbij onder andere trimesityl-
butylboraat, als co-initiatoren voor (oxo)sulfonium-complexen ge-
bruikt.

In het artikel "Review of light sensitive tetraarylboraates" wordt
de toepassing van tetra-arylboraten als lichtgevoelige verbindingen
25 beschreven. Tetra-arylboraten met ortho-substituenten op ten minste
twee arylringen worden concreet beschreven, bijvoorbeeld tetra-o-to-
lylboraat.

In US-A-3.980.654 worden lichtgevoelige tetra-arylboraten be-
schreven waaronder verbindingen met twee op de ortho-plaats gesubsti-
30 tueerde arylgroepen.

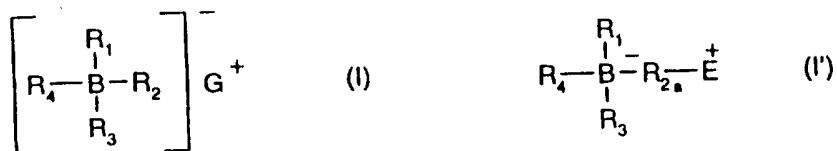
US-A-5.391.661 en EP-A-468.651 hebben betrekking op katalysatoren
voor de polymerisatie van styreen respectievelijk alkenen, die alkenen
en/of ethenisch onverzadigde monomeren die tetra-arylboraatanionen
zoals tetra(pentafluorfenyl)boraatanionen kunnen bevatten.

35 Voor het uitgebreide gebied van toepassingen van fotoinitiatoren
bestaat er in de industrie behoefte aan stabiele reactieve verbin-
dingen.

Thans is verrassenderwijs gevonden dat monoboraat-verbindingen,

die ortho-gesubstitueerd zijn aan ten minste twee arylgroepen, deze eigenschappen in hoge mate bezitten. De uitvinding verschaft derhalve verbindingen met de formules I en I'

5

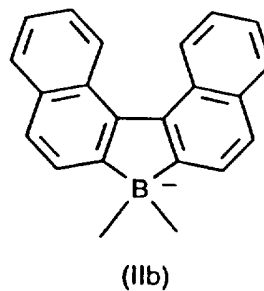
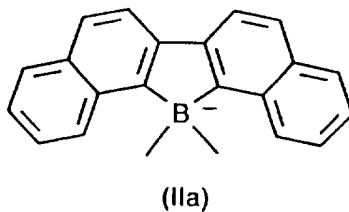
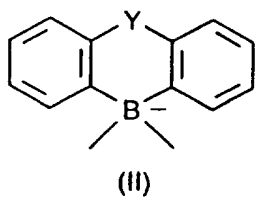


10 waarin

R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar fenyl of een andere aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, zijn, welke groepen ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN,

met dien verstande, dat de fenylgroep of de andere aromatische koolwaterstofgroepen op ten minste een o-plaats zijn gesubstitueerd, of R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1-C_{20} alkyl zijn dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, of de groepen R_1 en R_2 bruggen vormen, waarbij de structuren met de formules II, IIa of IIb worden gevormd

25



30

waarbij de aromatische ringen in de formules II, IIa of IIb ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of $R_{12}R_{13}B$;

R_{2a} fenyleen of een andere tweewaardige aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, is, welke groepen ongesubstitueerd zijn of

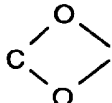
1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN, of R_{2a}
 5 fenyl- C_1-C_6 alkyleen is;

R_3 C_1-C_{20} alkyl, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, is of fenyl of een andere aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, is, waarbij de fenylgroep of de andere aromatische koolwaterstofgroepen ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl,
 10 C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN;

R_4 fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 is, of is C_3-C_{12} cycloalkyl, C_2-C_8 alkenyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of naftyl- C_1-C_3 alkyl, waarbij de groepen fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1-C_{20} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, C_2-C_8 alkenyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of naftyl- C_1-C_3 alkyl ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met
 15 OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN;

met dien verstande, dat R_1 , R_2 , R_3 en R_4 niet tegelijkertijd fenyl of een andere aromatische koolwaterstofgroep met of zonder een heteroatoom voorstellen, waarbij de groepen niet-gesubstitueerd of gesubstitueerd zijn;
 25

E $R_{14}R_{15}R_{16}P$, $R_6R_{6a}S$ of $R_8R_{8a}R_7N$ is;

30 Y $(CH_2)_n$, $CH=CH$, $C(O)$, NR_5 , O, $S(O)_p$ of  $(CH_2)_m$ is;

n 0, 1 of 2 is;

m 2 of 3 is;

p 0, 1 of 2 is;

35 q 0 of 1 is;

R_5 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl is, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen;

R_6 en R_{6a} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen;

5 R_7 , R_8 en R_{8a} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, $R_6OC(O)$, CN en/of halogeen, of R_7 en R_8 , samen met het N-atoom waaraan ze bevestigd zijn, een 5 of 6 leden tellende
10 ring vormen, die bovendien O- of S-atomen kan bevatten;

R_9 , R_{10} en R_{11} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen;

15 R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen, of R_{12} en R_{13} , samen met het B-atoom waaraan ze zijn bevestigd, een 5 of 6 leden tellende ring vor-
20 men;

R_{14} , R_{15} en R_{16} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_{12} alkenyl, C_3-C_{12} cycloalkyl zijn, waarbij de groepen C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_{12} alkenyl, C_3-C_{12} cycloalkyl ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met R_6OCO of CN, of R_{14} , R_{15} en R_{16} fenyl- C_1-C_6 alkyl zijn, dat ongesubstitueerd is
25 of een tot vijf keer is gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy of halogeen; en

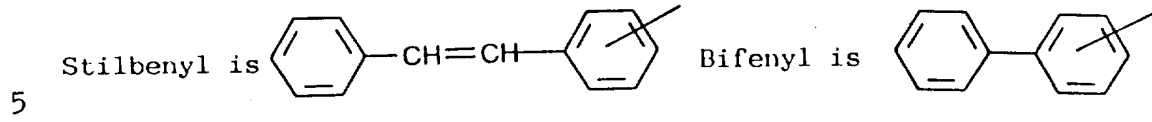
G een groep is, die in staat is positieve ionen te vormen, met dien verstande dat wanneer R_1 , R_2 en R_3 2,4,6-trimethylfenyl zijn, R_4 geen C_2-C_{20} alkyl of C_2-C_8 alkenyl is.

30 In combinatie met co-initiatoren zijn deze verbindingen uitermate reactieve initiatoren voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen.

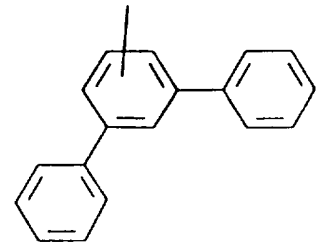
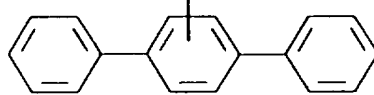
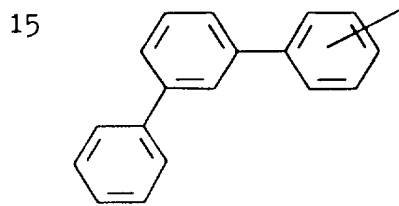
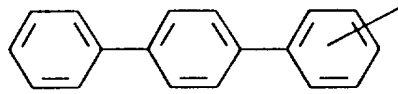
In de verbindingen met de formule I is ten minste een van de groepen R_1 en R_2 , vooropgesteld dat ze geen met $R_9R_{10}R_{11}Si$ gesubstitueerd C_1-C_{20} alkyl zijn, een fenylring, die ortho ten opzichte van de
35 binding van het booratom is gesubstitueerd, of een andere aromatische koolwaterstofgroep, die ortho ten opzichte van het booratom sterisch is gehinderd. Ortho-substitutie betekent hier in het algemeen een

binding op de o-plaats van de arylring ten opzichte van het centrale booratom, en omvat dus bijvoorbeeld een eraan gecondenseerde ring. Volgens deze definitie zijn enkele polycyclische aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld naftyl, derhalve ook ringen (ringsystemen),
5 die ten opzichte van de binding van het centrale booratom ortho zijn gesubstitueerd.

Aromatische koolwaterstoffen, die aanwezig kunnen zijn in de nieuwe verbindingen, bevatten bijvoorbeeld een of meer, in het bijzonder 1 of 2, heteroatomen. Voorbeelden van geschikte heteroatomen zijn
10 N, O, P of S, bij voorkeur N of O. Voorbeelden van aromatische koolwaterstofgroepen zijn fenyl, α - en β -naftyl, stilbenyl, bifenyl, o-, m-, p-terfenyl, trifenylfenyl, binaftyl, antracyl, fenantryl, pyrenyl, furaan-2-yl of furaan-3-yl, thiofeen-2-yl of thiofeen-3-yl, pyridine-2-yl, pyridine-3-yl of pyridine-4-yl, chinolyl of isochinolyl.

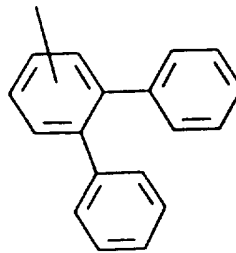
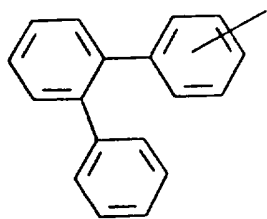


10 o-, m- of p-terfenyl zijn



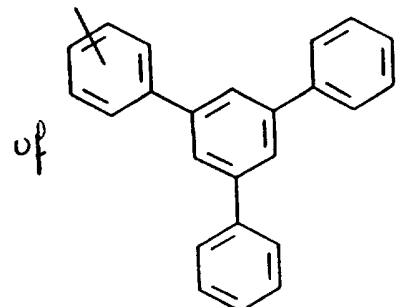
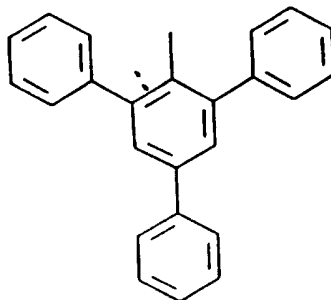
20

25



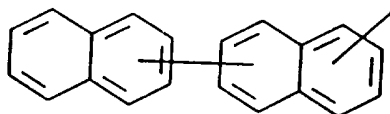
30

Trifenylyfenyl is



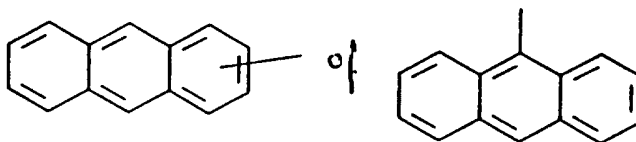
35

Binaftyl is



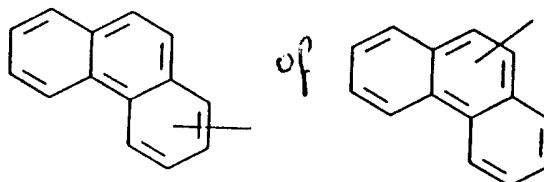
5

Antracyl is



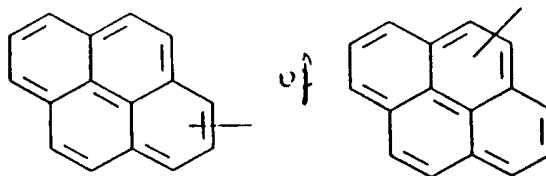
10

Fenantryl is



15

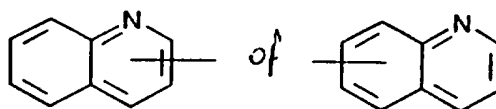
Pyrenyl is



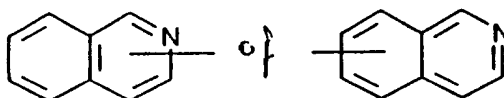
20

25 Furanyl is furan-2-yl of furan-3-yl. Thiophenyl is thiofeen-2-yl of thiofeen-3-yl. Pyridinyl is pyridine-2-yl, pyridine-3-yl of pyridine-4-yl.

30 Chinolyl is



35 Isochinolyl is



Als de groepen fenyl, stilbenyl, bifenyl, o-, m- of p-terfenyl, trifenylfenyl, naftyl, binaftyl, antracyl, fenantryl, pyrenyl, ferrocenyl, furanyl, thiofenyl, pyridinyl, chinolyl of isochinolinylnyl gesubstitueerd zijn, zijn deze een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of
 5 drie keer, in het bijzonder een of twee keer gesubstitueerd. Substituenten aan de fenylring bevinden zich bij voorkeur op de plaatsen 2, 2,6 of 2,4,6 van de fenylring.

C_1-C_{20} alkyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 of C_1-C_4 alkyl. Voorbeelden zijn methyl, ethyl, propyl, iso-
 10 propyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl of eicosyl. R_4 is bijvoorbeeld C_1-C_8 alkyl, in het bijzonder C_1-C_6 alkyl, bij voorkeur C_1-C_4 alkyl, bijvoorbeeld methyl of
 15 butyl. Als R_1 , R_2 , R_3 en R_4 met $R_9R_{10}R_{11}Si$ gesubstitueerd C_1-C_{20} alkyl zijn, is de alkylgroep bijvoorbeeld C_1-C_{12} alkyl, in het bijzonder C_1-C_8 alkyl, bij voorkeur C_1-C_4 alkyl. Methyl heeft bijzondere voorkeur.

C_1-C_{12} alkyl en C_1-C_6 alkyl zijn eveneens lineair of vertakt en hebben bijvoorbeeld tot en met het overeenkomstige aantal C-atomen de
 20 hierboven weergegeven definities. R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} en R_{13} zijn bijvoorbeeld C_1-C_8 alkyl, in het bijzonder C_1-C_6 alkyl, bij voorkeur C_1-C_4 alkyl, bijvoorbeeld methyl of butyl. C_1-C_6 alkyl-substituenten voor fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn in het bijzonder C_1-C_4 alkyl, bijvoorbeeld methyl of butyl.

25 C_2-C_{20} alkyl, dat een keer of vaker is onderbroken door -O-, -S(O)_p- of -NR₅-, is bijvoorbeeld 1-9 keer, bijvoorbeeld 1-7 keer of 1 of 2 keer onderbroken door -O-, -S(O)_p- of -NR₅-. Dit geeft structuureenheden zoals bijvoorbeeld -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃,
 30 -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, waarbij y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃, -CH₂SCH₃ of -CH₂-N(CH₃)₂.

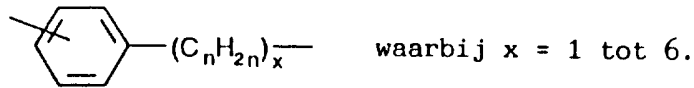
C_3-C_{12} cycloalkyl is bijvoorbeeld cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclooctyl, cyclododecyl, in het bijzonder cyclopentyl en cyclohexyl, bij voorkeur cyclohexyl.

35 C_2-C_8 alkenylgroepen kunnen mono- of poly-onverzadigd zijn en zijn bijvoorbeeld allyl, methallyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 3-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 5-hexenyl of 7-octenyl, in het bijzonder allyl. R_4 als C_2-C_8 alkenyl is bijvoorbeeld C_2-C_6 alkenyl, in

het bijzonder C_2-C_4 alkenyl.

Fenyl- C_1-C_6 alkyl is bijvoorbeeld benzyl, fenylethyl, α -methylbenzyl, fenylpentyl, fenylhexyl of α,α -dimethylbenzyl, in het bijzonder benzyl. De voorkeur wordt gegeven aan fenyl- C_1-C_4 alkyl, in het
5 bijzonder fenyl- C_1-C_2 alkyl. Gesubstitueerd fenyl- C_1-C_6 alkyl is een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder een of twee keer aan de fenylring gesubstitueerd.

Fenyl- C_1-C_6 alkyleen heeft twee vrije bindingen, waarbij de ene
10 zich in de fenyleenring en de andere zich in de alkyleengroep bevindt:



15 Gesubstitueerd fenyl is een tot vijf keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder een of twee keer aan de fenylring gesubstitueerd.

Naftyl- C_1-C_3 alkyl is bijvoorbeeld naftylmethyl, naftylethyl, naftylpropyl of naftyl-1-methylethyl, in het bijzonder naftylmethyl.
20 De alkyleenheid kan zich ofwel op plaats 1 ofwel op plaats 2 van het naftyl-ringsysteem bevinden. Gesubstitueerd naftyl- C_1-C_3 alkyl is een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder een of twee keer aan de aromatische ringen gesubstitueerd.

C_1-C_{12} alkoxy staat voor lineaire of vertakte groepen en is bij-
25 voorbeeld methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, 2,4,4-trimethylpentyloxy, 2-ethylhexyloxy, octyloxy, nonyloxy, decyloxy of dodecyloxy, in het bijzonder methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy, bij
30 voorkeur methoxy.

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

Als C_1-C_{20} alkyl een keer of vaker met halogeen gesubstitueerd is bevat de alkylgroep bijvoorbeeld 1 tot 3 of 1 of 2 halogeen-substi-
35 tuenten.

Als R_7 en R_8 , samen met het N-atoom waaraan ze gebonden zijn, een
5 of 6 leden tellende ring vormen, die bovendien O- of S-atomen kan bevatten, zijn de desbetreffende ringen bijvoorbeeld verzadigde of

onverzadigde ringen, bijvoorbeeld aziridine, pyrrool, pyrrolidine, oxazool, thiazool, pyridine, 1,3-diazine, 1,2-diazine, piperidine of morfoline.

5 Groepen die in het algemeen geschikt zijn als tegen-ion G^+ voor het negatieve boraat in de formule I zijn die groepen, die positieve ionen kunnen vormen.

Voorbeelden hiervan zijn alkalimetalen, in het bijzonder lithium of natrium, quaternaire ammoniumverbindingen, kleurstof-kationen of kationogene overgangsmetaal-coördinatiecomplex-verbindingen. Bijzondere voorkeur hebben ammonium, tetra-alkylammonium of kleurstof-kat-
10 ionen. Voorbeelden van tetra-alkylammonium zijn in het bijzonder tetramethylammonium of tetrabutylammonium, hoewel trisalkylammonium-ionen, bijvoorbeeld trimethylammonium, eveneens geschikt zijn. Geschikte fosfonium- en ammonium-tegen-ionen zijn die met de formules
15 $^+PR_wR_xR_yR_z$ en $^+NR_wR_xR_yR_z$, waarbij R_w , R_x , R_y en R_z onafhankelijk van elkaar waterstof, ongesubstitueerd of gesubstitueerd alkyl, cycloalkyl, alkenyl, fenyl of arylalkyl zijn. Substituenten voor deze alkyl-, cycloalkyl-, alkenyl-, fenyl- of arylalkyl-groepen zijn bijvoorbeeld halogenide, hydroxyl, heterocycloalkyl (b.v. epoxy, aziridyl, oxetanyl, furanyl, pyrrolidinyll, pyrrolyl, thiofenyl, tetrahydrofuranyl,
20 enz.), dialkylamino, amino, carboxyl, alkyl- en arylcarbonyl en aryloxy- en alkoxy-carbonyl.

Het vierwaardige stikstof kan eveneens deel uitmaken van een 5 of 6 leden tellende ring, in welk geval deze ring vervolgens met andere
25 ringsystemen kan worden gecondenseerd. Deze systemen kunnen tevens extra heteroatomen, bijvoorbeeld S, N, O, bevatten.

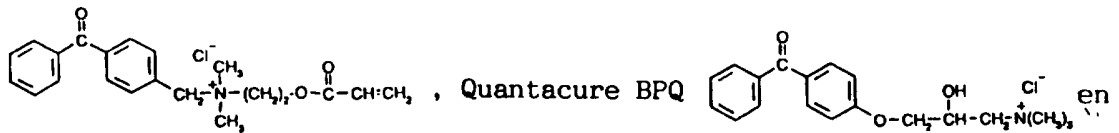
Het vierwaardige stikstof kan eveneens deel uitmaken van een polycyclisch ringsysteem, bijvoorbeeld azoniapropellaan. Deze systemen kunnen tevens verdere heteroatomen, bijvoorbeeld S, N, O, bevatten.

30 Polyammoniumzouten en polyfosfoniumzouten, in het bijzonder de bis-zouten, zijn eveneens geschikt, waarbij dezelfde substituenten, zoals hierboven beschreven voor de "mono"-verbindingen, aanwezig kunnen zijn.

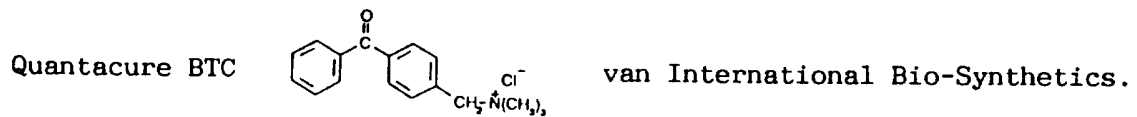
De ammoniumzouten en fosfoniumzouten kunnen eveneens zijn gesub-
35 stitueerd met neutrale kleurstoffen (b.v. thioxanthenen, thioxanthonen, cumarinen, ketocumarinen, enz.). Dergelijke zouten worden verkregen door de reactie van de ammoniumzouten en fosfoniumzouten, gesubstitueerd met reactieve groepen (b.v. epoxy, amino, hydroxyl, enz.),

met geschikte derivaten van neutrale kleurstoffen. Desbetreffende voorbeelden worden beschreven in EP-A-224.967 (Quantacure QTX).

Op overeenkomstige wijze kunnen ammoniumzouten en fosfoniumzouten eveneens met kleurloze elektronenacceptoren (b.v. benzofenonen) worden gesubstitueerd; voorbeelden hiervan zijn Quantacure ABQ



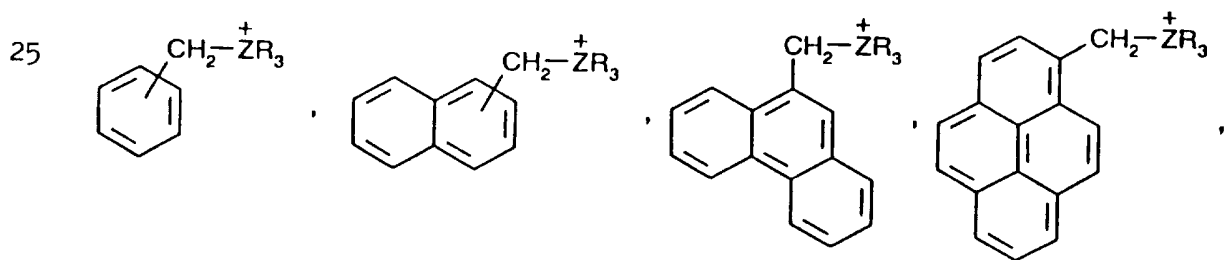
10



15

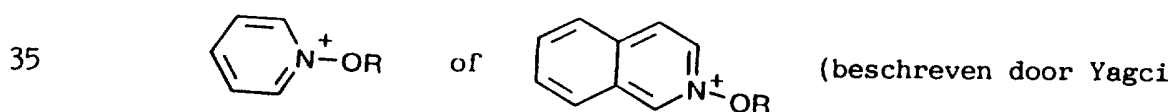
Andere quaternaire ammoniumverbindingen die van belang zijn, zijn bijvoorbeeld trimethylcetylammonium- of cetylpyridinium-verbindingen.

Andere voorbeelden die als positieve tegen-ionen G^+ in de verbinding met de formule I kunnen worden gebruikt omvatten de volgende:



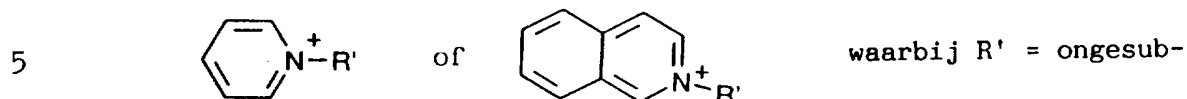
30

waarin Z P, N of S is en R een alkyl- of arylgroep is. Eveneens geschikt zijn verbindingen zoals



35

et al. in J. Polym. Sci. Deel A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 en Polymer 1993, 34(6), 1130) of verbindingen zoals



stitueerd of gesubstitueerd benzyl of fenacyl (beschreven in JP-A Hei
10 7 70.221). Bij deze verbindingen kunnen de aromatische ringen in het pyridinium eveneens gesubstitueerd zijn.

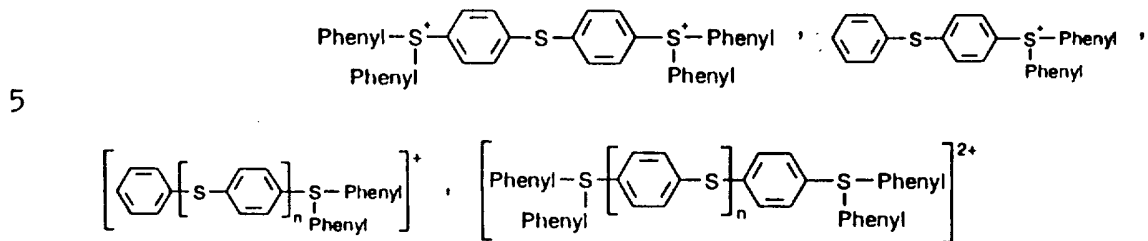
De uitdrukking tetra(C₁-C₄ alkyl)ammonium heeft betrekking op
verbindingen met de volgende formule: N(C₁-C₄ alkyl)⁺₄, waarbij C₁-C₄
alkyl tot en met het desbetreffende aantal C-atomen de hierboven ge-
15 geven definities kan hebben. Voorbeelden van geschikte ammoniumverbin-
dingen zijn tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrapropylammo-
nium of tetrabutylammonium, in het bijzonder tetramethylammonium en
tetrabutylammonium. Benzyltri(C₁-C₄ alkyl)ammonium is C₆H₅-CH₂-N(C₁-C₄
alkyl)⁺₃, waarbij C₁-C₄ alkyl tot en met het desbetreffende aantal C-
20 atomen de hierboven gegeven definities kan hebben. Voorbeelden van
dergelijke groepen zijn benzyltrimethylammonium, benzyltriethylammo-
nium, benzyltripropylammonium en benzylbutylammonium, in het bijzonder
benzyltrimethylammonium en benzyltributylammonium.

Andere positieve tegen-ionen G⁺ voor het boraat die kunnen worden
25 toegepast zijn andere onium-ionen, bijvoorbeeld jodonium- of sul-
fonium-ionen.

Voorbeelden van dergelijke tegen-ionen voor het boraat zijn groe-
pen met de formule



zoals bijvoorbeeld beschreven in EP-A-555.058 en EP-A-690.074. Even-
eens van belang als tegen-ionen zijn



10

Verdere geschikte tegen-ionen voor de nieuwe boraten zijn kationen met de formule



waarin R_9 een alkylgroep, in het bijzonder ethyl of benzyl, is en waarbij de aromatische ring verdere substituenten kan bevatten.

Andere geschikte tegen-ionen zijn halonium-ionen, in het bijzonder diaryljodonium-ionen, zoals bijvoorbeeld beschreven in EP-A-334.056 en EP-A-562.897.

Kationen van ferrocenium-zouten zijn echter eveneens geschikt, zoals bijvoorbeeld beschreven in EP-A-94.915 en EP-A-109.851, bijvoorbeeld



Andere geschikte "onium"-kationen, zoals ammonium, fosfonium, sulfonium, jodonium, selenium, arsonium, tellonium en bismoetonium, worden bijvoorbeeld in de Japanse octrooiaanvraag Hei 6 266.102 beschreven.

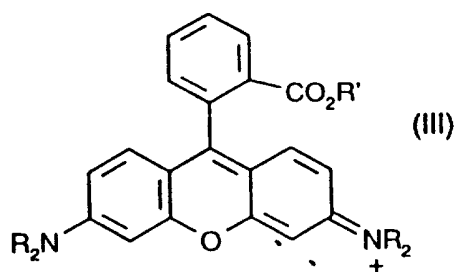
Voorbeelden van kationogene overgangsmetaalcomplex-verbindingen, die geschikt zijn als tegen-ionen, worden beschreven in het US octrooischrift 4.954.414. Van bijzonder belang zijn bis(2,2'-bipyridine)(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)ruthenium, tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)ruthenium, tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)ijzer, tris(2,2',2''-terpyridine)ruthenium, tris(2,2'-bipyridine)ruthenium en

bis(2,2'-bipyridine)(5-chloro-1,10-fenantroline)ruthenium.

Kleurstoffen, die geschikt zijn als tegen-ionen, zijn die zonder zuurgroepen, bijvoorbeeld kationen van triarylmethanen, bijvoorbeeld malachiet-groen, indolinen, thiazinen, bijvoorbeeld methyleen-blauw, xanthonen, oxazinen, acridinen, cyaninen, rhodaminen, fenazinen, bijvoorbeeld safranine, bij voorkeur cyaninen, thioxanthonen en safranine.

Als de verbindingen met de formule I geen kleurstof als tegen-ion bevatten en tegelijkertijd het overeenkomstige boraat niet voldoende absorberend is, is het voor het fotopolymerisatie-proces doelmatig om ten minste respectievelijk een co-initiator of elektronenacceptor-verbinding toe te voegen. In deze aanvraag omvat de uitdrukking co-initiator sensibiliseermiddelen en elektronenacceptor-verbindingen, bijvoorbeeld thioxanthonen, reactie-versnellers, bijvoorbeeld aminen, thiolen, enz. Kleurstoffen hebben de voorkeur. Voorbeelden van geschikte kleurstoffen, die kunnen worden toegevoegd als co-initiatoren, worden beschreven in het US octrooischrift 5.151.520. Dit zijn bijvoorbeeld triarylmethanen, bijvoorbeeld malachiet-groen, indolinen, thiazinen, bijvoorbeeld methyleen-blauw, xanthonen, thioxanthonen, oxazine, acridine of fenazinen, bijvoorbeeld safranine. De hierboven beschreven overgangsmetaalcomplex-verbindingen of ionium-ion-verbindingen kunnen eveneens als co-initiator worden gebruikt.

Kationogene, neutrale of anionogene kleurstoffen kunnen als co-initiatoren voor de nieuwe verbindingen worden gebruikt. Bijzonder geschikte kationogene kleurstoffen zijn malachiet-groen, methyleen-blauw, safranine O, rhodaminen met de formule III

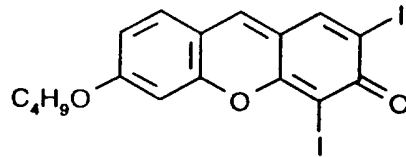


35

waarin R en R' alkylgroepen of arylgroepen, bijvoorbeeld rhodamine B, rhodamine 6G of violamine R, en tevens sulforhodamine B of sulforhodamine G zijn.

Andere geschikte kleurstoffen zijn fluoronen, zoals bijvoorbeeld door Neckers et al. in J. polym. Sci., Deel A, Poly. Chem., 1995, 33, 1691-1703, beschreven.

5

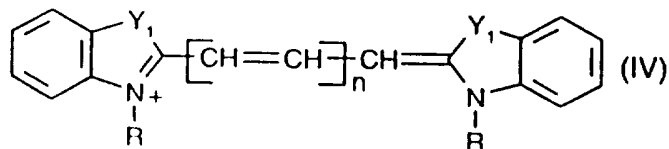


10

is bijzonder voordelig.

Voorbeelden van andere geschikte kleurstoffen zijn cyaninen met de formule IV

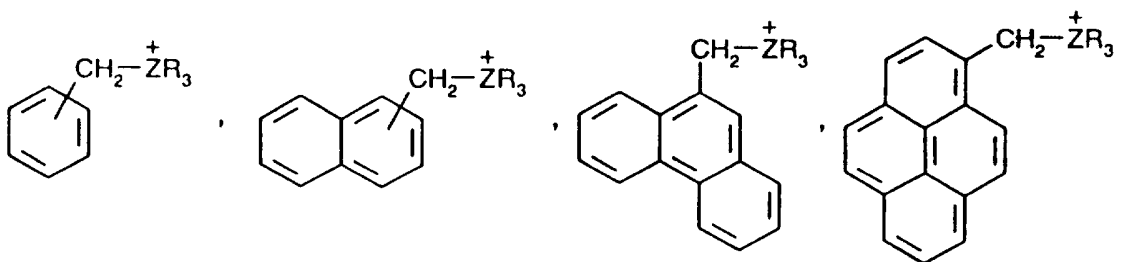
15



20 waarin R = alkyl; n = 0, 1, 2, 3 of 4 en Y₁ = CH=CH, N-CH₃, C(CH₃)₂, O, S of Se. Cyaninen die de voorkeur hebben zijn die, waarbij Y₁ in formule IV C(CH₃)₂ of S is.

De volgende kleurstof-verbindingen zijn eveneens geschikt als co-initiatoren:

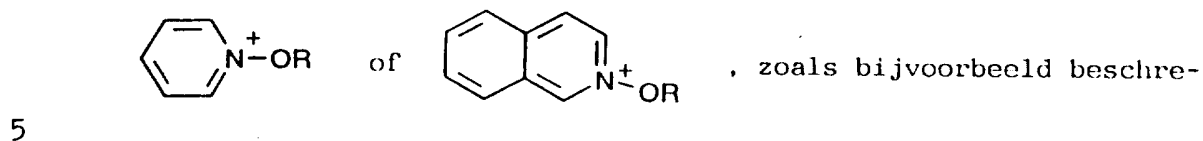
25



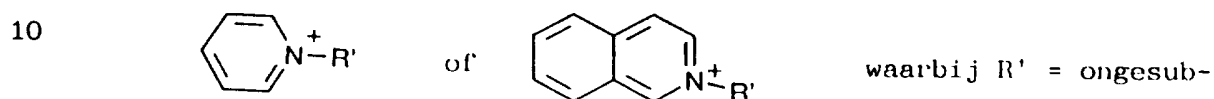
30

waarin Z P, N of S is en R een alkyl- of arylgroep is. Verbindingen met de bovenstaande formules die de voorkeur hebben zijn die waarbij
35 ZR₃ N(CH₃)₃, N(C₂H₅)₃ of P(C₆H₅)₃ is.

Eveneens geschikt zijn verbindingen zoals bijvoorbeeld



ven door Yagci et al. in J. Polym. Sci. Deel A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 en Polymer 1993, 34(6), 1130 of bijvoorbeeld



15 stitueerd of gesubstitueerd benzyl of fenacyl (beschreven in JP-A Hei 7 70.221). Bij deze verbindingen kunnen de aromatische pyridinium-
ringen eveneens gesubstitueerd zijn.

Andere geschikte kleurstoffen kunnen bijvoorbeeld in het US octrooischrift 4.902.604 worden gevonden. Dit zijn azuleen-kleurstoffen.
20 Van bijzonder voordeel als co-initiatoren voor de nieuwe verbindingen zijn de verbindingen 1-18, die in de kolommen 10 en 11 van dit octrooischrift, in de tabel, zijn vermeld.

Voorbeelden van verdere geschikte kleurstoffen zijn merocyanine-kleurstoffen, zoals beschreven in het US octrooischrift 4.950.581,
25 vanaf kolom 6, regel 20 tot kolom 9, regel 57.

Het is ook mogelijk om cumarine-verbindingen als co-initiatoren voor de nieuwe verbindingen en fotoinitiatoren te gebruiken. Voorbeelden hiervan worden gegeven in het US octrooischrift 4.950.581, in kolom 11, regel 20 tot kolom 12, regel 42.

30 Andere geschikte co-initiatoren zijn xanthonen of thioxanthonen, zoals bijvoorbeeld beschreven in het US octrooischrift 4.950.581, kolom 12, regel 44 tot kolom 13, regel 15.

Tevens kunnen anionogene kleurstofverbindingen als co-initiatoren worden gebruikt. Bijvoorbeeld zijn Bengaals rood, eosine of fluoresceïne eveneens geschikt als co-initiatoren. Andere geschikte kleurstoffen, bijvoorbeeld uit de triarylmethaan-klasse of azo-klasse, worden bijvoorbeeld in het US octrooischrift 5.143.818 beschreven.

Andere geschikte elektronenacceptor-verbindingen worden hierna

weergegeven.

De voorkeur wordt gegeven aan verbindingen met de formule I, waarbij R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar fenyl zijn, dat op ten minste een o-plaats met C_1-C_6 alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen is
 5 gesubstitueerd, of R_1 en R_2 zijn o-terfenyl, naftyl, binaftyl, antracyl, fenantryl, pyrenyl, chinolinyl of isochinolyl, welke groepen ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen.

Verdere voordelige verbindingen met de formule I zijn die, waar-
 10 bij R_3 fenyl, o-, m- of p-terfenyl, naftyl, binaftyl, antracyl, fenantryl, pyrenyl, chinolinyl of isochinolyl is, welke groepen ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen.

Verbindingen met de formule I die in het bijzonder moeten worden
 15 genoemd zijn die, waarbij R_4 fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_{12} alkyl, dat is onderbroken door een of meer O- of NR_5 -groepen, of cyclopentyl, cyclohexyl, C_2-C_{12} alkenyl, benzyl of fenylethyl is, welke groepen ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen.

Bijzondere voorkeur wordt gegeven aan die verbindingen met de
 20 formule I, waarbij R_1 , R_2 en R_3 onafhankelijk van elkaar C_1-C_{20} alkyl zijn, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$.

Voordelige verbindingen met de formule I zijn die, waarbij R_4 C_1-C_{20} alkyl is, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$.

25 Tevens wordt voorkeur gegeven aan de verbindingen met de formule I, waarbij R_1 en R_2 hetzelfde zijn.

Op overeenkomstige wijze wordt de voorkeur gegeven aan verbindingen met de formule I, waarbij R_1 , R_2 en R_3 hetzelfde zijn.

Verdere verbindingen met de formule I die de voorkeur hebben zijn
 30 die waarbij G een alkalimetaal, een quaternaire ammoniumgroep, een kleurstof-kation, een kation van een overgangsmetaalcomplex, een sulfonium-, sulfoxonium-, fosfonium- of jodoniumzout of een UV-absorptiemiddel met een kationogene groep is, of een groep MgX of CaX , waarbij X C_1-C_8 alkoxy of halogeen is.

35 Andere verbindingen met de formule I of I' die van belang zijn, zijn die waarin

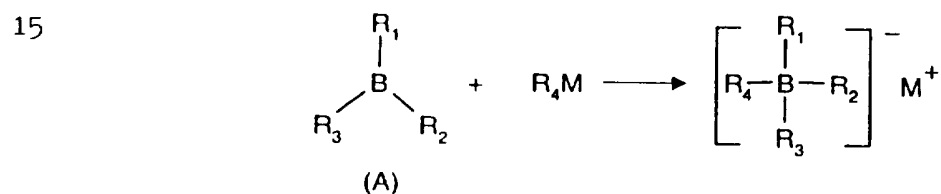
R_1 en R_2 C_1-C_4 alkyl zijn, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, of fenyl zijn, dat 1-5 keer is gesubstitueerd met C_1-C_4 alkyl, OR_6 en/of halo-

geen; R_{2a} fenyleen is; R_3 C_1-C_4 alkyl is, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, of fenyl is, dat ongesubstitueerd is of 1-5 keer is gesubstitueerd met C_1-C_4 alkyl, OR_6 , R_7R_8N en/of halogeen;

R_4 ongesubstitueerd of met $R_9R_{10}R_{11}Si$ gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl of ongesubstitueerd of met halogeen gesubstitueerd fenyl is;

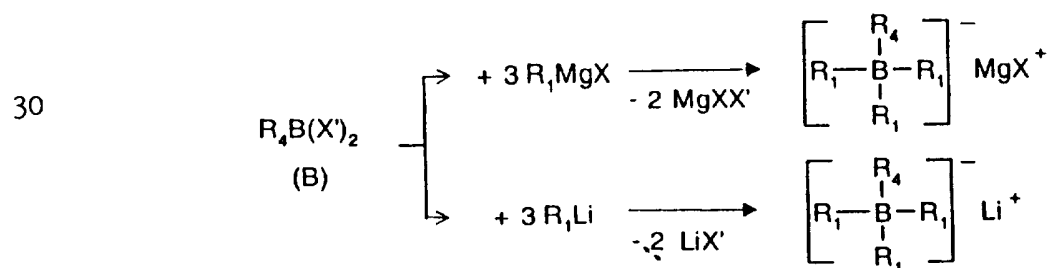
m 2 of 3 is; E $R_8R_{8a}R_7N$ is; R_6 C_1-C_4 alkyl is; R_7 , R_8 en R_{8a} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of benzyl zijn; R_9 , R_{10} en R_{11} C_1-C_4 alkyl zijn en G tetra(C_1-C_4 alkyl)ammonium of benzyltri(C_1-C_4 alkyl)ammonium is.

De verbindingen met de formule I kunnen bijvoorbeeld worden verkregen door het laten reageren van triorganylboranen (A) met organometaal-reagentia, bijvoorbeeld alkylolithium-verbindingen of Grignard-reagentia:



M is bijvoorbeeld een alkalimetaal, zoals Li of Na, of is MgX , waarbij X een halogeenatoom, in het bijzonder Br, is.

Een andere mogelijkheid voor het bereiden van de verbindingen met de formule I is bijvoorbeeld de reactie van alkyldihalogeenboranen en alkyloxy- of aryloxydihalogeenboranen (B) met organometaalverbindingen, bijvoorbeeld Grignard-reagentia of lithiumorganylverbindingen:



X is halogeen, in het bijzonder Br, en X' is halogeen, alkoxy of aryloxy. De definities van de andere groepen zijn zoals hierboven weergegeven.

Als G in de bovenstaande formule I een positieve groep anders dan lithium of magnesium is, kunnen deze verbindingen bijvoorbeeld door middel van kationogene uitwisselingsreacties worden verkregen.

De verbindingen met de formule I' worden bijvoorbeeld verkregen door het laten reageren van triorganylboranen, die volgens een van de 5 hiervoor weergegeven werkwijzen met de groep E, zoals hiervoor gedefinieerd, aan het boraat zijn gesubstitueerd.

Als men werkt met organometaalreacties zijn de reactie-omstandigheden gewoonlijk bekend bij een deskundige. De reactie wordt dus met 10 voordeel uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een ether of alifatische koolwaterstof, bijvoorbeeld diethylether, tetrahydrofuran of hexaan.

Geschikte organometaal-reagentia voor het bereiden van de nieuwe polyboraten zijn bijvoorbeeld de lithiumverbindingen van de overeen- 15 komstige alifatische en aromatische koolwaterstoffen. De bereiding van Grignard-reagentia is bekend bij een deskundige en wordt in verscheidene tekstboeken en andere publicaties beschreven.

De reactie met het organometaal-reagens wordt met voordeel uitgevoerd onder uitsluiting van lucht in een atmosfeer van inert gas, 20 bijvoorbeeld onder stikstof. De reactie wordt in het algemeen uitgevoerd onder koelen op 0°C of lager, gevolgd door verwarmen op kamertemperatuur.

Het reactiemengsel wordt met voordeel geroerd. De producten worden geïsoleerd en gezuiverd door middel van werkwijzen die eveneens 25 algemeen bekend zijn bij deskundigen, zoals bijvoorbeeld chromatografie, herkristallisatie, enz.

Als de nieuwe verbindingen met de formule I een kleurstof-groep als kation bevatten, worden deze bereid door middel van een kationogene uitwisselingsreactie van een geschikt boraatzout met een kleurstof. 30 Voorbeelden van boraatzouten die geschikt zijn voor de uitwisseling zijn de lithium-, magnesium-, natrium-, ammonium- of tetra-alkylammoniumzouten.

Als de nieuwe verbindingen met de formule I een overgangsmetaal-complex als kation bevatten, worden deze verbindingen analoog aan de 35 werkwijze, die is beschreven in het US octrooischrift 4.954.414, kolom 7, sectie 2, bereid.

Bereiding van triorganylboranen (A): De bereiding van enkele alkyldiarylboranen wordt bijvoorbeeld door A. Pelter et al. in Tetra-

hedron 1993, 49, 2965 beschreven. De synthese van enkele triarylbora-
 nen is beschreven door Doty et al. in J. Organomet. Chem. 1972, 38,
 229, door Brown et al. in J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1, Brown et
 al. in J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2302 en door Wittig et al. in
 5 Chem. Ber. 1955, 88, 962.

Bereiding van aryldihalogeenboranen (B): De route naar enkele
 alkyldihalogeenboranen (B) is door Brown et al. in JACS 1977, 99, 7097
 beschreven. Mikailov et al., in Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3405, en
 Tuchagues et al., in Bull. Chim. Soc. France, 1967, 11, 4160, be-
 10 schrijven eveneens de bereiding van dergelijke verbindingen. De berei-
 ding van fenyl difluorboraan is door Nahm et al. in J. Organomet. Chem.
 1972, 35, 9 beschreven.

Tris(trimethylsilylmethyl)boranen kunnen bijvoorbeeld worden
 bereid volgens de werkwijze die door Seyferth et al. in J. Amer. Chem.
 15 Soc. 1959, 81, 1844 is beschreven.

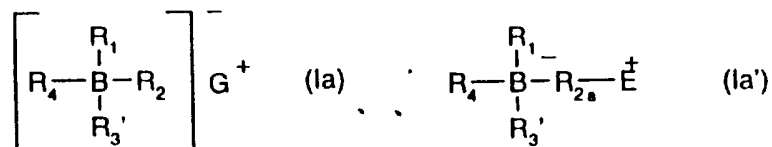
De boranen, die als uitgangsmaterialen voor de nieuwe verbind-
 ingen worden vereist, kunnen bijvoorbeeld volgens een van de hier-
 boven geciteerde, gepubliceerde werkwijzen worden verkregen.

Volgens de uitvinding kunnen de verbindingen met de formule I
 20 worden gebruikt als fotoinitiatoren voor de fotopolymerisatie van
 ethenisch onverzadigde verbindingen en mengsels die dergelijke verbind-
 ingen bevatten. Dit kan worden gedaan in combinatie met respectieve-
 lijk ten minste een co-initiator of elektronenacceptor. Deze toepas-
 sing kan eveneens worden verwezenlijkt in combinatie met een andere
 25 fotoinitiator en/of andere toevoegsels. De uitvinding heeft derhalve
 ook betrekking op fotopolymeriseerbare samenstellingen, omvattende

(a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbind-
 20 ding en

(b) ten minste een verbinding met de formule Ia of Ia'

30



35

waarin

R_1 , R_2 , R_{2a} , R_4 , E en G zijn zoals hierboven gedefinieerd en

R_3' met $R_9R_{10}R_{11}Si$ gesubstitueerd C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_4 alkyl, fenyl of een

andere aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, is, waarbij de fenylgroep of de andere aromatische koolwaterstofgroepen ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR₅, of zijn gesubstitueerd met OR₆, R₆S(O)_p, R₆S(O)₂O, R₇R₈N, R₆OC(O), R₇R₈NC(O), R₉C(O), R₉R₁₀R₁₁Si, R₉R₁₀R₁₁Sn, R₁₂R₁₃B, halogeen, R₉R₁₀P(O)_q en/of CN,

waarbij het mogelijk is dat de samenstelling, naast de componenten (a) en (b), andere fotoinitiatoren en/of andere toevoegsels omvat.

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

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

Voorbeelden van polyonverzadigde verbindingen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht (oligomeren) zijn geacryliseerde epoxyharsen, geacryliseerde polyesters, polyesters met vinylether- of epoxygroepen en tevens polyurethanen en polyethers. Verdere voorbeelden van onverzadigde oligomeren zijn onverzadigde polyesterharsen, die gewoonlijk worden bereid uit maleïnezuur, ftaalzuur en een of meer diolen met een molecuulgewicht van ongeveer 500 tot 3000. Daarnaast is het ook mogelijk om vinylether-monomeren en -oligomeren te gebruiken, en tevens met maleaat beëindigde oligomeren met een polyester-, polyurethaan-, polyether-, polyvinylether- en epoxy-hoofdketen. Bijzonder geschikt zijn combinaties van oligomeren met vinylethergroepen en van

polymeren zoals beschreven in WO 90/01512. Copolymeren van met vinyl-ether en maleïnezuur gefunctionaliseerde monomeren zijn echter ook geschikt. Onverzadigde oligomeren van dit type kunnen ook worden aangeduid als prepolymeren.

5 Bijzonder geschikte voorbeelden zijn esters van ethenisch onverzadigde carbonzuren en polyolen of polyepoxiden en polymeren met ethenisch onverzadigde groepen in de keten of in zijgroepen, bijvoorbeeld onverzadigde polyesters, polyamiden en polyurethanen en copolymeren daarvan, alkydharsen, polybutadieen en butadieen-copolymeren,
 10 polyisopreen en isopreen-copolymeren, polymeren en copolymeren met (meth)acrylgroepen in zijketens en tevens mengsels van een of meer van dergelijke polymeren.

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

Geschikte polyolen zijn aromatische en in het bijzonder alifatische en cycloalifatische polyolen. Voorbeelden van aromatische polyolen zijn hydrochinon, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-di(4-hydroxy-
 20 fenyl)propan en tevens novolakken en resolen. Voorbeelden van polyepoxiden zijn die, welke zijn gebaseerd op de hierboven genoemde polyolen, in het bijzonder de aromatische polyolen, en epichloorhydrine. Andere geschikte polyolen zijn polymeren en copolymeren met hydroxyl-
 25 groepen in de polymeerketen of in zijgroepen, waarbij voorbeelden daarvan polyvinylalcohol en copolymeren daarvan of polyhydroxyalkylmethacrylaten of copolymeren daarvan zijn. Verdere polyolen die geschikt zijn, zijn oligo-esters met hydroxyl-eindgroepen.

Voorbeelden van alifatische en cycloalifatische polyolen zijn alkyleendiolen met bij voorkeur 2 tot 12 C-atomen, zoals ethyleenglycol, 1,2- of 1,3-propaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-butaandiol, penta-
 30 taandiol, hexaandiol, octaandiol, dodecaandiol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, polyethyleenglycolen met een molecuulgewicht van bij voorkeur 200 tot 1500, 1,3-cyclopentaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-cyclohexaandiol, 1,4-dihydroxymethylcyclohexaan, glycerol, tris(β -
 35 hydroxyethyl)amine, trimethylolethaan, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol en sorbitol.

De polyolen kunnen gedeeltelijk of volledig zijn veresterd met een carbonzuur of met verschillende onverzadigde carbonzuren en in

partiële esters kunnen de vrije hydroxylgroepen zijn gemodificeerd, bijvoorbeeld veretherd of veresterd met andere carbonzuren.

Voorbeelden van esters zijn:

trimethylolpropaantriacrylaat, trimethylolethaantriacrylaat, tri-
 5 methylolpropaantrimethacrylaat, trimethylolethaantrimethacrylaat,
 tetramethyleenglycoldimethacrylaat, triethyleenglycoldimethacrylaat,
 tetraethyleenglycoldiacrylaat, pentaerythritoldiacrylaat, pentaery-
 thritoltriacrylaat, pentaerythritoltetra-acrylaat, dipentaerythritol-
 diacrylaat, dipentaerythritoltriacrylaat, dipentaerythritoltetra-
 10 acrylaat, dipentaerythritolpenta-acrylaat, dipentaerythritolhexa-
 acrylaat, tripentaerythritolocta-acrylaat, pentaerythritoldi-
 methacrylaat, pentaerythritoltrimethacrylaat, dipentaerythritoldi-
 methacrylaat, dipentaerythritoltetramethacrylaat, tripentaerythritol-
 octamethacrylaat, pentaerythritoldiitaconaat, dipentaerythritoltris-
 15 itaconaat, dipentaerythritolpentaitaconaat, dipentaerythritolhexa-
 itaconaat, ethyleenglycoldiacrylaat, 1,3-butaandioldiacrylaat, 1,3-
 butaandioldimethacrylaat, 1,4-butaandioldiitaconaat, sorbitoltri-
 acrylaat, sorbitoltetra-acrylaat, pentaerythritol-gemodificeerd tri-
 acrylaat, sorbitoltetramethacrylaat, sorbitolpenta-acrylaat, sorbitol-
 20 hexa-acrylaat, oligoester-acrylaten en -methacrylaten, glyceroldi-
 acrylaat en -triacrylaat, 1,4-cyclohexaandiacrylaat, bisacrylaten en
 bismethacrylaten van polyethyleenglycol met een molecuulgewicht van
 200 tot 1500 en mengsels daarvan.

Eveneens geschikt als componenten (a) zijn de amiden van identie-
 25 ke of verschillende, onverzadigde carbonzuren met aromatische, cyclo-
 alifatische en alifatische polyaminen met bij voorkeur 2 tot 6, in het
 bijzonder 2 tot 4, aminogroepen. Voorbeelden van dergelijke polyaminen
 zijn ethyleendiamine, 1,2- of 1,3-propyleendiamine, 1,2-, 1,3- of 1,4-
 butyleendiamine, 1,5-pentyleendiamine, 1,6-hexyleendiamine, octyleen-
 30 diamine, dodecyleendiamine, 1,4-diaminocyclohexaan, isoforondiamine,
 fenyleendiamine, bisfenyleendiamine, di- β -aminoethylether, diethyleen-
 triamine, triethyleentetramine, di(β -aminoethoxy)- of di(β -amino-
 propoxy)ethaan. Andere geschikte polyaminen zijn polymeren en copoly-
 meren, bij voorkeur met extra aminogroepen in de zijketen, en oligo-
 35 amiden met amino-eindgroepen. Voorbeelden van dergelijke onverzadigde
 amiden zijn methyleenbisacrylamide, 1,6-hexamethyleenbisacrylamide,
 diethyleentriaminetrismethacrylamide, bis(methacrylamidopropoxy)-
 ethaan, β -methacrylamidoethylmethacrylaat en N[(β -hydroxyethoxy)-

ethyl]acrylamide.

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

Polybutadieen en polyisopreen en copolymeren daarvan zijn bekend. Voorbeelden van geschikte comonomeren zijn alkenen, zoals etheen, propeen, buteen en hexeen, (meth)acrylaten, acrylonitril, styreen of
15 vinylchloride. Polymeren met (meth)acrylaatgroepen in de zijketen zijn eveneens bekend. Dit kunnen bijvoorbeeld reactieproducten zijn van epoxyharsen op basis van novolakken met (meth)acrylzuur of het kunnen homo- of copolymeren zijn van vinylalcohol of hydroxyalkyl-derivaten daarvan, die zijn veresterd met (meth)acrylzuur of het kunnen homo- en
20 copolymeren zijn van (meth)acrylaten, die zijn veresterd met hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

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

25 Aan deze nieuwe samenstellingen kunnen tevens bindmiddelen worden toegevoegd en dit is bijzonder voordelig als de fotopolymeriseerbare verbindingen vloeibare of viskeuze stoffen zijn. De hoeveelheid bindmiddel kan bijvoorbeeld 5-95 gew.%, bij voorkeur 10-90 gew.% en in het bijzonder 40-90 gew.% ten opzichte van het totale gehalte vaste stof
30 bedragen. De keuze van het bindmiddel wordt afhankelijk van het toepassingsgebied en van de hiervoor vereiste eigenschappen, zoals de capaciteit voor ontwikkeling in waterige en organische oplosmiddel-systemen, hechting aan substraten en gevoeligheid voor zuurstof, gemaakt.

35 Voorbeelden van geschikte bindmiddelen zijn polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 5000 tot 2.000.000, bij voorkeur 10.000 tot 1.000.000. Voorbeelden zijn: homo- en copolymeren van acrylaten en methacrylaten, bijvoorbeeld copolymeren van methylmethacrylaat/ethyl-

acrylaat/methacrylzuur, poly(alkylmethacrylaten), poly(alkylacryl-
 aten); cellulose-esters en cellulose-ethers, zoals celluloseacetaat,
 celluloseacetobutyraat, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinyl-
 butyral, polyvinylformal, gecycliseerd rubber, polyethers zoals poly-
 5 ethyleenoxide, polypropyleenoxide en polytetrahydrofuran; polystyreen,
 polycarbonaat, polyurethaan, gechloreerde polyalkenen, polyvinylchlo-
 ride, vinylchloride/vinylideen-copolymeren, copolymeren van vinyl-
 ideenchloride met acrylonitril, methylmethacrylaat en vinylacetaat,
 polyvinylacetaat, copoly(etheen/vinylacetaat), polymeren zoals poly-
 10 caprolactam en poly(hexamethyleenadipamide) en polyesters zoals poly-
 (ethyleenglycoltereftalaat) en poly(hexamethyleenglycolsuccinaat).

De onverzadigde verbindingen kunnen ook worden toegepast als een
 mengsel met niet-fotopolymeriseerbare, filmvormende componenten. Dit
 kunnen bijvoorbeeld fysisch drogende polymeren of oplossingen daarvan
 15 in organische oplosmiddelen, bijvoorbeeld nitrocellulose of cellulose-
 acetobutyraat, zijn. Het kunnen echter ook chemisch en/of thermisch
 hardende (onder invloed van hitte hardende) harsen zijn, zoals bij-
 voorbeeld polyisocyanaten, polyepoxiden en melamine-harsen. Het te-
 gelijkertijd toepassen van onder invloed van hitte hardende harsen is
 20 belangrijk voor de toepassing in systemen die bekend staan als hybri-
 de-systemen, die in een eerste stap worden gefotopolymeriseerd en in
 een tweede stap worden verknoopt door middel van een thermische na-
 behandeling.

De uitvinding verschaft bovendien samenstellingen, die naast de
 25 componenten (a) en (b) ten minste respectievelijk een co-initiator of
 elektronenacceptor (c), bijvoorbeeld een neutrale, kationogene of
 anionogene kleurstof of een UV-absorptiemiddel, omvatten.

Geschikte kleurstoffen (c) worden hierboven beschreven. Andere
 geschikte voorbeelden zijn benzoxantheen-, benzothioxantheen-,
 30 pyronine- of porfyryne-kleurstoffen. Samenstellingen die cyanine-deri-
 vaten als kleurstof bevatten hebben bijzondere voorkeur. Cyaninen met
 de formule IV, waarin n 1-4 is, Y C(CH₃)₂ of S is en R C₁-C₁₀ alkyl is,
 hebben bijzondere voorkeur.

Voorbeelden van UV-absorptiemiddelen die geschikt zijn als res-
 35 pectievelijk co-initiator of elektronenacceptor (c) zijn thioxanthon-
 derivaten, cumarinen, benzofenon, benzofenon-derivaten of derivaten
 van hexa-arylbisimidazool. Voorbeelden van geschikte hexa-arylbis-
 imidazool-derivaten worden beschreven in de US octrooischriften

3.784.557, 4.252.887, 4.311.783, 4.459.349, 4.410.621 en 4.622.286. Van bijzonder voordeel zijn met 2-o-chloorfenyl gesubstitueerde derivaten, zoals 2,2'-bis(o-chloorfenyl)-4,4',5,5'-tetrafenyl-1,1'-bisimidazool. Andere UV-absorptiemiddelen die in deze context geschikt
5 zijn, zijn bijvoorbeeld polycyclische aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld antraceen of pyreen, en de triazinen die worden beschreven in EP-A-137.452, in DE-A-2.718.254 en in DE-A-2.243.621. Verdere geschikte triazinen kunnen worden gevonden in het US octrooischrift 4.950.581, kolom 14, regel 60 tot kolom 18, regel 44. Van bijzonder
10 voordeel zijn trihalogeenmethyltriazinen, bijvoorbeeld 2,4-bis(trichloormethyl)-6-(4-styrylphenyl)-s-triazine.

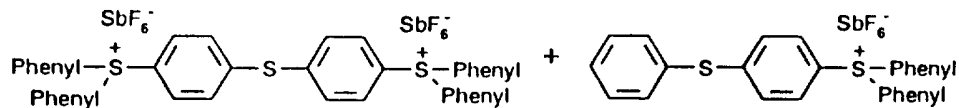
Andere geschikte co-initiatoren of elektronenacceptoren (c) zijn benzopteridinedionen (beschreven in JP Hei 02 113.002), gesubstitueerde benzofenonen (b.v. Michler's keton, Quantacure ABQ, Quantacure BPQ
15 en Quantacure BTC van International Biosynthetics), trichloormethyltriazine (beschreven in JP Hei 01 033.548), metaalcomplexen (beschreven in JP Hei 04 261.405), porfyrienen (beschreven in JP Hei 06 202.548 en JP Hei 06 195.014), cumarinen en ketocumarinen (beschreven in US 4.950.581 en JP Hei 06 175.557), p-aminofenyl-verbindingen (beschreven
20 in EP-A-475.153), xanthenen (beschreven in JP Hei 06 175.566) of pyrylium-, thiopyrylium- en selenopyrylium-kleurstoffen (beschreven in JP Hei 06 175.563).

Eveneens geschikt als co-initiatoren en elektronenacceptoren zijn eenvoudig reduceerbare verbindingen. De uitdrukking eenvoudig reduceerbare
25 verbinding heeft in deze context tevens betrekking op de verbindingen die worden beschreven in het US octrooischrift 4.950.581, zoals bijvoorbeeld jodoniumzouten, sulfoniumzouten, organische peroxiden, verbindingen met koolstof-halogenide-bindingen (trichloormethyltriazinen), heterocyclische zwavelverbindingen en andere fotoinitiatoren (α -aminoketonen). Voorbeelden van andere toevoegsels zijn heterocyclische
30 verbindingen, zoals beschreven in de octrooischriften en octrooiaanvragen US 5.168.032, JP 02 244.050, JP 02 054.268, JP 01 017.048 en DE 383.308.

Voorbeelden van verdere toevoegsels zijn aromatische iminen,
35 zoals beschreven in US 5.079.126, en aromatische diazo-verbindingen, zoals beschreven in het US octrooischrift 5.200.292 (b.v. iminochinondiaziden), thiolen, beschreven in US 4.937.159, en thiolen en N,N-dialkylaniline, beschreven in US 4.874.685. Het is ook mogelijk om

combinaties van twee of meer van de hierboven genoemde co-initiatoren of elektronenacceptoren en toevoegsels te gebruiken.

Zoals reeds vermeld is het voordelig om de nieuwe boraat-verbindingen te combineren met co-initiatoren, onder andere sensibiliseermiddelen (dat wil zeggen energie-overdrachtsverbindingen). In deze context zijn, bovendien en in het bijzonder, combinaties van twee of meer verschillende sensibiliseermiddelen, bijvoorbeeld mengsels van de nieuwe boraat-verbindingen met "onium"-zouten en thioxanthonen of cumarinen of kleurstoffen, uitermate effectief. "Onium"-zouten die de voorkeur hebben in deze mengsels zijn difenyljodoniumhexafluorfosfaat, (p-octyloxyfenyl)-(fenyl)jodoniumhexafluorfosfaat of overeenkomstige andere anionen van deze verbindingen, bijvoorbeeld de halogeniden; maar ook sulfoniumzouten, bijvoorbeeld triarylsulfoniumzouten (Cyracure® UVI 6990, Cyracure® UVI-6974 van Union Carbide; Degacure® KI 85 van Degussa of SP-150 en SP-170 van Asahi Denka). Er wordt bijvoorbeeld voorkeur gegeven aan een mengsel van de nieuwe boraat-verbindingen met difenyljodoniumhexafluorfosfaat en isopropylthioxanthon, aan een mengsel van de nieuwe boraat-verbindingen met (p-octyloxyfenyl)(fenyl)jodoniumhexafluorfosfaat en isopropylthioxanthon en aan een mengsel van de nieuwe boraat-verbindingen met



25

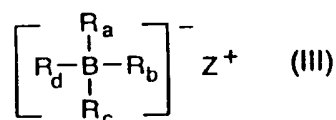
(= Cyacure® UVI-6974) en isopropylthioxanthon.

Het is echter ook bijzonder voordelig om nog een andere foto-initiator, van het α -aminoketon-type, aan de hierboven genoemde mengsels toe te voegen. Bijvoorbeeld zijn mengsels van de nieuwe boraten met onium-zouten en thioxanthonen of kleurstoffen en α -aminoketonen uitermate effectief. Een voorbeeld dat de voorkeur heeft is het mengsel van de nieuwe boraat-verbindingen met difenyljodoniumhexafluorfosfaat of (p-octylfenyl)(fenyl)jodoniumhexafluorfosfaat, isopropylthioxanthon en (4-methylthiobenzoyl)methyl-1-morfolino-ethaan.

De uitvinding verschaft tevens een samenstelling, die naast de componenten (a) en (b) ten minste een neutrale, anionogene of kationogene kleurstof of een thioxanthon en een onium-verbinding omvat. Verder verschaft de uitvinding een samenstelling van dit soort, die

bovendien een vrije-radikalen-fotoinitiator, in het bijzonder een α -aminoketon-verbinding, omvat.

De uitvinding verschaft verder een samenstelling, die naast de componenten (a) en (b) ten minste een verbinding met de formule III
5 omvat



10

waarin R_a , R_b , R_c en R_d onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, tri-
methyilsilylmethyl, fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1 - C_6
alkylfenyl, allyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 alkynyl, C_3 -
 C_{12} cycloalkyl of verzadigde of onverzadigde heterocyclische groepen
15 zijn, waarbij de groepen fenyl, een andere aromatische koolwaterstof,
fenyl- C_1 - C_6 alkyl of verzadigde of onverzadigde heterocyclische groepen
ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_{20} alkyl,
 C_2 - C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of
 NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$,
20 $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN,
p 0, 1 of 2 is;

q 0 of 1 is;

R_5 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl is, waarbij de
groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer
25 zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen;

R_6 C_1 - C_{12} alkyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl is, waarbij de groepen
fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn ge-
substitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen;

R_7 en R_8 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl, fenyl-
30 C_1 - C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fe-
nyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6
alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, $R_6OC(O)$, CN en/of halogeen, of R_7 en R_8 , samen met
het N-atoom waaraan ze bevestigd zijn, een 5 of 6 leden tellende ring
vormen, die bovendien O- of S-atomen kan bevatten;

35 R_9 , R_{10} en R_{11} onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl,
fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl
of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 -
 C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen;

1004597

R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen, of R_{12} en R_{13} , samen met het B-atoom waaraan ze zijn bevestigd, een 5 of 6 leden tellende ring vormen; en

Z een groep is die positieve ionen kan vormen, in het bijzonder alkalimetalen, ammonium of tetra-alkylammonium.

De definities van de groepen R_5-R_{13} , C_1-C_{12} alkyl, trimethylsilylmethyl, fenyl, andere aromatische koolwaterstoffen, C_1-C_6 alkylfenyl, allyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl, C_2-C_8 alkenyl, C_2-C_8 alkynyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, verzadigde of onverzadigde heterocyclische groep, groep die positieve ionen kan vormen, alkalimetaal, ammonium of tetra-alkylammonium, zijn zoals hierboven weergegeven.

De uitvinding verschaft tevens een samenstelling die ten minste een boraat met de formule I of I' en ten minste een kleurstof, die tijdens of na de bestraling van kleur verandert of deze verliest, omvat, welke kleurstof tevens, als kation, deel uit kan maken van de verbinding met de formule I of I'. Voorbeelden van dergelijke kleurstoffen zijn cyanine-kleurstoffen of pyrylium-kleurstoffen.

De fotopolymeriseerbare mengsels kunnen naast de fotoinitiator verscheidene toevoegsels bevatten. Voorbeelden hiervan zijn thermische inhibitoren, die een voortijdige polymerisatie moeten voorkomen, zoals bijvoorbeeld hydrochinon, hydrochinon-derivaten, p-methoxyfenol, β -naftol of sterisch gehinderde fenolen, zoals 2,6-di-tert-butyl-p-kresol. Om de stabiliteit bij opslag in het donker te vergroten kan men bijvoorbeeld koper-verbindingen, zoals kopernaftenaat, -stearaat of -octoaat, fosfor-verbindingen, bijvoorbeeld trifenylfosfine, tributylfosfine, triethylfosfiet, trifenylfosfiet of tribenzylfosfiet, quaternaire ammoniumverbindingen, bijvoorbeeld tetramethylammoniumchloride of trimethylbenzylammoniumchloride, of hydroxylamine-derivaten, bijvoorbeeld N-diethylhydroxylamine, gebruiken. Om zuurstof uit de atmosfeer uit te sluiten tijdens de polymerisatie is het mogelijk om paraffine of overeenkomstige was-achtige stoffen toe te voegen, die, daar ze onvoldoende oplosbaar zijn in het polymeer, aan het begin van de polymerisatie naar het oppervlak migreren en een transparante oppervlaktelaag vormen, waardoor de toegang van lucht wordt voorkomen. Ook is het mogelijk om een voor zuurstof ondoordringbare laag toe te

passen. Stabiliseermiddelen tegen licht, die in een kleine hoeveelheid toegevoegd kunnen worden, zijn UV-absorptiemiddelen, zoals bijvoorbeeld die van het hydroxyfenylbenzotriazol-, hydroxyfenylbenzofenon-, oxalamide- of hydroxyfenyl-s-triazine-type. Deze verbindingen kunnen
5 afzonderlijk of in mengsels, met of zonder sterisch gehinderde aminen (HALS), worden toegepast.

Voorbeelden van dergelijke UV-absorptiemiddelen en stabiliseermiddelen tegen licht zijn

1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-
10 hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazol, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazol, 2-(3'-
15 sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazol, 2-(3'-tert-butyl-
20 5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazol, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazol, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-butyl-5'-
25 [2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazol en 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazol, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylfenol]; het omesteringsprodukt van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]benzotriazol met polyethyleenglycol
30 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂ met R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylfenyl.

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

3. Esters van gesubstitueerde of ongesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaat, fenylsalicylaat, octylfenylsalicylaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)-

resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester en 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butyl-5 fenylester.

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

5. Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, het condensatieproduct van 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteenzuur, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetraoat, 1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonaat, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion en 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion.

6. Oxaalamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethylox-

anilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxaalamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

5 7. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyl/tridecyloxy-15 (2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

8. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearylpentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis-isodecyloxy-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tri-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbityltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isoctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet en bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

 Teneinde de fotopolymerisatie te versnellen is het mogelijk om aminen, bijvoorbeeld triethanolamine, N-methyldiethanolamine, p-dimethylaminobenzoaat of Michler's keton, toe te voegen. De werking van de aminen kan worden versterkt door het toevoegen van aromatische ketonen van het benzofenon-type. Voorbeelden van aminen die kunnen worden gebruikt als zuurstof-afvangers zijn gesubstitueerde N,N-dialkylanilinen, zoals zijn beschreven in EP-A-339.841. Andere versnellers, co-initiatoren en auto-oxideermiddelen zijn thiolen, thioethers,

disulfiden, fosfoniumzouten, fosfine-oxiden of fosfinen, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in EP-A-438.123, in GB-A-2.180.358 en in JP-A Hei 6 268.309.

De fotopolymerisatie kan ook worden versneld door het toevoegen
5 van verdere foto-sensibiliseermiddelen, waardoor de spectrale gevoeligheid wordt verschoven of verbreed. Dit zijn in het bijzonder aromatische carbonylverbindingen, zoals bijvoorbeeld benzofenon, thioxanthon, antrachinon en 3-acylcumarine-derivaten, en tevens 3-(aroylmethyleen)thiazolinen, maar ook eosine-, rhodamine- en erytrosine-
10 kleurstoffen.

Het hardingsproces kan in het bijzonder worden ondersteund door gepigmenteerde samenstellingen (bijvoorbeeld met titaandioxide) en tevens door toevoeging van een component, die onder thermische omstandigheden vrije radicalen vormt, zoals bijvoorbeeld een azo-verbinding
15 zoals 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), een triazine, diazosulfide, pentazadien of een peroxy-verbinding, zoals bijvoorbeeld waterstofperoxide of peroxycarbonaat, bijvoorbeeld tert-butylwaterstofperoxide, zoals beschreven in bijvoorbeeld EP-A-245.639.

Verdere gebruikelijke toevoegsels zijn, afhankelijk van de beoogde
20 de toepassing, fluorescerende bleekmiddelen, vulmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, bevochtigingsmiddelen of egalisatie-hulpmiddelen.

Teneinde dikke en gepigmenteerde bekledingen te harden is het geschikt om glazen microbolletjes of verpulverde glasvezels, zoals
bijvoorbeeld beschreven in US-A-5.013.768, toe te voegen.

25 De uitvinding verschaft tevens samenstellingen, die als component (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding omvatten, die is geëmulgeerd of opgelost in water.

Veel varianten van dergelijke onder invloed van straling hardende waterige prepolymer-dispersies zijn in de handel verkrijgbaar. Een
30 prepolymer-dispersie is een dispersie van water en ten minste een prepolymer, dat daarin is gedispergeerd. De water-concentratie in deze systemen bedraagt bijvoorbeeld 5 tot 80 gew.%, in het bijzonder 30 tot 60 gew.%. De concentratie van het onder invloed van straling hardende prepolymer of prepolymer-mengsel bedraagt bijvoorbeeld 95
35 tot 20 gew.%, in het bijzonder 70 tot 40 gew.%. Bij deze samenstellingen is de som van de percentages, die worden gegeven voor water en prepolymer, in elk geval 100, waarbij hulpmiddelen en toevoegsels, afhankelijk van de beoogde toepassing, in verschillende hoeveelheden

worden toegevoegd.

De onder invloed van straling hardende, filmvormende prepolymeren die zijn gedispergeerd in water en vaak ook zijn opgelost, zijn waterige prepolymer-dispersies van mono- of polyfunctionele, ethenisch onverzadigde prepolymeren die als zodanig bekend zijn, kunnen worden geïnitieerd door vrije radicalen en hebben bijvoorbeeld een gehalte van 0,01 tot 1,0 mol aan polymeriseerbare dubbele bindingen per 100 g prepolymer en een gemiddeld molecuulgewicht van bijvoorbeeld ten minste 400, in het bijzonder van 500 tot 10.000. Prepolymeren met een hoger molecuulgewicht kunnen echter, afhankelijk van de beoogde toepassing, eveneens worden overwogen. Er worden bijvoorbeeld polyesters met polymeriseerbare C-C dubbele bindingen en met een zuurgetal van hooguit 10, polyethers met polymeriseerbare C-C dubbele bindingen, hydroxyl bevattende reactieproducten van een polyepoxide, welke ten minste twee epoxide-groepen per molecule bevat, met ten minste een α,β -ethenisch onverzadigd carbonzuur, polyurethaan(meth)acrylaten en acrylische copolymeren, die α,β -ethenisch onverzadigde acrylische groepen bevatten, zoals zijn beschreven in EP-A-12.339, gebruikt. Ook kunnen mengsels van deze prepolymeren worden gebruikt. Ook geschikt zijn de polymeriseerbare prepolymeren die zijn beschreven in EP-A-33.896, die thioether-adducten zijn van polymeriseerbare prepolymeren met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 600, een gehalte aan carboxylgroepen van 0,2 tot 15% en een gehalte van 0,01 tot 0,8 mol aan polymeriseerbare C-C dubbele bindingen per 100 g prepolymer. Andere geschikte waterige dispersies, gebaseerd op specifieke alkyl(meth)acrylaat-polymeren, worden beschreven in EP-A-41.125 en geschikte, in water disperseerbare, onder invloed van straling hardende prepolymeren van urethaanacrylaten kunnen worden gevonden in DE-A-2.936.039.

Verdere toevoegsels die kunnen worden opgenomen in deze onder invloed van straling hardende waterige prepolymer-dispersies zijn disperseerhulpmiddelen, emulgeermiddelen, antioxidantia, stabiliseermiddelen tegen licht, kleurstoffen, pigmenten, vulmiddelen, bijvoorbeeld talk, gips, kiezelzuur, rutiel, roet, zinkoxide, ijzeroxiden, reactie-versnellers, egaliseermiddelen, smeermiddelen, bevochtigingsmiddelen, verdikkingsmiddelen, matteringsmiddelen, anti-schuimvormende middelen en andere hulpmiddelen die gebruikelijk zijn in de verftechnologie. Geschikte disperseerhulpmiddelen zijn in water oplosbare

organische verbindingen met een hoog molecuulgewicht, die polaire groepen bevatten, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcoholen, polyvinylpyrrolidon of cellulose-ethers. Emulgeermiddelen die kunnen worden gebruikt zijn niet-ionogene emulgeermiddelen en desgewenst ook ionogene emulgeermiddelen.

In bepaalde gevallen kan het voordelig zijn om mengsels van twee of meer van de nieuwe fotoinitiatoren te gebruiken. Het is natuurlijk ook mogelijk om mengsels met bekende fotoinitiatoren te gebruiken, bijvoorbeeld mengsels met benzofenon, acetofenon-derivaten, bijvoorbeeld α -hydroxycycloalkylfenylketonen, dialkoxyacetofenonen, α -hydroxy- of α -aminoacetofenonen, 4-aroyle-1,3-dioxolanen, benzoïnealkylethers en benzylketalen, monoacylfosfineoxiden, bisacylfosfineoxiden, titanocenen, ferrocenen, antrachinon, thioxanthonen of xanthonen.

Voorbeelden van bijzonder geschikte fotoinitiatoren zijn: 1-(4-dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-[4-(acryloyloxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethaan, difenylketon, fenyl-1-hydroxycyclohexylketon, (4-morfolinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propaan, 1-(3,4-dimethoxyfenyl)-2-benzyl-2-dimethylaminobutaan-1-on, (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfolinoethaan, benziöldimethylketal, bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-pyrrylfenyl)titaan, zouten van het cyclopentadienyl-areen-ijzer(II)-complex, bijvoorbeeld (η^6 -isopropylbenzeen)(η^5 -cyclopentadienyl)ijzer(II)hexafluorofosfaat, trimethylbenzoyldifenylfosfineoxide, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)(2,4,4-trimethylpentyl)fosfineoxide, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxifyfenylfosfineoxide of bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfineoxide. Andere geschikte additionele fotoinitiatoren kunnen worden gevonden in het US octrooischrift 4.950.581, kolom 20, regel 35 tot kolom 21, regel 35. Als de nieuwe fotoinitiatoren worden toegepast in hybride-systemen, worden naast de nieuwe vrije-radikaal-hardingsmiddelen kationogene fotoinitiatoren, bijvoorbeeld peroxide-verbindingen, zoals benzoylperoxide (andere geschikte peroxiden worden beschreven in het US octrooischrift 4.950.581, kolom 19, regels 17-25), aromatische sulfonium- of jodoniumzouten, zoals bijvoorbeeld beschreven in het US octrooischrift 4.950.581, kolom 18, regel 60 tot kolom 19, regel 10, of zouten van het cyclopentadienyl-areen-ijzer(II)-complex, bijvoor-

beeld (η^6 -isopropylbenzeen)(η^5 -cyclopentadienyl)ijzer(II)hexafluorofosfaat, gebruikt.

De uitvinding verschaft derhalve verder samenstellingen, die naast de fotoinitiator (b) tevens ten minste een verdere fotoinitiator
5 (d) en/of andere toevoegsels en/of co-initiatoren omvatten.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen bevatten de fotoinitiator (b) of de fotoinitiatoren (b) en (d) met voordeel in een hoeveelheid van 0,05 tot 15 gew.%, bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.%, gebaseerd op de samenstelling. (De weergegeven hoeveelheid heeft betrekking op de
10 totale hoeveelheid fotoinitiator in de samenstelling).

Samenstellingen, die als fotoinitiator (d) een titanocoon, een ferroceon, een benzofenon, een benzoïne-alkylether, een benzylketal, een 4-aroïyl-1,3-dioxolaan, een dialkoxyacetofenon, een α -hydroxy- of α -aminoacetofenon, een α -hydroxycycloalkylfenylketon, een xanthon, een
15 thioxanthon, een antrachinon of een mono- of bisacylfosfineoxide, of mengsel daarvan, als extra fotoinitiator omvatten hebben bijzondere voorkeur.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen kunnen voor verschillende doeleinden worden gebruikt, bijvoorbeeld als drukinkt, als een blanke
20 lak, als een witte lak, bijvoorbeeld voor hout of metaal, als een bekledingsmateriaal, onder andere voor papier, hout, metaal of kunststof, als een onder invloed van daglicht hardende bekleding voor het markeren van gebouwen en wegmarkeringen, voor fotografische reproductietechnieken, voor holografische registratiematerialen, voor beeld-
25 registratietechnieken of voor het produceren van drukplaten, die kunnen worden ontwikkeld met organische oplosmiddelen of met waterige alkali, voor het produceren van maskers voor zeefdrukken, als dentale vulsamenstellingen, als hechtmiddelen, als voor druk gevoelige hechtmiddelen, als lamineerharsen, als ets-afdeklakken of permanente afdek-
30 lakken en als soldeermaskers voor elektronische schakelingen, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van massa-harden (UV-harden in doorschijnende vormen) of door middel van de stereolithografie-techniek, zoals bijvoorbeeld is beschreven in het US octrooischrift 4.575.330, voor het produceren van samengestelde materia-
35 len (bijvoorbeeld styreen-polymeren, die desgewenst glasvezels en andere hulpmiddelen kunnen bevatten) en andere, uit dikke lagen bestaande samenstellingen, voor het bekleden of afsluiten van elektronische componenten of als bekledingen voor optische vezels.

De nieuwe verbindingen kunnen bovendien worden toegepast als initiatoren voor emulsie-polymerisaties, als polymerisatie-initiatoren voor het fixeren van geordende toestanden van vloeibaar-kristallijne monomeren en oligomeren of als initiatoren voor het fixeren van kleur-

5 stoffen op organische materialen.

Bij bekledingsmaterialen wordt vaak gebruik gemaakt van mengsels van een prepolymeer met polyonverzadigde monomeren, die bovendien ook een mono-onverzadigd monomeer kunnen omvatten. Hier is het het prepolymeer dat in hoofdzaak de eigenschappen van de bekledingsfilm be-

10 paald en door dit te variëren kan de deskundige de eigenschappen van de geharde film beïnvloeden. Het polyonverzadigde monomeer dient als verknopingsmiddel, waardoor de film onoplosbaar wordt. Het mono-onverzadigde monomeer werkt als een reactief verdunningsmiddel, dat wordt toegepast om de viscositeit te verlagen zonder dat een oplosmid-

15 del moet worden gebruikt.

Onverzadigde polyesterharsen worden gewoonlijk, samen met een mono-onverzadigd monomeer, bij voorkeur met styreen, in twee-component-systemen toegepast. Voor foto-afdeklakken worden vaak specifieke een-component-systemen, bijvoorbeeld polymaleïmiden, polychalconen of

20 polyimiden, zoals beschreven in DE-A-2.308.830, gebruikt.

De nieuwe verbindingen en mengsels daarvan kunnen tevens worden gebruikt als vrije-radikaal-fotoinitiatoren of fotoinitiërende systemen voor onder invloed van straling hardende poederlakken. De poederlakken kunnen zijn gebaseerd op vaste harsen en monomeren met reactieve dubbele bindingen, bijvoorbeeld maleaten, vinylethers, acrylaten, acrylamiden en mengsels daarvan. Een door middel van vrije radicalen,

25 onder invloed van UV hardende poederlak kan worden geformuleerd door onverzadigde polyesterharsen te mengen met vaste acrylamiden (bijvoorbeeld methylnethylacrylamidoglycolaat) en een nieuwe vrije-radikaal-

30 fotoinitiator, waarbij dergelijke formuleringen bijvoorbeeld door M. Wittig en Th. Gohmann in het artikel "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, zijn beschreven. De poederlakken kunnen tevens bindmiddelen, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in DE-A-4.228.514 en in EP-A-636.669, bevatten. Door middel

35 van vrije radicalen, onder invloed van UV hardende poederlakken kunnen ook worden geformuleerd door onverzadigde polyesterharsen te mengen met vaste acrylaten, methacrylaten of vinylethers en met een nieuwe fotoinitiator (of fotoinitiator-mengsel). De poederlakken kunnen

tevens bindmiddelen, zoals bijvoorbeeld zijn beschreven in DE-A-4.228.514 en in EP-A-636.669, bevatten. De onder invloed van UV hardende poederlakken kunnen bovendien witte of gekleurde pigmenten omvatten. Bijvoorbeeld kan bij voorkeur rutieltitaandioxide in concentraties tot en met 50 gew.% worden gebruikt, teneinde een geharde poederlak met een goed dekkend vermogen te verkrijgen. De werkwijze omvat gewoonlijk het elektrostatisch of tribostatisch sproeien van het poeder op het substraat, bijvoorbeeld metaal of hout, het smelten van het poeder door middel van verhitten en, nadat een gladde film is gevormd, het onder invloed van straling harden van de bekleding met ultraviolet en/of zichtbaar licht, waarbij bijvoorbeeld kwiklampen van gemiddelde druk, metaalhalogenide-lampen of xenonlampen worden gebruikt. Een bijzonder voordeel van de onder invloed van straling hardende poederlakken ten opzichte van de onder invloed van hitte hardende poederlakken is, dat de vloeitijd na het smelten van de poederdeeltjes kan worden verlengd, teneinde de vorming van een gladde, sterk glanzende bekleding te waarborgen. In tegenstelling tot onder invloed van hitte hardende systemen kunnen onder invloed van straling hardende poederlakken zodanig worden geformuleerd, dat ze bij lagere temperaturen, zonder het ongewenste effect van het verkorten van de levensduur daarvan, smelten. Derhalve zijn ze ook geschikt als bekledingen voor voor hitte gevoelige substraten, bijvoorbeeld hout of kunststof. Naast de nieuwe fotoinitiatoren kunnen de poederlak-formuleringen tevens UV-absorptiemiddelen omvatten. Geschikte voorbeelden zijn hierboven in de secties 1. tot en met 8. opgesomd.

De nieuwe fotohardende samenstellingen zijn bijvoorbeeld geschikt als bekledingsmaterialen voor allerlei soorten substraten, bijvoorbeeld hout, textiel, papier, keramiek, glas, kunststoffen zoals polyesters, polyethyleentereftalaat, polyalkenen of celluloseacetaat, in het bijzonder in de vorm van films, en tevens metalen zoals Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg of Co en GaAs, Si of SiO₂, waarop het een beschermende laag moet aanbrengen of, door middel van beeldgewijze belichting, een beeld moet voortbrengen.

Het bekleden van de substraten kan worden uitgevoerd door op het substraat een vloeibare samenstelling, een oplossing of een suspensie aan te brengen. De keuze van de oplosmiddelen en de concentratie zijn in hoofdzaak afhankelijk van het soort samenstelling en van de bekledingstechniek. Het oplosmiddel moet inert zijn, d.w.z. mag geen

chemische reactie aangaan met de componenten, en moet weer kunnen worden verwijderd, na het bekleden, in de loop van het drogen. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn ketonen, ethers en ester, zoals methylethylketon, isobutylmethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, N-methylpyrrolidon, dioxaan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethaan, ethylacetaat, n-butylacetaat en ethyl-3-ethoxypropionaat. De oplossing wordt gelijkmatig door middel van bekende bekledingstechnieken, bijvoorbeeld door middel van spin-bekleden, onderdompel-bekleden, uitstrijk-bekleden, gieten, borstelen, sproeien, in het bijzonder elektrostatisch sproeien, en omkeerwals-bekleden, en tevens door middel van elektroforetische afzetting op een substraat aangebracht. Ook is het mogelijk om de foto-gevoelige laag op een tijdelijke, flexibele drager aan te brengen en het uiteindelijke substraat, bijvoorbeeld een met koper beklede schakelplaat, vervolgens te bekleden door de laag via lamineren over te brengen.

De aangebrachte hoeveelheid (dikte van de bekleding) en de aard van het substraat (drager voor de laag) zijn afhankelijk van het gewenste toepassingsgebied. Het traject van de dikte van de bekleding omvat in het algemeen waarden van ongeveer 0,1 μm tot meer dan 100 μm .

De nieuwe, voor straling gevoelige samenstellingen worden toegepast als negatieve afdeklakken, welke een zeer grote gevoeligheid voor licht hebben en die zonder zwellen in een waterig alkalisch medium ontwikkeld kunnen worden. Ze zijn geschikt als foto-afdeklakken voor elektronica (galvaniseer-afdeklak, ets-afdeklak, soldeer-afdeklak), de productie van drukplaten, zoals offset-drukplaten of zeefdrukplaten, voor toepassing bij chemisch malen of als een micro-afdeklak bij de productie van geïntegreerde schakelingen. De mogelijke dragers voor de laag en de verwerkingsomstandigheden van de bekledingssubstraten zijn net zo gevarieerd.

De verbindingen volgens de uitvinding worden eveneens toegepast bij de productie van uit een of meer lagen bestaande materialen voor de beeldregistratie of beeldreproductie (kopieën, reprografie), welke uni- of polychromatisch kunnen zijn. Verder zijn de materialen geschikt voor kleurvaste systemen. Bij deze technologie kunnen formuleringen die microcapsules bevatten worden aangebracht en voor de beeldproductie kan het harden onder invloed van straling worden gevolgd door een thermische behandeling. Dergelijke systemen en techno-

logieën en de toepassingen daarvan worden bijvoorbeeld beschreven in US 5.376.459.

Substraten die worden gebruikt voor de fotografische registratie van informatie omvatten bijvoorbeeld films van polyester, cellulose-
5 acetaat of met polymeer bekleed papier; substraten voor offset-druk-
vormen zijn speciaal behandeld aluminium, substraten voor het produce-
ren van bedrukte schakelingen zijn met koper beklede laminaten en
substraten voor het produceren van geïntegreerde schakelingen zijn
10 siliciumschijfjes. De laagdikte voor fotografische materialen en off-
set-drukvormen bedraagt in het algemeen ongeveer 0,5 μm tot 10 μm ,
terwijl de laagdikte voor bedrukte schakelingen 1,0 μm tot ongeveer
100 μm bedraagt.

Na het bekleden van de substraten wordt het oplosmiddel verwij-
derd, in het algemeen door drogen, waarbij een bekleding van de foto-
15 afdeklak op het substraat achterblijft.

De uitdrukking "beeldgewijze" belichting omvat zowel belichting
door een fotomasker, dat een vooraf bepaald patroon omvat, bijvoor-
beeld een dia, belichting door middel van een laserstraal, die bij-
voorbeeld gestuurd door een computer over het oppervlak van het be-
20 klede substraat beweegt en op deze wijze een beeld produceert, alsook
bestraling met computergestuurde elektronenstralen.

Het kan voordelig zijn om na de beeldgewijze belichting van het
materiaal en vóór de ontwikkeling gedurende korte tijd een thermische
behandeling uit te voeren. In dit geval worden alleen de belichte
25 secties thermisch gehard. De toegepaste temperaturen bedragen in het
algemeen 50-150°C, bij voorkeur 80-130°C; de duur van de thermische
behandeling ligt in het algemeen tussen 0,25 en 10 minuten.

De fothardende samenstelling kan bovendien worden toegepast bij
een werkwijze voor de productie van drukplaten of foto-afdeklakken,
30 zoals bijvoorbeeld in DE-A-4.013.358 is beschreven. Bij een dergelijke
werkwijze wordt de samenstelling kort, zonder een masker, aan zicht-
baar licht met een golflengte van ten minste 400 nm blootgesteld,
gelijktijdig met of na een beeldgewijze bestraling.

Na de belichting en, indien toegepast, de thermische behandeling
35 worden de onbelichte gebieden van de foto-gevoelige bekleding op be-
kende wijze met een ontwikkelaar verwijderd.

Zoals reeds genoemd kunnen de nieuwe samenstellingen worden ont-
wikkeld met waterige alkali. Bijzonder geschikte waterig-alkalische

ontwikkelaar-oplossingen zijn waterige oplossingen van tetra-alkylammoniumhydroxiden of van alkalimetaalsilicaten, -fosfaten, -hydroxiden en -carbonaten. Tevens kunnen, indien gewenst, aan deze oplossingen kleine hoeveelheden bevochtigingsmiddelen en/of organische oplosmiddelen worden toegevoegd. Voorbeelden van gebruikelijke oplosmiddelen, die in kleine hoeveelheden aan de ontwikkelaar-vloeistoffen kunnen worden toegevoegd, zijn cyclohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, aceton en mengsels van dergelijke oplosmiddelen.

Harden onder invloed van licht is van groot belang voor drukwerken, daar de droogtijd van het bindmiddel een kritieke factor is voor de productiesnelheid van grafische producten en in de orde van grootte van fracties van seconden moet zijn. UV-hardende inktten zijn bijzonder belangrijk voor zeefdrukken.

Zoals hierboven reeds vermeld zijn de nieuwe mengsels ook uitermate geschikt voor het produceren van drukplaten. Bij deze toepassing worden bijvoorbeeld mengsels van oplosbare lineaire polyamiden of styreen/butadien- en/of styreen/isopreen-rubber, polyacrylaten of polymethylmethacrylaten met carboxylgroepen, polyvinylalcoholen of urethaanacrylaten met fotopolymeriseerbare monomeren, bijvoorbeeld acrylamiden en/of methacrylamiden, of acrylaten en/of methacrylaten, en een fotoinitiator gebruikt. Films en platen van deze systemen (nat of droog) worden belicht over het negatief (of positief) van het gedrukte origineel en de niet geharde delen worden vervolgens met behulp van een geschikt oplosmiddel gewegwassen.

Een ander gebied waar harden onder invloed van licht wordt toegepast is het bekleden van metalen, in het geval van bijvoorbeeld het bekleden van metaalplaten en buizen, blikjes of doppen van flessen, en het harden onder invloed van licht van polymeerbekledingen, bijvoorbeeld van vloer- en wandbedekkingen op basis van PVC.

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

Tevens van belang is de toepassing van de nieuwe verbindingen voor het harden van gevormde voorwerpen die zijn gemaakt van composit-samenstellingen. De samengestelde verbinding bestaat uit een zelfdragend matrixmateriaal, bijvoorbeeld een weefsel van glasvezels of anders bijvoorbeeld plantenvezels [zie K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], dat is geïmpregneerd met de onder

invloed van licht hardende formulering. Gevormde voorwerpen die samengestelde verbindingen omvatten behouden, indien ze zijn geproduceerd onder toepassing van de nieuwe verbindingen, een hoge mate van mechanische stabiliteit en bestendigheid. De nieuwe verbindingen kunnen ook
5 worden gebruikt als fotohardende middelen in vormgevings-, impregneren en bekledingssamenstelling, zoals bijvoorbeeld in EP-A-7086 beschreven. Voorbeelden van dergelijke samenstellingen zijn gelbekledingsharsen, die onderhevig zijn aan strenge eisen met betrekking tot hardingsactiviteit en geel-bestendigheid, en met vezels versterkte vormen,
10 men, bijvoorbeeld panelen voor de diffusie van licht, die planair zijn of die in de lengterichting of dwarsrichting plooiën hebben. Technieken voor het produceren van dergelijke vormen, zoals met de hand opbouwen, opbouwen door middel van sproeien, centrifugaal gieten of filament-winden, worden bijvoorbeeld door P.H. Selden in "Glasfaser-verstärkte Kunststoffe", bladzijde 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschreven. Voorbeelden van voorwerpen die kunnen
15 worden geproduceerd met behulp van deze technieken zijn boten, panelen van vezelplaat of spaanplaat met een dubbelzijdige bekleding van met glasvezel versterkte kunststof, pijpen, houders, enz. Verdere voorbeelden van vormgevings-, impregnerings- en bekledingssamenstellingen
20 zijn UP-harsgelbekledingen voor vormen die glasvezels (GRP) bevatten, zoals geplooid vellen en papierlaminaten. Papierlaminaten kunnen zijn gebaseerd op ureumharsen of melamineharsen. Vóór de productie van het laminaat wordt de gel-bekleding op een drager (bijvoorbeeld een film)
25 geproduceerd. De nieuwe fotohardende samenstellingen kunnen ook worden gebruikt voor gietharsen of voor het inbedden van voorwerpen, bijvoorbeeld elektronische componenten, enz. Het harden wordt uitgevoerd onder toepassing van kwiklampen van gemiddelde druk, die gebruikelijk zijn bij het UV-harden. Er bestaat echter ook belangstelling voor
30 minder intense lampen, bijvoorbeeld van het type TL40W/03 of TL40W/05. De intensiteit van deze lampen komt ongeveer overeen met die van zonlicht. Het is ook mogelijk om direkt zonlicht te gebruiken voor het harden. Een verder voordeel is dat de composiet-samenstelling in een gedeeltelijk geharde, kunststof-toestand uit de lichtbron kan worden
35 verwijderd en kan worden gevormd, waarbij een volledig harden later plaatsvindt.

De samenstellingen en verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt voor de productie van golfgeleidingen, optische scha-

kelaars, waarbij gebruik wordt gemaakt van de ontwikkeling van een verschil in de brekingsindex tussen bestraalde en niet bestraalde gebieden.

De toepassing van fotohardende samenstellingen voor beeld-
5 vormingstechnieken en voor de optische productie van informatiedragers
is ook belangrijk. Bij dergelijke toepassingen wordt, zoals hierboven
reeds beschreven, de op de drager aangebrachte laag (nat of droog)
door een fotomasker met UV of zichtbaar licht bestraald en worden de
onbelichte gebieden van de laag verwijderd door middel van een behan-
10 deling met een oplosmiddel (= ontwikkelaar). Het aanbrengen van de
fotohardende laag op metaal kan eveneens door middel van elektrodepo-
sitie gebeuren. De belichte gebieden zijn polymeer door verknoping en
zijn derhalve onoplosbaar en blijven op de drager. Een geschikte kleu-
ring geeft zichtbare beelden. Als de drager een gemetalliseerde laag
15 is, kan het metaal, na belichting en ontwikkeling, op de onbelichte
plaatsen worden weggeëtsd of door middel van galvaniseren worden ver-
sterkt. Op deze wijze is het mogelijk om elektronische schakelingen en
foto-afdeklakken te produceren.

De fotogevoeligheid van de nieuwe samenstellingen strekt zich in
20 het algemeen uit van ongeveer 200 nm door het UV-gebied naar het
infrarood-gebied (ongeveer 20.000 μm , in het bijzonder 1200 nm) en
omvat derhalve een zeer breed traject. Geschikte straling is bijvoor-
beeld in zonlicht of licht uit kunstmatige lichtbronnen aanwezig.
Dienovereenkomstig wordt een groot aantal zeer verschillende soorten
25 lichtbronnen toegepast. Zowel puntbronnen als rijen ("lampentapijten")
zijn geschikt. Voorbeelden zijn koolstofbooglampen, xenonbooglampen,
kwiklampen met gemiddelde, hoge en lage druk, mogelijk met metaal-
halogenide-doteringen (metaal-halogeen-lampen), door microgolf gesti-
muleerde metaaldamplampen, excimeerlampen, superactinische fluores-
30 centiebuizen, fluorescentielampen, argonlampen, elektronische flits-
lichten, fotografische schijnwerpers, elektronenstralen en röntgen-
stralen, geproduceerd door middel van synchrotrons of laserplasma. De
afstand tussen de lamp en het volgens de uitvinding te belichten sub-
straat kan afhankelijk van de beoogde toepassing en het type en het
35 vermogen van de lamp variëren en kan bijvoorbeeld 2 cm tot 150 cm
bedragen. Laser-lichtbronnen, bijvoorbeeld excimeerlasers, zoals kryp-
ton-F-lasers voor belichting bij 248 nm, zijn bijzonder geschikt. Ook
kunnen lasers in het zichtbare gebied en in het IR-gebied worden ge-

bruikt. In dit geval is de grote gevoeligheid van de nieuwe materialen zeer voordelig. Aan de hand van deze werkwijze is het mogelijk om bedrukte schakelingen in de elektronica-industrie, platen voor lithografisch offsetdrukken of platen voor reliëfdruk en tevens fotografische beeldregistratiematerialen te produceren.

De uitvinding verschaft derhalve tevens een werkwijze voor de fotopolymerisatie van niet vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen die ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding bevatten, welke werkwijze het aan de bovengenoemde verbindingen toevoegen van ten minste een verbinding met de formule I volgens conclusie 1, waarbij G een kleurstof-radikaal is, of ten minste een verbinding met de formule I of I' volgens conclusie 1 in combinatie met een elektronenacceptor en het bestralen van het mengsel met licht uit het infrarood-gebied via het UV-gebied tot een golflengte van 200 nm omvat.

De uitvinding heeft bovendien betrekking op de toepassing van de hierboven beschreven samenstelling bij het bereiden van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde bekledingen, drukinkten, poederlakken, drukplaten, hechtmiddelen, dentale samenstellingen, golfgeleidingen, optische schakelaars, kleurvaste systemen, bekledingen van glasvezelkabels, zeefdruk-sjablonen, afdeklakmaterialen, materialen voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor fotografische reproducties, voor het produceren van composieten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolithografie en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische registraties.

De uitvinding verschaft bovendien een bekleed substraat, dat op ten minste een oppervlak is bekleed met een samenstelling zoals hierboven beschreven, en beschrijft een werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, waarbij het beklede substraat wordt onderworpen aan beeldgewijze belichting, waarna de onbelichte gebieden met een oplosmiddel worden verwijderd. In deze context is de belichting met laserstralen, zoals hiervoor reeds genoemd, van bijzonder voordeel.

De nieuwe verbindingen met de formules I en I' zijn witte poeders die stabiel zijn in lucht. Zoals hierboven reeds genoemd zijn in de verbindingen ten minste twee arylgroepen op ten minste een o-plaats

van de arylring gesubstitueerd. Deze verbindingen vertonen verrassenderwijs een uitermate goede reactiviteit als vrije-radikaal-fotoinitiatoren.

Die verbindingen met de formule I en I', die elektron-aantrekkende groepen bevatten, zijn in het algemeen eveneens zuur-stabiel en kunnen in zure polymeriseerbare formuleringen als foto-hardingsmiddelen worden gebruikt.

De boraat-verbindingen volgens de uitvinding kunnen niet alleen als initiatoren voor fotopolymerisatiereacties worden gebruikt, maar tevens als thermische polymerisatie-initiatoren.

Dienovereenkomstig heeft de uitvinding tevens betrekking op de toepassing van de verbindingen met de formule I of I', of Ia of Ia', als initiatoren voor de thermische polymerisatie van verbindingen die ethenisch onverzadigde dubbele bindingen bevatten en op een werkwijze voor de thermische polymerisatie van verbindingen die ethenisch onverzadigde dubbele bindingen bevatten, welke werkwijze het toepassen van ten minste een verbinding met de formule I of I', of Ia of Ia', als polymerisatie-initiator omvat.

De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de volgende voorbeelden. Delen en procenten hebben, net als in de rest van de beschrijving en in de conclusies en tenzij anders vermeld, betrekking op het gewicht.

Waar wordt verwezen naar alkylgroepen met meer dan drie koolstofatomen zonder dat het specifieke isomeer wordt genoemd, wordt altijd het n-isomeer bedoeld.

I. Bereiding van de boranen

Verbinding 1: Dimesitylfenylboraan

1,1 equivalent 1,6 M butyllithium in hexaan (37,5 ml, 0,066 mol) wordt in 15 minuten bij -78°C aan een oplossing van 9,42 g (0,06 mol) broombenzeen in 80 ml tetrahydrofuran (THF) toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 3 uur bij deze temperatuur geroerd. Vervolgens wordt 16,1 g (0,06 mol) vast dimesitylfluorboraan toegevoegd en laat men het mengsel opwarmen tot kamertemperatuur en wordt het nog vier uur geroerd. Het mengsel wordt uitgegoten in 500 ml water en de verkregen suspensie wordt gefiltreerd. Het product wordt gezuiverd door middel van trituratie met kokende methanol, waarbij 16,9 g (86% van de theo-

rie) van het product als een witte vaste stof met een smelttraject van 185-187°C wordt verkregen. De verschuivingen δ in het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum, gemeten in CDCl_3 , zijn 7,50 ppm (d,2,J=7 Hz), 7,46 ppm (t,1,J=10 Hz), 7,50 ppm (br t,2,J=7 Hz), 6,82 ppm (s,4), 2,30 ppm (s,6) en 2,00 ppm (s,12).

Verbinding 2: Fenylobis(broommesityl)boraan

1,1 equivalent 1,6 M butyllithium in hexaan (6,25 ml, 0,011 mol) wordt in 15 minuten bij -78°C aan een suspensie van 2,78 g (0,01 mol) dibroommesityleen in 20 ml (THF) toegevoegd. Het reactiemengsel wordt een uur bij deze temperatuur geroerd, waarna in 10 minuten 0,63 g (0,58 ml, 0,005 mol) fenyldifluorboraan wordt toegevoegd. Men laat het mengsel opwarmen tot kamertemperatuur en het wordt 2 uur geroerd, waarna het wordt uitgegoten in water. Na een extractie met 100 ml ethylacetaat wordt de organische fase op magnesiumsulfaat gedroogd en, na filtratie, geconcentreerd, waarbij 2,59 g van een witte vaste stof wordt verkregen. Herkristallisatie uit hexaan geeft 1,27 g (d.w.z. 52% van de theorie) van het boraan in zuivere vorm, met een smeltpunt van 215-218°C. De verschuivingen δ in het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum, gemeten in CDCl_3 , zijn 7,49 ppm (t,1,J=7 Hz), 7,46 ppm (d,2,J=7 Hz), 7,35 ppm (t,2,J=7 Hz), 6,91 ppm (s,2), 2,42 ppm (s,6), 2,13 ppm (s,6) en 1,98 ppm (s,6).

Verbinding 3-10, 14, 15:

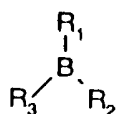
Verbinding 3 wordt bereid aan de hand van de werkwijze die is beschreven voor verbinding 2, onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen. Verbindingen 4-10, 14 en 15 worden elk analoog aan verbinding 1, onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen, verkregen. De verbindingen en de structuren daarvan worden weergegeven in tabel A.

Verbinding 12: m-chloorfenyldimesitylboraan

De bereiding van verbinding 12 wordt beschreven in J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1. Deze verbinding heeft een smeltpunt van 151°C. In het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum (300 MHz, CDCl_3) vertoont deze verbinding de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 7,46 (s,1), 7,43 (d,1,J=9), 7,36 (d,1,J=7), 7,27 (t,1,J=7,5), 6,82 (s,4), 2,30 (s,6), 1,98 (s,12).

Verbinding 13: p-broomfenyldimesitylboraan

De bereiding van verbinding 13 wordt beschreven in J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229. Deze verbinding heeft een smeltpunt van 184-185°C. In het ¹H-NMR-spectrum (300 MHz, CDCl₃) vertoont deze verbinding de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 7,48 (d,2,J=8), 7,36 (d,2,J=8), 6,81 (s,4), 2,30 (s,6), 1,99 (s,12).

Tabel A

Verbinding	R ₁	R ₂	R ₃	Smeltpunt [°C]	¹ H-NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ [ppm]; J [Hz]
3	Dichloormesityl	Dichloormesityl	Fenyl	212-216	7,52 (t,1,J=7) 7,43-7,33 (m,4) 2,58 (s,6) 2,10 (s,12)
4	Chloormesityl	Chloormesityl	Fenyl	182-187	7,49 (t,1,J=7) 7,46 (d,2,J=7) 7,35 (t,2,J=7) 6,91 (s,2) 2,39 (s,6) 2,08 (s,6) 1,99 (s,6)
5	Mesityl	Mesityl	p-fluorfenyl	119-120	7,52 (dd,2,J=8,5,5,5) 7,2 (t,2,J=8,5) 6,81 (s,4) 2,30 (s,6) 1,99 (s,12)
6	Mesityl	Mesityl	m-fluorfenyl	185-186	7,32-7,28 (m,2) 7,17-7,11 (m,2) 6,82 (s,4) 2,30 (s,6) 1,99 (s,12)

	Verbin- ding	R ₁	R ₂	R ₃	Smeltpunt [°C]	¹ H-NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ [ppm]; J [Hz]
5	7	Mesityl	Mesityl	3,4-di- fluor- fenyl	207-208	7,31-7,23 (m,2) 7,16-7,07 (m,1) 6,82 (s,4) 2,30 (s,6) 1,99 (s,12)
10	8	Mesityl	Mesityl	3,5-di- fluor- fenyl	199-200	6,97 (br d,2,J=8) 6,92-6,82 (m,1) 6,82 (s,4) 2,30 (s,6) 1,98 (s,12)
15	9	Mesityl	Mesityl	3,5-bis- (trifluor) fenyl	139-140	7,97 (s,1) 7,92 (s,2) 6,85 (s,4) 2,32 (s,6) 1,95 (s,12)
20	10	Mesityl	Mesityl	3-broom- 5-fluor- fenyl	145-148	7,40 (s,1) 7,33 (dt,1,J=8,2) 7,09 (dd,1,J=4,2) 6,82 (s,4) 2,30 (s,6) 1,98 (s,12)
25	11	Mesityl	Mesityl	p-chloor- fenyl	180-181	7,44 (d,2,J=8) 7,31 (d,2,J=8) 6,82 (s,4) 2,30 (s,6) 1,99 (s,12)
30	14	Chloor- mesityl	Chloor- mesityl	p-broom- fenyl	160-172	7,50 (d,2,J=8) 7,32 (d,2,J=8) 6,91 (s,2) 2,39 (s,6) 2,07 (s,6) 1,98 (s,6)
35	15	Mesityl	Mesityl	4-broom- 2,5-di- methyl- fenyl	204-205	7,31 (s,1) 7,04 (s,1) 6,76 (s,4) 2,28 (s,6) 2,27 (s,3) 1,99 (s,3) 1,95 (s,12)
40						
45						
50						

Verbinding 16: Trimesitylboraan

De bereiding van verbinding 16 wordt beschreven in J. Am. Chem.
55 Soc. 1957, 79, 2302. Deze verbinding heeft een smeltpunt van 197-

1004597

198°C. In het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum (300 MHz, CDCl_3) vertoont deze verbinding de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 6,72 (s,6), 2,25 (s,9), 1,97 (s,18).

5 Verbinding 17: Butylbis(chloorduryl)boraan

Een mengsel van 1,21 g (0,05 mol) magnesium, 11,50 g (0,05 mol) dichloordureen en een joodkristal in 40 ml THF wordt 22 uur onder terugvloei-coeling verhit. De verkregen Grignard-oplossing wordt afgekoeld op 0°C en in 15 minuten wordt druppelsgewijs 3,55 g (3,14 ml, 0,025 mol) boortrifluoride-ethyletheraat toegevoegd. Men laat het reactiemengsel opwarmen tot kamertemperatuur, waarna het een uur onder terugvloei-coeling wordt verhit. Na afkoelen op 0°C wordt een oplossing van 1,6 M butyllithium in hexaan (15,6 ml, 0,025 mol) toegevoegd en laat men het reactiemengsel opwarmen tot kamertemperatuur en wordt het 2 uur geroerd. Vervolgens wordt het mengsel uitgegoten in water en met 200 ml ethylacetaat geëxtraheerd. De organische fase wordt gedroogd op magnesiumsulfaat, gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij 12,6 g van een witte vaste stof wordt verkregen. Chromatografie (SiO_2 /hexaan) geeft 5,19 g (d.w.z. 51% van de theorie) van het zuivere boraan met een smeltpunt van 145-147°C. De verschuivingen δ in het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum, gemeten in CDCl_3 , liggen bij 2,32 ppm (s, 12), 2,20 ppm (s, 12), 1,83 ppm (br t,2,J=6,5 Hz), 1,36-1,25 ppm (m,4), 0,83 ppm (t,3,J=7 Hz).

25 Verbinding 18: Tris(o-tolyl)boraan

De bereiding van verbinding 18 wordt beschreven in Chem. Ber. 1955, 88, 962. Deze verbinding heeft een smeltpunt van 67-69°C. In het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum (300 MHz, CDCl_3) vertoont deze verbinding de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 7,35-7,29 (m,3), 7,17-7,07 (m,9), 2,07 (s,9).

Verbinding 20: Butyldimesitylboraan

Verbinding 20 wordt op overeenkomstige wijze als verbinding 17, onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen, bereid. De verbinding is een olie, die in het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum (300 MHz, CDCl_3) de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz] vertoont: 6,77 (s,4), 2,26 (s,6), 2,20 (s, 12), 1,88 (t,2,J=7), 1,52-1,16 (m,4), 0,85 (t,3,J=7).

Verbinding 21: Methyldimesitylboraan

Verbinding 21 wordt op overeenkomstige wijze als verbinding 17, onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen, bereid. De verbinding heeft een smeltpunt van 78-79°C en vertoont in het ¹H-NMR-spectrum (300 MHz, CDCl₃) de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 6,73 (s,4), 2,23 (s,6), 2,20 (s, 12), 1,46 (s,3).

Verbinding 22: Dimesitylphenylboraan

10 Verbinding 22 komt overeen met de verbinding van voorbeeld I.

Verbinding 23: Tris(trimethylsilylmethyl)boraan

De bereiding van verbinding 23 wordt beschreven in J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1844. Deze verbinding is een olie, die in het ¹H-NMR-spectrum (300 MHz, CDCl₃) de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz] vertoont: 0,67 (s,6), -0,23 (s, 27).

Verbinding 24: Tris(chloormesityl)boraan

20 Verbinding 24 wordt op overeenkomstige wijze als verbinding 1, onder toepassing van de desbetreffende uitgangsmaterialen, bereid. De verbinding heeft een smeltpunt van 188-189°C en vertoont in het ¹H-NMR-spectrum (300 MHz, CDCl₃) de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 6,84 (s,1,5), 6,82 (s,1,5), 2,35 (s,9), 2,16-1,85 (m,18).

25

Verbinding 25: Tris(dichloormesityl)boraan

Gasvormig chloor wordt 45 minuten bij 0°C in een suspensie van 0,01 g FeCl₃ en 0,74 g trimesitylboraan in 10 ml koolstoftetrachloride geleid. Na opwarmen op kamertemperatuur wordt het reactiemengsel ge-
30 wassen met een thiosulfaat-oplossing, boven natriumsulfaat gedroogd en geconcentreerd. Chromatografie (SiO₂/hexaan) van het residu geeft 0,20 g (d.w.z. 17% van de theorie) van de titelverbinding met een smeltpunt van meer dan 230°C. In het ¹H-NMR-spectrum (300 MHz, CDCl₃) vertoont de
35 verbinding de volgende verschuivingen δ [ppm] en koppelingsconstanten J [Hz]: 2,55 (s,9), 2,08 (s,18).

Verbinding 26: Tri(m-tolyl)boraan

De verbinding wordt bereid aan de hand van de werkwijze die wordt

beschreven in Chem. Ber, 1955, 88, 962.

Verbinding 27: Tri(p-tolyl)boraan

De verbinding wordt bereid aan de hand van de werkwijze die wordt
5 beschreven in Chem. Ber, 1955, 88, 962.

Verbinding 28: o-tolyldimesitylboraan

De verbinding wordt bereid volgens de werkwijze die wordt be-
schreven in voorbeeld I, onder toepassing van de desbetreffende voor-
10 producten. Het smeltpunt bedraagt 128-129°C en de signalen in het ¹H-
NMR-spectrum (opgetekend in CDCl₃) liggen bij 7,22 ppm (dt,1,J=7 Hz),
7,14-7,01 ppm (m,3), 6,70 ppm (s,4), 2,25 ppm (s,6), 2,01 ppm (s,3) en
1,90 ppm (s,12).

15 Verbinding 29: (p-dimethylaminofenyl)dimesitylboraan

De verbinding wordt bereid volgens de werkwijze die wordt be-
schreven in voorbeeld I, onder toepassing van de desbetreffende voor-
producten. Het smeltpunt bedraagt 164-165°C en de signalen in het ¹H-
NMR-spectrum (opgetekend in CDCl₃) liggen bij 7,37 ppm (d,2,J=9 Hz),
20 6,73 ppm (s,4), 6,52 ppm (d,2,J=9 Hz), 2,96 ppm (s,6), 2,23 ppm (s,6)
en 1,99 ppm (s,12).

Verbinding 33: Bis(dichloormesityl)(4'-broombifenyl)boraan

Algemene werkwijze voor het bereiden van aryldimesitylboranen

25 1,1 equivalent butyllithium (0,077 mol) in hexaan wordt in 15
minuten bij -78°C aan een oplossing van 0,07 mol 4,4'-dibroombifenyl
in 100 ml tetrahydrofuran (THF) toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 3
uur bij die temperatuur geroerd. Vervolgens wordt 0,07 mol vast bis-
(dichloormesityl)fluorboraan toegevoegd en laat men het mengsel op-
30 warmen tot kamertemperatuur en wordt het nog een uur geroerd. Het
mengsel wordt uitgegoten in 500 ml water en met ethylacetaat geëxtra-
heerd. Drogen boven MgSO₄, filtreren en concentreren geven een licht-
gele vaste stof. Het product wordt gezuiverd met kokend acetonitril.
De verschuivingen δ in het ¹H-NMR-spectrum zijn 7,60-7,47 ppm (m,8);
35 2,59 ppm (s,6); 2,13 ppm (s, 12).

Verbinding 35: Dimesityl-1-naftylboraan

Deze verbinding wordt bereid volgens een werkwijze die overeen-

komt met de werkwijze die is beschreven voor verbinding 33. Het smeltpunt bedraagt 170-171°C en de verschuivingen δ in het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum liggen bij 7,98 ppm (d,1,J=8 Hz); 7,89 ppm (d,2,J=9 Hz); 7,56 ppm (dd,1,J=7 Hz); 7,51-7,44 ppm (m,2); 7,33-7,27 ppm (m,1); 6,85 ppm (s,4); 2,36 ppm (s,6); 2,00 ppm (br s,12).

II. Bereiding van de boraten

Algemene werkwijze voor het bereiden van boraten uit triorganylboranen

10

Voorbeeld Ia: Tetramethylammoniummethyldimesitylfenylboraat

1,1 equivalent methyllithium (0,0101 mol) in ether wordt bij 0°C met een zodanige snelheid aan een suspensie van 3,0 g (0,0092 mol) dimesitylfenylboraan in 20 ml diethylether toegevoegd, dat de temperatuur 5°C niet overschrijdt. Men laat het reactiemengsel opwarmen tot kamertemperatuur en het wordt 2 uur geroerd. Het resulterende tweefasenmengsel wordt uitgegoten in een sterk geroerde oplossing van 1,2 g (0,011 mol) tetramethylammoniumchloride in 50 ml water. De geprecipiteerde vaste stof wordt afgefiltreerd, met hexaan en water gewassen en onder vacuum gedroogd, waarbij 3,6 g (95% van de theorie) van het product als witte vaste stof met een smeltpunt van 249-250°C wordt verkregen. In het $^{11}\text{B-NMR}$ -spectrum (CD_3OCD_3) verschijnt het verschuivings signaal δ bij -8,71 ppm.

25 Verdere voorbeelden:

De verbindingen van de voorbeelden IIa-XVIIIa, XXa-XXIIIa, Ib, IIIb-VIb, IXb, XIb, XIIb, XVIIb, XXIIb, XXIIIb-e, XXIVa-b, XXVa-XXIXa, XXXIIa, XXXIIIa, XXXIVa en XXXVa-f worden op overeenkomstige wijze als de verbinding van voorbeeld Ia, onder toepassing van de desbetreffende boraanverbindingen (20-29), bereid.

30

Algemene werkwijze voor het bereiden van boraten uit alkyldihalogeenboranen

35 Voorbeeld XVIIIb: Tetramethylammoniumbutyl-tris(o-methylfenyl)boraat

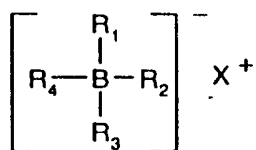
Een klein gedeelte van een oplossing van 5,13 g (0,03 mol) 2-broomtolueen in 30 ml THF wordt toegevoegd aan een suspensie van 0,73 g (0,03 mol) magnesiumspaanders in 10 ml THF. Het reactiemengsel wordt

verwarmd tot de Grignard-reactie start. Als de reactie begint wordt met verwarmen gestopt en wordt de rest van de 2-broomtolueen-oplossing druppelsgewijs met een zodanige snelheid toegevoegd, dat een weinig verwarming onder terugvloei-coeling in stand wordt gehouden. Na het
5 toevoegen wordt het verwarmen weer voortgezet tot de rest van het magnesium is verbruikt. In een ander reactievat wordt langzaam 10 ml THF aan 2,89 g (0,01 mol) butyldibromboraandimethylsulfide, dat is afgekoeld op 0°C, toegevoegd. Daarna wordt de Grignard-oplossing druppelsgewijs in 30 minuten bij dezelfde temperatuur toegevoegd en zodra
10 het toevoegen is voltooid wordt het mengsel 2 uur onder terugvloei-coeling verwarmd. Daarna wordt het mengsel onder vacuum geconcentreerd en wordt het resulterende olie-achtige residu opgelost in 80 ml van een 4:1-mengsel van methanol en water. Na filtratie en behandeling van de filtraten met 3,3 g (0,03 mol) tetramethylammoniumchloride precipi-
15 teert een witte vaste stof. Dit precipitaat wordt afgefiltreerd, met water gewassen en onder vacuum gedroogd, waarbij 2,1 g (51% van de theorie) van het boraat met een smeltpunt van 248-250°C wordt verkregen. De verschuiving δ in het ^{11}B -NMR-spectrum in CD_3COCD_3 bedraagt -8,21 ppm.

20

Voorbeeld XIXa: De verbinding van voorbeeld XIXa wordt verkregen aan de hand van een werkwijze die overeenkomt met de werkwijze die is beschreven in voorbeeld XVIIIb, onder toepassing van de desbetreffende uitgangsverbindingen. De structuur en de fysische gegevens zijn weer-
25 gegeven in tabel B.

Tabel B



5

Vb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Smelt-punt [°C]	¹¹ B-NMR**
10	Ia	Mesityl	Mesityl	Fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	249-250 -8,71
15	Ib	Mesityl	Mesityl	Fenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	253-254 -9,93
	IIa	Broom-mesityl	Broom-mesityl	Fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	205-206 -8,45
20	IIIa	Dichloor-mesityl	Dichloor-mesityl	Fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	200-201 -7,81
	IIIb	Dichloor-mesityl	Dichloor-mesityl	Fenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	204-205 -6,40
25	IVa	Chloor-mesityl	Chloor-mesityl	Fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	200-203 -7,84
30	IVb	Chloor-mesityl	Chloor-mesityl	Fenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	208-210 -7,64
	Va	Mesityl	Mesityl	p-fluor-fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	258-260 -9,86
35	Vb	Mesityl	Mesityl	p-fluor-fenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	221-225 -8,63
	VIa	Mesityl	Mesityl	m-fluor-fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	249-250 -10,01
40	VIb	Mesityl	Mesityl	m-fluor-fenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	245-246 -8,42
45	VIIa	Mesityl	Mesityl	3,4-di-fluor-fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	260-261 -10,18
50	VIIIa	Mesityl	Mesityl	3,5-di-fluor-fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	244-246 -9,63

1004597

	Vb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Smelt-punt [°C]	¹¹ B-NMR**
5	IXa	Mesityl	Mesityl	3,5-bis-(tri-fluor-methyl)-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	254-256	++
10	IXb	Mesityl	Mesityl	3,5-bis-(tri-fluor-methyl)-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	205-206	-8,54
15	Xa	Mesityl	Mesityl	3-broom-5-fluor-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	195-200	++
20	XIa	Mesityl	Mesityl	p-chloor-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	255-256	-9,96
25	XIb	Mesityl	Mesityl	p-chloor-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	247-249	-8,73
30	XIIa	Mesityl	Mesityl	m-chloor-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	232-236	-9,96
	XIIb	Mesityl	Mesityl	m-chloor-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	240-241	-8,52
35	XIIIa	Mesityl	Mesityl	p-broom-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>250	-10,12
	XIVa	Chloor-mesityl	Chloor-mesityl	p-broom-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	248-249	++
40	XVa	Mesityl	Mesityl	2,5-di-methyl-4-broom-phenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	240-242	-9,41
45	XVIa	Mesityl	Mesityl	Mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	-9,94
	XVIIa	p-chloor-duryl	p-chloor-duryl	Fenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	++	-7,78
50	XVIIb	p-chloor-duryl	p-chloor-duryl	Butyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	164-165	-8,80
	XVIIIa	o-tolyl	o-tolyl	o-tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>250	-9,55
55	XVIIIb	o-tolyl	o-tolyl	o-tolyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	248-250	-8,21

1004597

Vb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X'	Smelt-punt [°C]	¹¹ B-NMR**	
5	XIXa	o-methoxy-phenyl	o-methoxy-phenyl	o-methoxy-phenyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	++	***
10	XXa	Mesityl	Mesityl	Butyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	194-195	***
	XXIa	Mesityl	Mesityl	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Methyl	N(CH ₃) ₄	145-147	++
15	XXIIa	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Phenyl	N(C ₆ H ₅) ₄	182-183	***
	XXIIb	Mesityl	Mesityl	Phenyl	Phenyl	Cyanine****	++	***
20	XXIIIa	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ -	N(CH ₃) ₄	165-167	-13,00
	XXIIIb	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ -	N(C ₄ H ₉) ₄	++	***
25	XXIIIc	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ -	Benzyl-tri-methyl-ammonium	++	***
30	XXIIId	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ -Si-CH ₂ -	Benzyl-tri-ethyl-ammonium	++	***
35								
40	XXIIIe*	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -	Methyl	N(CH ₃) ₄	110-116	-15,90 -14,34 -13,00
	XXIVa	Chlor-mesityl	Chlor-mesityl	Chlor-mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	<230	-8,72 -8,60 -8,48
45	XXIVb	Chlor-mesityl	Chlor-mesityl	Chlor-mesityl	Butyl	N(CH ₃) ₄	hars	
50	XXVa	Dichlor-mesityl	Dichlor-mesityl	Dichlor-mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	155-158	-6,98
	XXVIa	m-tolyl	m-tolyl	m-tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	144-148	***
	XXVIIa	p-tolyl	p-tolyl	p-tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	161-188	***
55	XXVIIIa	Mesityl	Mesityl	o-tolyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	***

Vb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	Smelt-punt [°C]	¹¹ B-NMR ^{**}
5 XXIXa	Mesityl	Mesityl	p-di-methyl-amino-fenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	++	***
10 XXXIIa	Mesityl	Mesityl	Mesityl	Methyl	N(CH ₃) ₄	>230	-5,46
15 XXXIIIa	Dichloor-mesityl	Dichloor-mesityl	4'-broom-bifenyl	Methyl	N(CH ₃) ₄		
20 XXXIVa *1	Mesityl	Mesityl	9-fenan-tryl	Butyl	N(CH ₃) ₄	139-140	
XXXVa	Mesityl	Mesityl	1-naftyl	Methyl	N(CH ₃) ₄	226-227	
XXXVb	Mesityl	Mesityl	1-naftyl	Butyl	N(CH ₃) ₄	200-201	-7,43

* De verbinding van voorbeeld XXIIIe is een 3:10:1-mengsel van de verbinding van voorbeeld XXIIIa, tetramethylammoniummethyl-tris(trimethylsilylmethyl)boraat en tetramethylammoniumdimethylbis(trimethylsilylmethyl)boraat

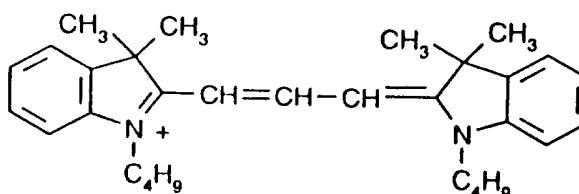
*1 De bereiding van het desbetreffende boraan wordt beschreven in CA-A-912.019

** De ¹¹B-NMR-spectra werden bij 160 MHz in CD₃COCD₃ of CD₃CN, onder toepassing van BF₃-diethyletheraat als standaard, opgetekend

++ Niet bepaald

*** De waarden van de ¹H-NMR-spectra worden in de onderstaande tabel C gegeven

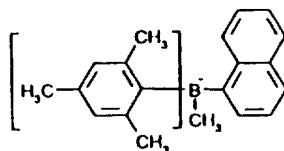
**** Cyanine is



40

Tabel B2

5



Voorbeeld	Kation	Smeltpunt [°C]	¹¹ B-NMR; δ [ppm]
XXXVc	⁺ N(CH ₃) ₃ (n-C ₁₆ H ₃₃)	70-72	-4,65 (aceton-d ₆)
XXXVd		183-186	-4,65 (aceton-d ₆)
XXXVe		130-131	-4,66 (aceton-d ₆)
XXXVf	(Fenyl) ₃ S ⁺	127-135	++

++ Niet bepaald

1004597

Tabel C

	Verbinding	¹ H-NMR (CD ₃ CN), δ [ppm], J [Hz]
5	19a	7,06 (br s,3), 6,80 (dt,3,J=7), 6,61-6,54 (m,6), 3,27 (s,9), 3,03 (s,12), 1,27-1,17 (m,2), 1,08 (br m,2), 0,76 (t,3,J=7), 0,71 (br m,2)
10	20a	6,33 (s,4), 3,02 (s,12), 2,06 (s,12), 2,05 (s,6), 1,10 (m,2), 0,83 (M,4), 0,71 (t,3,J=7), -0,03 (m,3)
15	22a	7,37 (br s,4), 6,80 (t,4,J=7), 6,68 (t,2,J=7), 6,31 (s,4), 3,13 (br m,8), 2,03 (s,6), 1,68 (s,12), 1,54 (br m,8), 1,25 (br m,56), 0,86 (br t,12,J=7)
20	22b	8,45 (t,1,J=14), 7,52-7,39 (m,8), 7,28 (m,4), 6,86 (t,4,J=7), 6,73 (t,2,J=7), 6,40 (s,4), 6,31 (d,2,J=14), 4,00 (br t,4,J=7), 2,08 (s,6), 1,77 (s,12), 1,77 (m,4), 1,71 (s,12), 1,51-1,40 (m,4), 0,99 (t,6,J=7)
25	23b	3,09-3,04 (m,8), 1,64-1,53 (m,8), 1,40-1,28 (m,8), 0,96 (t,12,J=7), -0,13 (s,36), -0,62 (q,8,J=5)
	23c	7,52-7,47 (m,5), 4,37 (s,2), 2,98 (s,9), -0,13 (s,36), -0,62 (q,8,J=5)
	23d	7,52-7,46 (m,5), 4,31 (s,2), 3,14 (q,6,J=7), 1,35 (t,9,J=7), -0,11 (s,36), -0,61 (q,8,J=5)
30	26a	7,16 (br s,3), 7,09 (br s,3), 6,81 (t,3,J=7), 6,58 (d,3,J=7), 2,94 (s,12), 2,13 (s,9), 0,25 (q,3,J=3)
35	27a	7,12 (m,6), 6,83 (d,6,J=8), 2,87 (s,12), 2,22 (s,9), 0,18 (q,3,J=4)
40	28a	6,90 (br t,1), 6,65 (br d,1,J=7), 6,53 (t,1,J=7), 6,41 (t,1,J=7), 6,27 (s,4), 3,30 (s,12), 2,06 (s,3), 1,95 (s,6), 1,70 (s,12), 0,36 (q,3,J=3)
	29a	7,27 (br s,2), 6,59 (br d,2,J=8), 6,52 (s,4), 3,17 (s,12), 2,88 (s,6), 2,21 (s,6), 1,95 (s,12), 0,48 (q,3,J=3)

45 Verbinding 30a: Methyl(p-trimethylammoniofenyl)dimesitylboraat
 [Verbinding met de formule I', waarbij R₁ en R₃ = mesityl, R₄ = methyl, R_{2a} = fenyleen en E' = N(CH₃)₃]

0,4 ml (0,0036 mol) methyltrifluormethylsulfonaat wordt bij 0°C aan een geroerde suspensie van 1,50 g (0,0033 mol) van de verbinding
 50 29a in 25 ml dichloormethaan toegevoegd. Men laat het reactiemengsel langzaam tot kamertemperatuur opwarmen en vervolgens wordt 3,5 uur bij deze temperatuur geroerd. Het oplosmiddel wordt verwijderd en de ver-

kregen vaste stof wordt opgelost in ethylacetaat en gewassen met water. De organische fase wordt behandeld met magnesiumsulfaat, gefiltreerd en geconcentreerd, waarbij 0,35 g (d.w.z. 27%) van een witte vaste stof met een smeltpunt van $> 230^{\circ}\text{C}$ wordt verkregen. Het signaal in het ^{11}B -NMR-spectrum, gemeten in DMSO-d_6 , ligt bij $-10,38$ ppm.

Verbinding 31a: Methyl(p-benzyltrimethylammoniofenyl)dimesitylboraat

[Verbinding met de formule I', waarbij R_1 en R_3 = mesityl, R_4 = methyl, R_{2a} = fenyleen en $\text{E}^* = \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$]

Verbinding 31a wordt aan de hand van dezelfde werkwijze als verbinding 30a bereid. Methyltrifluormethylsulfonaat wordt echter vervangen door 2 equivalenten benzylbromide in acetonitril.

III. Toepassingsvoorbeelden

Voorbeeld XXXVI: Reactiviteitstest in een blanke lak

Er wordt een fotohardende samenstelling bereid door de volgende componenten te mengen:

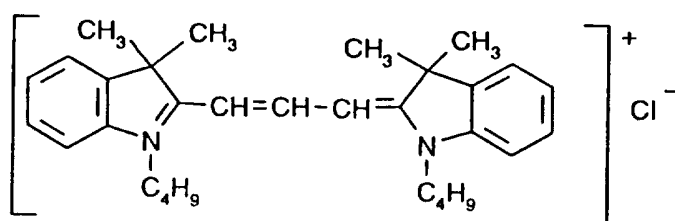
10,0 g	dipentaerythritolmonohydroxypenta-acrylaat, SR399 , Sartomer (Craynor, Frankrijk)
15,0 g	tripropyleenglycoldiacrylaat
15,0 g	N-vinylpyrrolidon, Fluka
10,0 g	trismethylolpropaantriacrylaat, Degussa
50,0 g	urethaanacrylaat Actilan AJ20 , Société Nationale des Poudres et Explosifs
0,3 g	egalisatiehulpmiddel Byk 300 , Byk-Mallinckrodt.

Porties van deze samenstelling worden gemengd met 0,4% van de te testen boraatverbinding en met 0,3% (N,N-dibutyl)dimethylindocarbocyaninechloride*, gebaseerd op de totale hoeveelheid van de formulering. Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder rood licht. De monsters waaraan initiator is toegevoegd worden aangebracht op aluminiumfolie met een dikte van $300\ \mu\text{m}$. De dikte van de droge film bedraagt ongeveer $60\text{-}70\ \mu\text{m}$. Op deze film wordt een $76\ \mu\text{m}$ dikke polyesterfilm aangebracht, waarop een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid (Stouffer-wig) wordt geplaatst. Het monster wordt bedekt met een tweede UV-doorlatende film en wordt door middel van vacuum op een metaalplaat samengeperst. Er wordt 20 seconden met een xenonlamp van 4 kW op een afstand van 30 cm

belicht. Na de belichting worden de bedekkingsfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte laag 10 seconden bij 23°C in ethanol in een ultrageluidbad ontwikkeld. Er wordt 5 minuten bij 40°C in een convectie-oven gedroogd. De gevoeligheid van het gebruikte initiator-
 5 systeem wordt gekarakteriseerd door de laatste wig-stap, die zonder kleverigheid werd gereproduceerd, te vermelden. Hoe groter het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem. De resultaten worden samengevat in de tabellen D1-6.

10

15



Tabel D1

20

25

30

35

Verbinding	Aantal geharde stappen
5a	17
5b	21
6a	15
6b	17
9b	15
11a	15
11b	18
23a	18
23e	19

Tabel D2

	Verbinding	Aantal geharde stappen	Bleekgedrag*
5	1a	18	b
	13a	17	b
10	20a	18	-
	21a	17	-

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

15 - = er wordt geen uitbleken waargenomen; dit betekent echter niet dat het niet voorkomt, maar dat het niet wordt opgemerkt tijdens een visueel onderzoek

Tabel D3

	Verbinding	Aantal geharde stappen	Bleekgedrag*
20	18b	18	b

25

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

Tabel D4

	Verbinding	Aantal geharde stappen
30	19a	18

35

Tabel D5

	Verbinding	Aantal geharde stappen
40	24a	16

Tabel D6:

Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na 20 s belichten
25a	6

Tabel D7:

Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na 20 s belichten	Bleekgedrag*
26a	15	b
27a	16	b
32a (CG 34-0282)	18	b

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

Tabel D8:

Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na 20 s belichten	Bleekgedrag
28a	17	b
30a	0	-
31a	0	-

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

- = er wordt geen uitbleken waargenomen; dit betekent echter niet dat het niet voorkomt, maar dat het niet wordt opgemerkt tijdens een visueel onderzoek

Voorbeeld XXXVII: Harden van een monomeer-polymeer-mengsel onder invloed van licht

Er wordt een fotohardende samenstelling bereid door de volgende componenten te mengen:

37,64 g ©Sartomer SR 444, pentaerythritoltriacrylaat (Sartomer Company, Westchester)

10,76 g ©Cymel 301, hexamethoxymethylmelamine (American Cyanamid, USA)

47,30 g ©Carboset 525, thermoplastisch polyacrylaat met carboxyl-

groepen (B.F. Goodrich)

4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)

100,00 g van deze samenstelling wordt gemengd met

319,00 g dichloormethaan en

5 30,00 g methanol.

Porties van deze samenstelling worden gemengd met 0,4% van een nieuw boraat en met 0,3% (N,N-dibutyl)dimethylindocarbocyaninechloride, gebaseerd op het gehalte vaste stof, door een uur bij kamertemperatuur te roeren. Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder rood licht.

- 10 De monsters waaraan initiator is toegevoegd worden aangebracht op aluminiumfolie (10 x 15 cm) met een dikte van 300 μm . Het oplosmiddel wordt verwijderd door eerst 5 minuten bij kamertemperatuur te drogen en vervolgens 15 minuten bij 60°C in een convectie-oven te verwarmen, waarbij een droge filmdikte van 35 μm wordt verkregen.
- 15 stoffilm wordt een 76 μm dikke polyesterfilm geplaatst, waarop een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid (Stouffer-wig) wordt aangebracht. Het monster wordt bedekt met een tweede UV-doorlatende film en wordt door middel van
- 20 vacuum op een metaalplaat samengeperst. Er wordt 40 seconden met een xenonlamp van 4 kW op een afstand van 30 cm belicht. Na de belichting worden de bedekkingsfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte film 240 seconden met een 1% sterke waterige oplossing van natriumcarbonaat in een ultrageluidbad ontwikkeld. Er wordt 15 minuten bij
- 25 60°C in een convectie-oven gedroogd. De gevoeligheid van het gebruikte initiatorsysteem wordt gekarakteriseerd door de laatste wig-stap, die zonder kleverigheid werd gereproduceerd, te vermelden. Hoe groter het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem. Op deze schaal geeft een toename met twee stappen ongeveer een verdubbeling van de hardingssnelheid weer. De resultaten worden vermeld in de tabellen E,
- 30 E1 en E2.

Tabel E

	Verbinding	Aantal geharde stappen
5	2a	20
	2b	19
10	3a	15
	4a	18
	7a	18
15	8a	19
	15a	20

20

Tabel E1

	Verbinding	Aantal geharde stappen	Bleekgedrag*
25	24a	19	kleurverandering

Tabel E2:

	Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na 20 s belichten	Bleekgedrag*
30	25a	11	b

35

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

- = er wordt geen uitbleken waargenomen; dit betekent echter niet dat het niet voorkomt, maar dat het niet wordt opgemerkt tijdens een visueel onderzoek

Tabel E3:

	Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na 20 s belichten	Bleekgedrag*
5	26a	18	b
	27a	16	b
10	32a)	17	-

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

- = er wordt geen uitbleken waargenomen; dit betekent echter niet dat het niet voorkomt, maar dat het niet wordt opgemerkt tijdens een visueel onderzoek

Tabel E4:

	Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na 20 s belichten	Bleekgedrag*
20	28a	21	b
	30a	13	-
25	31a	14	-

* b = bleekt uit (visueel onderzoek)

- = er wordt geen uitbleken waargenomen; dit betekent echter niet dat het niet voorkomt, maar dat het niet wordt opgemerkt tijdens een visueel onderzoek

Voorbeeld XXXVIII: Reactiviteit van een kleurstof-boraat in een blanke lak

35 0,3% van een nieuw kleurstof-boraatzout wordt opgenomen in een formulering zoals van voorbeeld XXXVI. De bereiding van monsters, de belichting, het ontwikkelen en de evaluatie komen ook overeen met die van voorbeeld XXXVI. De resultaten worden weergegeven in tabel F.

40 Tabel F

	Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen
45	22b	8

1004597

Voorbeeld XXXIX: Reactiviteit van een kleurstof-boraat in een afdeklak-formulering

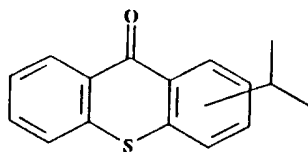
0,3% van een nieuw kleurstof-boraatzout wordt opgenomen in een formulering zoals van voorbeeld XXXVII. De bereiding van monsters, de belichting, het ontwikkelen en de evaluatie komen ook overeen met die van voorbeeld XXXVII. De resultaten worden weergegeven in tabel G.

Tabel G

Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen
22b	8

Voorbeeld XL: Reactiviteit van de boraten in combinatie met elektronenacceptoren in een blanke lak

0,4% van een nieuw boraatzout in combinatie met 0,3% Quantacure ITX



De bereiding van het monster, de belichting, het ontwikkelen en de evaluatie zijn hetzelfde als in voorbeeld XXXVI. De resultaten worden weergegeven in tabel J.

Tabel J

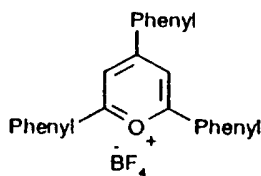
Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen
28a	12
5a	11
1a	13

Voorbeeld XLI: Reactiviteit van de kleurstof-boraatzouten in combinatie met elektronenacceptoren in een blanke lak

1004597

0,3% van een nieuw kleurstof-boraatzout in combinatie met 0,3% van de elektronenacceptor C

5



wordt opgenomen in een formulering als van voorbeeld XXXVI. De berei-
ding van het monster, de belichting, het ontwikkelen en de evaluatie
10 zijn hetzelfde als in voorbeeld XXXVI. De resultaten worden weer-
gegeven in tabel K.

Tabel K

15

Verbinding van voorbeeld	Elektronen-acceptor	Aantal gerepro-duceerde stappen
22b	C	13

20

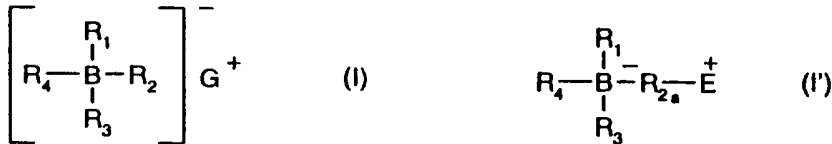
Voorbeeld XLII: Reactiviteit van de kleurstof-boraatzouten in combina-
tie met boraten in een blanke lak

0,3% van een nieuw kleurstof-boraatzout in combinatie met 0,3%
25 tetramethylammonium-n-butyltrifenylboraat wordt opgenomen in een for-
mulering als van voorbeeld XXXVI. De bereiding van het monster, de
belichting, het ontwikkelen en de evaluatie zijn hetzelfde als in
voorbeeld XXXVI. Bij de hogere bestraalde stappen treedt bleken op.

Conclusies

1. Verbinding met de formule I of I'

5

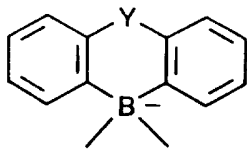


10 waarin

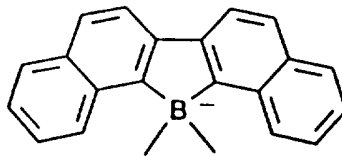
R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar fenyl of een andere aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, zijn, welke groepen ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 , of
15 zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN,

met dien verstande, dat de fenylgroep of de andere aromatische koolwaterstofgroepen op ten minste een o-plaats zijn gesubstitueerd, of R_1
20 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{20} alkyl zijn dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, of de groepen R_1 en R_2 bruggen vormen, waarbij de structuren met de formules II, IIa of IIb worden gevormd

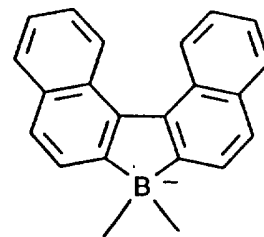
25



(II)



(IIa)



(IIb)

30

waarbij de aromatische ringen in de formules II, IIa of IIb ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$,
35 $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of $R_{12}R_{13}B$;

R_{2a} fenyleen of een andere tweewaardige aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, is, welke groepen ongesubstitueerd zijn of

1004597

1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN, of R_{2a}

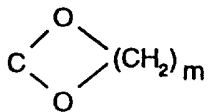
5 fenyl- C_1-C_6 alkyleen is;

R_3 C_1-C_{20} alkyl, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, is of fenyl of een andere aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, is, waarbij de fenylgroep of de andere aromatische koolwaterstofgroepen ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN;

R_4 fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O, $S(O)_p$ of NR_5 is, of is C_3-C_{12} cycloalkyl, C_2-C_8 alkenyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of naftyl- C_1-C_3 alkyl, waarbij de groepen fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1-C_{20} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, C_2-C_8 alkenyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of naftyl- C_1-C_3 alkyl ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN;

20 met dien verstande, dat R_1 , R_2 , R_3 en R_4 niet tegelijkertijd fenyl of een andere aromatische koolwaterstofgroep met of zonder een heteroatoom voorstellen, waarbij de groepen niet-gesubstitueerd of gesubstitueerd zijn;

25 E $R_{14}R_{15}R_{16}P$, $R_6R_{6a}S$ of $R_8R_{8a}R_7N$ is;

30 Y $(CH_2)_n$, $CH=CH$, $C(O)$, NR_5 , O, $S(O)_p$ of  is;

n 0, 1 of 2 is;

m 2 of 3 is;

p 0, 1 of 2 is;

35 q 0 of 1 is;

R_5 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl is, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen;

- R_6 en R_{6a} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen;
- 5 R_7 , R_8 en R_{8a} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, $R_6OC(O)$, CN en/of halogeen, of R_7 en R_8 , samen met het N-atoom waaraan ze bevestigd zijn, een 5 of 6 leden tellende
- 10 ring vormen, die bovendien O- of S-atomen kan bevatten;
- R_9 , R_{10} en R_{11} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen;
- 15 R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1-C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy en/of halogeen, of R_{12} en R_{13} , samen met het B-atoom waaraan ze zijn bevestigd, een 5 of 6 leden tellende ring vor-
- 20 men;
- R_{14} , R_{15} en R_{16} onafhankelijk van elkaar C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_{12} alkenyl, C_3-C_{12} cycloalkyl zijn, waarbij de groepen C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_{12} alkenyl, C_3-C_{12} cycloalkyl ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met R_6OCO of CN, of R_{14} , R_{15} en R_{16} fenyl- C_1-C_6 alkyl zijn, dat ongesubstitueerd is
- 25 of een tot vijf keer is gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, C_1-C_{12} alkoxy of halogeen; en
- G een groep is, die in staat is positieve ionen te vormen, met dien verstande dat wanneer R_1 , R_2 en R_3 2,4,6-trimethylfenyl zijn, R_4 geen C_2-C_{20} alkyl of C_2-C_8 alkenyl is.

30

2. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar fenyl zijn, dat op ten minste een o-plaats met C_1-C_6 alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen is gesubstitueerd, of R_1 en R_2 zijn o-terfenyl, naftyl, binaftyl, antracyl, fenantryl, pyrenyl, chinolyl
- 35 of isochinolyl, welke groepen ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen.

3. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij R_3 fenyl, o-, m- of p-

1004597

terfenyl, naftyl, binaftyl, antracyl, fenantryl, pyrenyl, chinolyl of isochinolyl is, welke groepen ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met C_1-C_6 alkyl, OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen.

5 4. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij R_4 fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_{12} alkyl, dat is onderbroken door een of meer O- of NR_5 groepen, of cyclopentyl, cyclohexyl, C_2-C_6 alkenyl, benzyl of fenylethyl is, welke groepen ongesubstitueerd zijn of zijn gesubstitueerd met OR_6 , R_7R_8N , $R_9R_{10}R_{11}Si$ en/of halogeen.

10

5. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij R_1 , R_2 en R_3 onafhankelijk van elkaar C_1-C_{20} alkyl, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, zijn.

6. Verbinding volgens conclusie 5, waarbij R_4 C_1-C_{20} alkyl is, dat
15 is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$.

7. Verbinding volgens een der conclusies 1-6, waarbij R_1 en R_2 hetzelfde zijn.

20 8. Verbinding volgens conclusie 7, waarbij R_1 , R_2 en R_3 hetzelfde zijn.

9. Verbinding volgens een der conclusies 1-8, waarbij G een alkalimetaal, een quaternaire ammoniumgroep, een kleurstof-kation, het
25 kation van een overgangsmetaalcomplex, een sulfonium-, sulfoxonium-, fosfonium- of jodoniumzout of een UV-absorptiemiddel met een kationogene groep of een groep MgX of CaX is, waarbij X C_1-C_8 alkoxy of halogeen is.

30 10. Verbinding met de formule I of I' volgens conclusie 1, waarbij
bij
 R_1 en R_2 C_1-C_4 alkyl zijn, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, of fenyl zijn, dat 1-5 keer is gesubstitueerd met C_1-C_4 alkyl, OR_6 en/of halogeen;

35 R_{2a} fenyleen is;

R_3 C_1-C_4 alkyl is, dat is gesubstitueerd met $R_9R_{10}R_{11}Si$, of fenyl is, dat ongesubstitueerd is of 1-5 keer is gesubstitueerd met C_1-C_4 alkyl, OR_6 , R_7R_8N en/of halogeen;

R_4 ongesubstitueerd of met $R_9R_{10}R_{11}Si$ gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl of ongesubstitueerd of met halogeen gesubstitueerd fenyl is;

m 2 of 3 is;

E $R_8R_{8a}R_7N$ is;

5 R_6 C_1-C_4 alkyl is;

R_7 , R_8 en R_{8a} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of benzyl zijn;

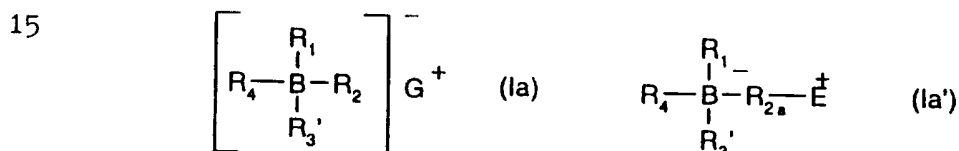
R_9 , R_{10} en R_{11} C_1-C_4 alkyl zijn en

G tetra(C_1-C_4 alkyl)ammonium of benzyltri(C_1-C_4 alkyl)ammonium is.

10 11. Samenstelling, omvattende

(a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en

(b) ten minste een verbinding met de formule Ia of Ia'



20 waarin

R_1 , R_2 , R_{2a} , R_4 , E en G zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1 en

R_3' met $R_9R_{10}R_{11}Si$ gesubstitueerd C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_4 alkyl, fenyl of een andere aromatische koolwaterstof, met of zonder een heteroatoom, is, waarbij de fenylgroep of de andere aromatische koolwaterstofgroepen

25 ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1-C_{20} alkyl, C_2-C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O , $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_p$, $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$, $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN ;

30 met dien verstande, dat R_1 , R_2 , R_3 en R_4 niet tegelijkertijd fenyl of een andere aromatische koolwaterstofgroep met of zonder een heteroatoom voorstellen, waarbij de groepen niet-gesubstitueerd of gesubstitueerd zijn.

35 12. Samenstelling volgens conclusie 11, die naast de componenten a) en b) ten minste een co-initiator (c) omvat.

13. Samenstelling volgens conclusie 12, waarbij de co-initiator

1004597

(c) een neutrale, kationogene of anionogene kleurstof is.

14. Samenstelling volgens conclusie 13, waarbij de kleurstof een cyanine-derivaat is.

5

15. Samenstelling volgens conclusie 12, waarbij de co-initiator (c) een UV-absorptiemiddel is.

16. Samenstelling volgens conclusie 15, waarbij het UV-absorptie-
10 middel een thioxanthon-derivaat, een cumarine, benzofenon, een benzo-
fenon-derivaat of een hexa-arylbisamidazool-derivaat is.

17. Samenstelling volgens een der conclusies 11-16, die naast de
fotoinitiator (b) ten minste een verdere fotoinitiator (d) en/of an-
15 dere toevoegsels en/of co-initiatoren omvat.

18. Samenstelling volgens conclusie 11, die naast de componenten
(a) en (b) ten minste een neutrale, anionogene of kationogene kleur-
stof of een thioxanthon en een onium-verbinding omvat.

20

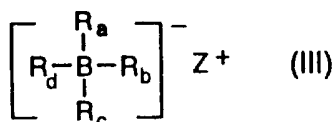
19. Samenstelling volgens conclusie 18, die bovendien een vrije-
radikalen-fotoinitiator, in het bijzonder een α -aminoketon-verbinding,
omvat.

25

20. Samenstelling volgens conclusie 17, die als fotoinitiator (d)
een titanocoon, een ferroceon, een benzofenon, een benzoïne-alkyl-
ether, een benzylketal, een 4-aroyle-1,3-dioxolaan, een dialkoxyaceto-
fenon, een α -hydroxy- of α -aminoacetofenon, een α -hydroxycycloalkyl-
fenylketon, een xanthon, een thioxanthon, een antrachinon of een mono-
30 of bisacylfosfineoxide, of mengsels daarvan, als extra fotoinitiator
omvat.

21. Samenstelling volgens conclusie 11, die naast de componenten
(a) en (b) ten minste een verbinding met de formule III omvat

35



- waarin R_a , R_b , R_c en R_d onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, trimethylsilylmethyl, fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, C_1 - C_6 alkylfenyl, allyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 alkynyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl of verzadigde of onverzadigde heterocyclische groepen
- 5 zijn, waarbij de groepen fenyl, een andere aromatische koolwaterstof, fenyl- C_1 - C_6 alkyl of verzadigde of onverzadigde heterocyclische groepen ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkyl dat is onderbroken door een of meer groepen O , $S(O)_p$ of NR_5 , of zijn gesubstitueerd met OR_6 , $R_6S(O)_2O$, R_7R_8N , $R_6OC(O)$, $R_7R_8NC(O)$,
- 10 $R_9C(O)$, $R_9R_{10}R_{11}Si$, $R_9R_{10}R_{11}Sn$, $R_{12}R_{13}B$, halogeen, $R_9R_{10}P(O)_q$ en/of CN ,
 p 0, 1 of 2 is;
 q 0 of 1 is;
- R_5 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl is, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer
- 15 zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen;
- R_6 C_1 - C_{12} alkyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl is, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen;
- R_7 en R_8 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl, fenyl-
- 20 C_1 - C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, $R_6OC(O)$, CN en/of halogeen, of R_7 en R_8 , samen met het N-atoom waaraan ze bevestigd zijn, een 5 of 6 leden tellende ring vormen, die bovendien O- of S-atomen kan bevatten;
- 25 R_9 , R_{10} en R_{11} onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen;
- R_{12} en R_{13} onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} cycloalkyl,
- 30 fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl zijn, waarbij de groepen fenyl- C_1 - C_6 alkyl of fenyl ongesubstitueerd zijn of 1-5 keer zijn gesubstitueerd met C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy en/of halogeen, of R_{12} en R_{13} , samen met het B-atoom waaraan ze zijn bevestigd, een 5 of 6 leden tellende ring vormen; en
- 35 Z een groep is die positieve ionen kan vormen.

22. Samenstelling volgens conclusie 11, die ten minste een boraat met de formule Ia of Ia' en ten minste een kleurstof, die van kleur

verandert of zijn kleur verliest tijdens of na de bestraling, omvat, welke kleurstof tevens, als kation, deel uit kan maken van de verbinding met de formule Ia of Ia'.

5 23. Samenstelling volgens een der conclusies 11-22, die 0,05 tot 15 gew.%, in het bijzonder 0,2 tot 5 gew.%, van component (b) of van de componenten (b) en (d), gebaseerd op de samenstelling, omvat.

10 24. Toepassing van een verbinding zoals gedefinieerd in conclusie 1 als een fotoinitiator voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen.

15 25. Toepassing volgens conclusie 24, waarbij de verbinding met de formule I of I' in combinatie met ten minste een co-initiator wordt toegepast.

 26. Toepassing volgens een der conclusies 24 en 25 in combinatie met een andere fotoinitiator en/of andere toevoegsels.

20 27. Werkwijze voor de fotopolymerisatie van niet vluchtige, monomere, oligomere of polymere verbindingen met ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding, welke werkwijze het aan de hierboven genoemde verbindingen toevoegen van ten minste een verbinding met de formule I volgens conclusie 1, waarbij G een kleurstofgroep is, of ten
25 minste een verbinding met de formule I of I' volgens conclusie 1 in combinatie met een elektronenacceptor en het bestralen van het mengsel met licht van het infrarood-gebied via het UV-gebied tot een golflengte van 200 nm omvat.

30 28. Toepassing van een samenstelling volgens een der conclusies 11-23 voor het produceren van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde verfsoorten en lakken, drukinkt, poederlakken, drukplaten, hechtmiddelen, dentale samenstellingen, golfgeleidingen, optische schakelaars, kleurvaste systemen, bekledingen voor glasvezelkabels, zeefdruksjablonen,
35 afdeklak-materialen, materialen voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor fotografische reproducties, voor het produceren van composieten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, voor het produceren van driedimensionale

voorwerpen door middel van stereolithografie en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische registraties.

29. Werkwijze volgens conclusie 27 voor het produceren van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde verfsoorten en lakken, drukinkt, poederlakken, drukplaten, hechtmiddelen, dentale samenstellingen, golfgeleidingen, optische schakelaars, kleurvaste systemen, bekledingen voor glasvezelkabels, zeefdruksjablonen, afdeklakmaterialen, materialen voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van fotografische reproducties, voor het produceren van composieten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolithografie en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische registraties.

15

30. Bekleed substraat, dat op ten minste een oppervlak met een samenstelling volgens een der conclusies 11-23 is bekleed.

31. Werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, welke werkwijze het onderwerpen van een bekleed substraat volgens conclusie 30 aan een beeldgewijze belichting en vervolgens het verwijderen van de onbelichte gebieden met een oplosmiddel omvat.

32. Werkwijze voor het produceren van reliëfbeelden, welke werkwijze het belichten van een bekleed substraat volgens conclusie 30 met behulp van een bewegende laserstraal (zonder masker) en vervolgens het verwijderen van de onbelichte gebieden met een oplosmiddel omvat.

33. Toepassing van een verbinding met de formule I of I', of met de formule Ia of Ia', als een initiator voor de thermische polymerisatie van verbindingen met ethenisch onverzadigde dubbele bindingen.

34. Werkwijze voor de thermische polymerisatie van verbindingen met ethenisch onverzadigde dubbele bindingen, welke werkwijze het toevoegen van ten minste een verbinding met de formule I of I' of met de formule Ia of Ia' als polymerisatie-initiator omvat.



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

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 133756
NL 1004597

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)/Nr.:	Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad)
X	BORDEN D G: "Review of light-sensitive tetraarylbates" PHOTOGRAPHIC SCIENCE AND ENGINEERING, deel 16, nr. 4, Juli 1972 - Augustus 1972, bladzijden 300-312, XP002041791 * bladzijde 303 - bladzijde 305 * * het gehele document *	1-4,7-9, 11-15, 24-29	G03F7/029
X	US 3 567 453 A (BORDEN DOUGLAS G) 2 Maart 1971 * kolom 4, regel 59 - regel 66 * * het gehele document *	1-4,7-9, 11-13, 15,17, 18,24-31	Onderzochte gebieden van de techniek G03F
X	US 3 980 654 A (GYSLING HENRY J) 14 September 1976 * kolom 2, regel 35 - regel 68 *	1-4,7-9	
X	US 5 391 661 A (NAGANUMA SHOJI ET AL) 21 Februari 1995 * kolom 9, regel 7 - regel 12 * * conclusie 9 * * het gehele document *	1-4,7-11	
X	EP 0 468 651 A (DOW CHEMICAL CO) 29 Januari 1992 * bladzijde 6, regel 28 * * bladzijde 6, regel 34 *	1-4, 7-11,17, 20	
A	US 5 449 583 A (MUROFUSHI KATSUMI ET AL) 12 September 1995 * het gehele document *	1-34	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :.....			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 25 September 1997	Vooronderzoeker (EOB) Martins-Lopes, L
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorraags- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

EOB FORM 02.01 (P0414)

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

NO 133756
NL 1004597

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

25-09-1997

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 3567453 A	02-03-71	BE 726207 A	29-05-69
		CH 512085 A	31-08-71
		DE 1815868 A	06-11-69
		FR 1602445 A	23-11-70
		GB 1246298 A	15-09-71

US 3980654 A	14-09-76	US 3880724 A	29-04-75
		CA 1024155 A	10-01-78
		DE 2447321 A	30-04-75
		FR 2249070 A	23-05-75
		JP 50075420 A	20-06-75
		NL 7414026 A	29-04-75

US 5391661 A	21-02-95	JP 4366109 A	18-12-92
		EP 0543022 A	26-05-93
		WO 9222589 A	23-12-92

EP 0468651 A	29-01-92	AU 651599 B	28-07-94
		AU 8014591 A	09-01-92
		CA 2046075 A	04-01-92
		CN 1057845 A, B	15-01-92
		DE 69121813 D	10-10-96
		DE 69121813 T	03-04-97
		EP 0698618 A	28-02-96
		ES 2091293 T	01-11-96
		JP 2545006 B	16-10-96
		JP 4253711 A	09-09-92
		NO 180720 B	24-02-97
		RU 2011652 C	30-04-94
US 5321106 A	14-06-94		

US 5449583 A	12-09-95	JP 5181308 A	23-07-93
		JP 5181310 A	23-07-93
		DE 69212275 D	22-08-96
		DE 69212275 T	09-01-97
		EP 0542286 A	19-05-93
		JP 5197198 A	06-08-93
		US 5362592 A	08-11-94
		JP 5241369 A	21-09-93
