

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-19766

(P2017-19766A)

(43) 公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 209/86 (2006.01)	C O 7 D 209/86	C S P
G03F 7/031 (2006.01)	G O 3 F 7/031	
G03F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004	5 O 5
C08F 2/50 (2006.01)	G O 3 F 7/004	5 O 1
C08F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/50	
審査請求 有 請求項の数 19 O L 外国語出願 (全 268 頁) 最終頁に続く		

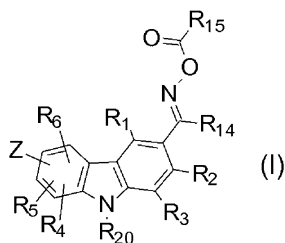
(21) 出願番号	特願2016-118091 (P2016-118091)	(71) 出願人	508020155
(22) 出願日	平成28年6月14日 (2016.6.14)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(62) 分割の表示	特願2015-510759 (P2015-510759) の分割		B A S F S E
原出願日	平成25年5月6日 (2013.5.6)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(31) 優先権主張番号	61/644,460		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(32) 優先日	平成24年5月9日 (2012.5.9)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	12167309.9	(74) 代理人	100116403
(32) 優先日	平成24年5月9日 (2012.5.9)		弁理士 前川 純一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 オキシムエステル光開始剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】製造が容易で、取扱いの容易さ、可溶性の高さ、熱安定性及び貯蔵安定性に優れていて、高い感受性を有する光開始剤の提供。

【解決手段】式 (I) で表されるカルバゾール部を有するオキシムエステル化合物。



10

(R₁ ~ R₆ は各々独立に H、ハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉ 又は置換／非置換のアルキル；R₁₅ は H、シクロアルキル、アルケニル、アルキル又はフェニル；R₁₆ は H、フェニルアルキル等；R₁₇ は H、アルケニル、OH、CN 等；R₁₈ 及び R₁₉ は各々独立に H、アルキル、ヒドロキシアルキル等；R₂₀ は O、CO 等で中断されているアルキル；Z は置換／非置換のフェノン)

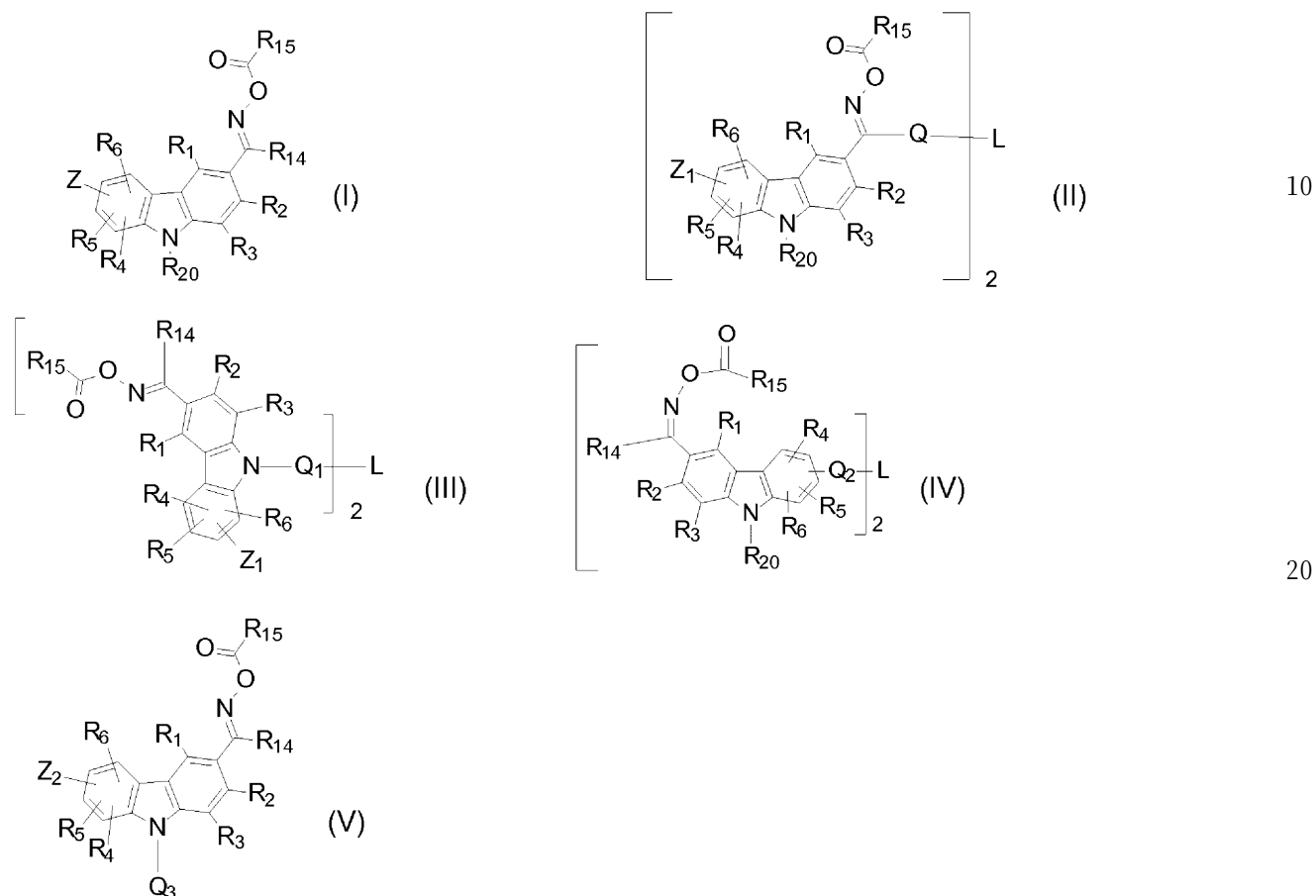
【選択図】 なし

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

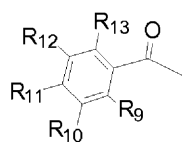
以下の式 I、II、III、IV または V の化合物であって、
【化 1】



前記式中、

Z は、

【化 2】



あるいは非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されている C₄～C₂₀ ヘテロアロイルであり；

Z₁ は、互いに独立して、NO₂、C₇～C₂₀ アロイルまたは C₄～C₂₀ ヘテロアロイルであり、ここで、C₇～C₂₀ アロイルまたは C₄～C₂₀ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されており；

ただし、式 III において少なくとも 1 つの Z₁ は NO₂ 以外であるという条件であり；

Z₂ は、C₇～C₂₀ アロイルまたは C₄～C₂₀ ヘテロアロイルであり、ここで、C₇～C₁₈ アロイルまたは C₄～C₂₀ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されており；あるいは Z₂ は NO₂ であり；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

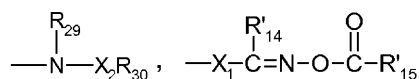
R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 CN 、 NO_2 、または1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 SR_{17} 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルは、1つもしくは複数の O 、 S 、 NR_{21} によって中断されており；

あるいは R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

ただし、 R_9 および R_{13} は水素でもフッ素でもないという条件であり；

R_{14} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 M 、

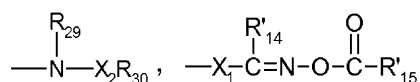
【化3】



によって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によってもしくは M によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

Q は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレンまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリーレンであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 M 、

【化4】

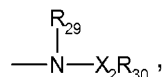


によって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリーレンまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロ

アリーレンの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

Q_1 は、直接結合、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルケニレンであり、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレンまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルケニレンは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 COOR_{16} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、

【化5】

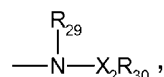


フェニルによって、またはハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいは Q_1 は、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキレンまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルケニレンであり、これらの両方は任意で、O、COまたは NR_{21} によって中断されており；

あるいは Q_1 は、1つもしくは複数のOによって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン、または1つもしくは複数のOによって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルケニレンであり、この中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキレンまたは $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルケニレンは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 COOR_{16} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、

【化6】



フェニルによって、またはハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいは Q_1 は、フェニレン、ナフチレン、クマリニレンまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリーレンであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、フェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、CN、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって、またはO、COもしくは NR_{21} によって任意で中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルによって置換されており；

あるいは Q_1 は、フェニレン-O*またはナフチレン-O*であり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されており；

あるいは Q_1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン-CO*、または非置換であるかまたは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されているフェニレン-CO*であり；

あるいは Q_1 は、1つもしくは複数のOによって任意で中断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン-O-CO*であり、中断または非中断の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン-O-CO*は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOHによって置換されており；

あるいは Q_1 は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されているフェニレン-O-CO*であり；

あるいは Q_1 は、

10

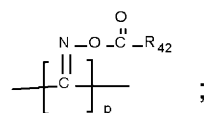
20

30

40

50

【化 7】



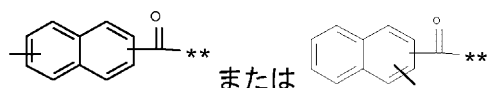
であり；

p は、整数 1 または 2 であり；

ここで、Q₁ についての定義におけるアスタリスクは、L への結合を示し；

Q₂ は、

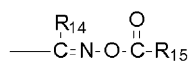
【化 8】



であり、式中、二重のアスタリスクは、カルバジル基への結合を示し、ナフチレノイルまたはフェニレノイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されており；

Q₃ は、フェニレン、ナフチレンまたは C₃ ~ C₁₂ ヘテロアリーレンであり、これらの全ては、

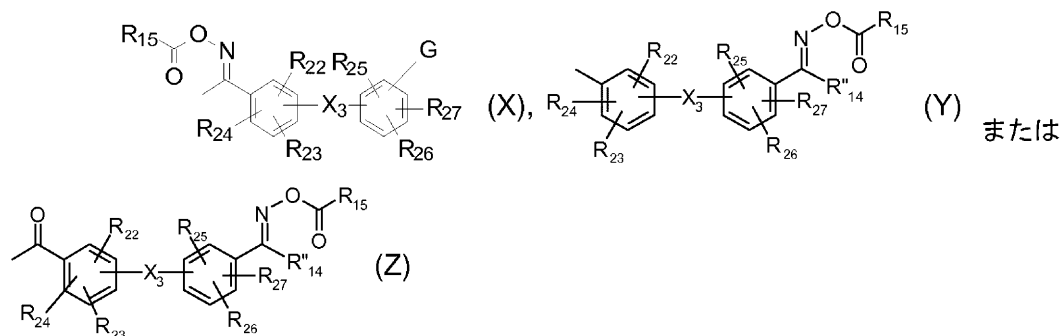
【化 9】



によって置換されており；

M は、

【化 10】



であり；

G は、NO₂ または -COR₂₈ であり；

L は、C₁ ~ C₂₀ アルキレン、C₂ ~ C₁₂ アルケニレン、O-フェニレン-O、O-ナフチレン-O、S-C₁ ~ C₂₀ アルキレン-S、S-フェニレン-S、S-ナフチレン-S、

O、S、CO、(CO)O、O(CO)、フェニレンおよびナフチレンからなる群から選択される 1 個もしくは複数の基によって中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキレンであるか、

あるいは L は、O-C₁ ~ C₂₀ アルキレン-O であるか、O、S、CO、(CO)O、O(CO)、フェニレンおよびナフチレンからなる群から選択される 1 個もしくは複数の基によって中断されている O-C₂ ~ C₂₀ アルキレン-O であるか、

あるいは L は、O、S、CO、(CO)O、O(CO)、フェニレンおよびナフチレン

からなる群から選択される 1 個もしくは複数の基によって中断されている $S-C_2 \sim C_{20}$ アルキレン-S であり、

ここで、定義されている通りの全ての L 基は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲンによって置換されており；

R''_{14} は、非置換であるかあるいはフェニルによって、または 1 つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R''_{14} は、1 つもしくは複数の O、CO、S、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニルによって、または OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいは R''_{14} は、 CN 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $S(O)_m-C_1 \sim C_6$ アルキル；非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくは $SO_2-C_1 \sim C_6$ アルキルによって置換されている $S(O)_m$ -フェニルであり；

あるいは R''_{14} は、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換されている SO_2O -フェニルであるか；あるいはジフェニルホスフィノイルまたはジー ($C_1 \sim C_4$ アルコキシ)-ホスフィノイルであり；

あるいは R''_{14} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキルによって、または 1 つもしくは複数の O、CO、S、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいはこれらの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{15} は、水素、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、あるいは非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、フェニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルフェニルもしくは CN によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{15} は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、 CN 、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R_{15} は、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、ベンジルオキシまたはフェノキシであり、これらの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

k は、整数 1～10 であり；

m は、整数 1 または 2 であり；

R'_{14} は、 R_{14} について与えられている通りの意味の 1 つを有するか、または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{15} は、 R_{15} について与えられている通りの意味の 1 つを有し；

X_1 は、O、CO、S または直接結合であり；

X_2 は、O、S、SO または SO_2 であり；

X_3 は、O、S、または NR'_{20} であり；

10

20

30

40

50

R₁₆は、水素、フェニル-C₁~C₃アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、OH、SH、CN、C₃~C₆アルケノキシ、O(C₁~C₄アルキル)、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄アルキル)、O(CO)-(C₁~C₄アルキル)、O(CO)-(C₂~C₄)アルケニル、O(CO)-フェニル、(CO)OH、(CO)O(C₁~C₄アルキル)、C₃~C₂₀シクロアルキル、SO₂-(C₁~C₄ハロアルキル)、O(C₁~C₄ハロアルキル)、O(C₁~C₂₀アリーレン)-Mによって、または1つもしくは複数のOによって中断されているC₃~C₂₀シクロアルキルによって置換されているC₁~C₂₀アルキルであり；
あるいはR₁₆は、1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂~C₂₀アルキルであり、中断されているC₂~C₂₀アルキルは、非置換であるかまたはO-C₆~C₂₀アリーレン-Mによって置換されており、このO-C₆~C₂₀アリーレン-Mにおいて、アリーレンは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁~C₆アルキルもしくはO(C₁~C₆アルキル)によって置換されており；

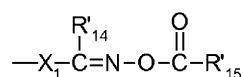
あるいはR₁₆は、(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁~C₈アルキル)、C₁~C₈アルカノイル、C₂~C₁₂アルケニル、C₃~C₆アルケノイル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくはNR₂₁によって中断されているC₃~C₂₀シクロアルキルであり；

あるいはR₁₆は、非中断であるかまたは1つもしくは複数のOによって中断されているC₁~C₈アルキル-C₃~C₁₀シクロアルキルであり；

あるいはR₁₆は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁~C₆アルキル、ハロゲン、OHもしくはC₁~C₃アルコキシによって置換されているベンゾイルであり；

あるいはR₁₆は、フェニル、ナフチルまたはC₃~C₂₀ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OH、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂アルコキシ、CN、NO₂、フェニル-C₁~C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁~C₁₂アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N(C₁~C₁₂アルキル)₂、ジフェニルアミノもしくは

【化11】



によって置換されており；

nは、1~20であり；

R₁₇は、水素、C₂~C₁₂アルケニル、C₃~C₂₀シクロアルキルまたはフェニル-C₁~C₃アルキルであり、ここで、C₂~C₁₂アルケニル、C₃~C₂₀シクロアルキルまたはフェニル-C₁~C₃アルキルは、非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくはNR₂₁によって中断されており；

あるいはR₁₇は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOH、SH、CN、C₃~C₆アルケノキシ、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄アルキル)、O(CO)-(C₂~C₄)アルケニル、O(CO)-(C₁~C₄アルキル)、O(CO)-フェニル、COOR₁₆もしくはS-C₆~C₂₀アリーレン-Mによって置換されているC₁~C₂₀アルキルであり；

あるいはR₁₇は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOH、SH、CN、C₃~C₆アルケノキシ、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄アルキル)、O(CO)-(C₂~C₄)アルケニル、O(CO)-(C₁~C₄アルキル)、O(CO)-フェニルまたはCOOR₁₆によって置換されているC₁~C₂₀アルキルであり；

あるいはR₁₇は、1つもしくは複数のO、S、COまたはNR₂₁によって中断されているC₂~C₂₀アルキルであり、この中断されているC₂~C₂₀アルキルは、非置換であるかまたはS-C₆~C₂₀アリーレン-Mによって置換されており；

10

20

30

40

50

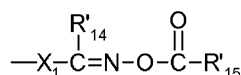
あるいは R_{17} は、 $(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})$ 、 $C_2 \sim C_8$ アルカノイルまたは $C_3 \sim C_6$ アルケノイルであり；

あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルスルファニルによって置換されているベンゾイルであり；

あるいは R_{17} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $N(C_1 \sim C_{12} \text{ アルキル})_2$ 、ジフェニルアミノ、 $(CO)O(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})$ 、 $(CO)-(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})$ 、 $(CO)N(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})_2$ もしくは

10

【化12】



によって置換されており；

R_{18} および R_{19} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルオキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイル、 $SO_2-(C_1 \sim C_4 \text{ ハロアルキル})$ またはベンゾイルであり；

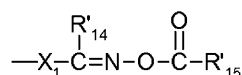
20

あるいは R_{18} および R_{19} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ベンゾイルもしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されており；

あるいは R_{18} および R_{19} は、それらが結合されているN原子と一緒に、非中断であるかまたはO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、5員または6員の飽和または不飽和環は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $=O$ 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{31}R_{32}$ 、 COR_{41} 、 NO_2 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル、CN、フェニル、

30

【化13】

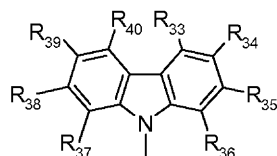


によって、または非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており；

40

あるいは R_{18} および R_{19} は、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化14】



基を形成し；

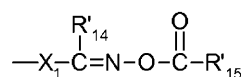
R_{20} は、水素、 COR_{41} 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロ

50

ゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_k\text{H}_{2k+1})_2$ もしくはMによって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{20} は、1つもしくは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ もしくはMによって置換されており；

あるいは R_{20} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、CN、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ 、M、Z、
【化15】

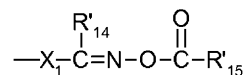


によって、または1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

R'_{20} は、水素、 COR_{41} 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ または $\text{PO}(\text{OC}_k\text{H}_{2k+1})_2$ によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

あるいは R'_{20} は、1つもしくは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されており；

あるいは R'_{20} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、CN、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ 、
【化16】



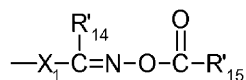
によって、または1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{21} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、または1つもしくは複数のO、CO、C(O)OもしくはOC(CO)によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{21} は、 COR_{41} 、フェニル- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、あるいは非中断であ

るかまたは1つもしくは複数のOもしくはCOによって中断されているC₃～C₈シクロアルキルであり、

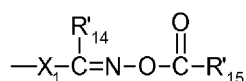
あるいはR₂₁は、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉もしくは
【化17】



10

によって置換されており；

R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆またはR₂₇は、互いに独立して、水素、COR₄₁、NO₂または
【化18】



であるか；あるいはR₂₂、R₂₃またはR₂₄の1つおよびR₂₅、R₂₆またはR₂₇の1つは、X₃およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

20

R₂₈は、C₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

30

R₂₉は、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、(CO)R₁₆であるか；あるいはR₂₉は、R₁₈およびR₁₉について与えられている意味の1つを有し；

R₃₀は、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、(CO)R₁₆であるか；あるいはR₃₀は、R₁₆について与えられている意味の1つを有し；

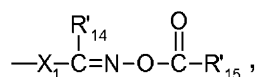
R₃₁およびR₃₂は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、C₃～C₁₀シクロアルキルまたはフェニルであり；

あるいはR₃₁およびR₃₂は、それらが結合されているN原子と一緒に、5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、これは非中断であるかまたはO、SもしくはNR₂₁によって中断されており、5員または6員の飽和または不飽和環は縮合されていないか、または5員または6員の飽和または不飽和環にベンゼン環が縮合されており；

40

R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈、R₃₉およびR₄₀は、互いに独立して、水素、

【化19】

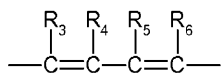


NO₂、COR₄₁、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、ハロゲン、CN、フェニル、あるいは非中断であるかまたは1つ

50

もしくは複数の O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{35} および R_{36} 、もしくは R_{37} および R_{38} 、または、 R_{35} および R_{36} および R_{37} および R_{38} がいずれも、
【化 20】



であり；

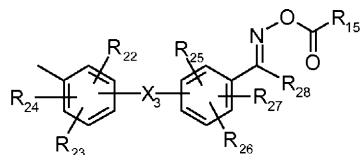
10

R_{41} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} によって、または 1 つもしくは複数の O、S もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 CONR_{18} R_{19} 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは NR_{18} R_{19} によって置換されている 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

20

あるいは R_{41} は、

【化 21】



であり；

30

あるいは R_{41} は、水素、OH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、1 つもしくは複数の O、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{41} は、非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；

R_{42} は、水素、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシであるか、あるいは非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルフェニルもしくは CN によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{42} は、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、ハロゲン、 CN 、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは NR_{18} R_{19} によって置換されており；

40

あるいは R_{42} は、ベンジルオキシまたはフェノキシであり、これらの両方は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されている、

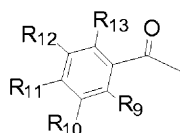
前記化合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の式 I、II、III または IV の化合物であって、

Z が、

【化 2 2】



であり；

Z₁ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されている C₇ ~ C₂₀ アロイルであり；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ および R₆ が、水素であり；

10

R₁₀ および R₁₂ が、水素であり；

R₁₁ が、水素、OR₁₆ または C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₉ および R₁₃ が、互いに独立して、OR₁₆ または C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₁₄ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の NO₂、OR₁₆、NR₁₈R₁₉ もしくは C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり、C₁ ~ C₂₀ アルキルが非置換であるかまたは SR₁₇ によって置換されており；

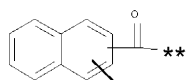
Q が、C₆ ~ C₂₀ アリーレンであり；

Q₁ が、C₁ ~ C₂₀ アルキレンであり；

Q₂ が、

20

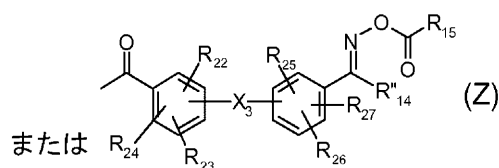
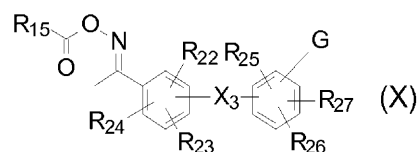
【化 2 3】



であり、式中、二重のアスタリスクは、カルバジル基への結合を示し；

M が、

【化 2 4】



または

30

であり；

G が、-COR₂₈ であり；

L が、O-C₁ ~ C₂₀ アルキレン-O、1 つもしくは複数の O によって中断されている O-C₂ ~ C₂₀ アルキレン-O であり；

R^{''}₁₄ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルまたは C₆ ~ C₂₀ アリールであり、C₆ ~ C₂₀ アリールが非置換であるかまたは C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されており；

R₁₅ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

40

R[']₁₄ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R[']₁₅ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

X₃ が、R₂₄ および R₂₇ ならびにそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R₁₆ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、OH、O (C₁ ~ C₄ アルキル)、O (CO) - (C₁ ~ C₄ アルキル) もしくは O (C₁ ~ C₂₀ アリーレン) - M によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

あるいは R₁₆ が、1 つもしくは複数の O によって中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルであり、中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルが、O-C₆ ~ C₂₀ アリーレン-M によって置換されており、O-C₆ ~ C₂₀ アリーレン-M において、アリーレンが非置換

50

であるかまたは $O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ によって置換されており；

あるいは R_{16} が、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルであり；

R_{17} が、非置換であるかまたは $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

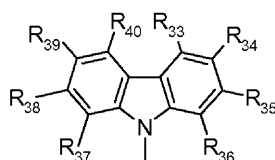
R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 2 5】

10



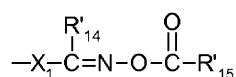
基を形成し；

R_{20} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または 1 つもしくは複数の O によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルが、非置換であるかまたは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R_{20} が、

【化 2 6】

20



によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} および R_{26} が、水素であり；

R_{24} および R_{27} が、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

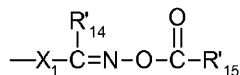
R_{28} が、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

30

R_{33} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} および R_{40} が、互いに独立して、水素であり；

R_{34} が、

【化 2 7】



であり；

40

R_{39} が、 $CO R_{41}$ であり；

R_{41} が、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールである、

前記化合物。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の式 I、II、III または IV の化合物であって、

Z_1 が、 R_{10} によって置換されている $C_7 \sim C_{20}$ アロイルであり；

R''_{14} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{16} が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、OH、 $O(C_1 \sim C_4$

50

アルキル)、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$ もしくは $O(C_1 \sim C_{20} \text{ アリーレン})-M$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり;

あるいは R_{16} が、1つもしくは複数の O によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルが $O-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン- M によって置換されており、 $O-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン- M において、アリーレンが $O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ によって置換されており;

あるいは R_{16} が、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルであり;

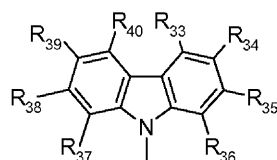
R_{17} が、 $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり;

R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O によって中断されている 6 員の飽和環を形成し、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 28】

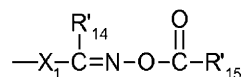


基を形成し;

R_{20} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または 1つもしくは複数の O によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルが NR_{18} によって置換されており;

あるいは R_{20} が、

【化 29】



によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり;

R_{24} および R_{27} が、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、カルバゾリル環系を形成し;

R_{28} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり;

R_{41} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールである、
前記化合物。

【請求項 4】

(a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和光重合性化合物、および

(b) 光開始剤として、請求項 1 に定義されている通りの式 I、II、III、IV または V の少なくとも 1 種の化合物を含む光重合性組成物。

【請求項 5】

前記成分 (a) が、飽和または不飽和の多塩基酸無水物と、エポキシ樹脂および不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応によって得られる樹脂である、請求項 4 に記載の光重合性組成物。

【請求項 6】

前記光開始剤 (b) に加えて、少なくとも 1 種のさらなる光開始剤 (c)、および／または他の添加剤 (d) を含む、請求項 4 に記載の光重合性組成物。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

【請求項 8】

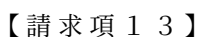
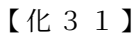
【請求項 9】

【請求項 10】

【請求項 1 1】

【請求項 1 2】

【化 3 0】



50

請求項 4 から 11 のいずれか 1 項に記載の組成物に、150 nm から 600 nm の範囲の電磁放射線を、または電子ビームを、または X 線を照射する工程を有する、前記方法。

【請求項 14】

赤色、緑色および青色の画素、および任意でブラックマトリックスを設ける工程、これらは全て、感光性樹脂および顔料を透明基板上に含み、及び

基板の表面上またはカラーフィルター層の表面上のいずれかに、透明電極を設ける工程によって製造されるカラーフィルターであって、

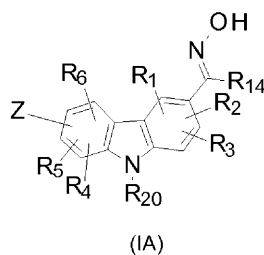
前記感光性樹脂が多官能性アクリレートモノマー、有機ポリマーバインダー、および請求項 1 に規定の式 I、II、III、IV または V の光重合開始剤を含む、前記カラーフィルター。

10

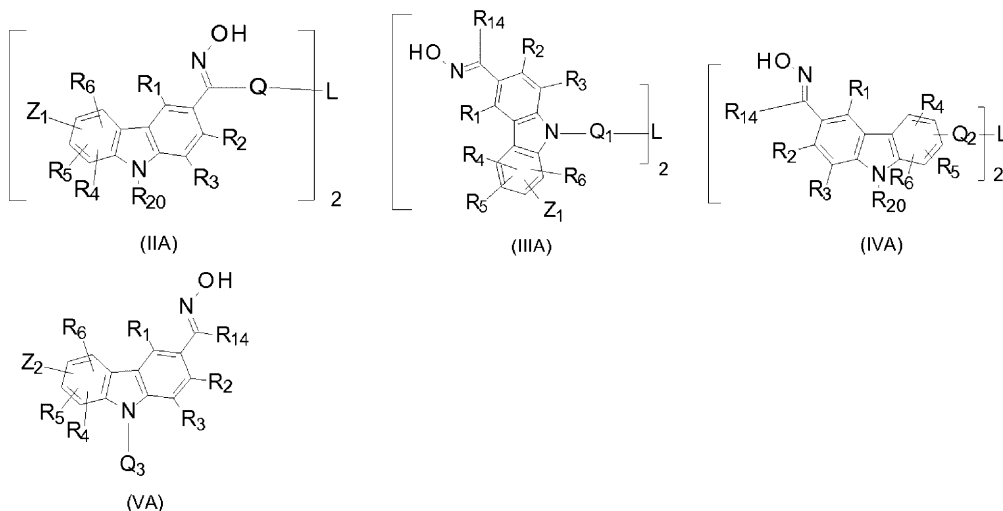
【請求項 15】

式 IA、IIA、IIIA、IVA または VA の化合物であって、

【化 32】



20



30

前記式中、Z、Z₁、Z₂、Q、Q₁、Q₂、Q₃、L、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₂₀、および R₁₄ は、請求項 1 に定義されている通りである、前記化合物。

【請求項 16】

少なくとも 1 つの表面上で、請求項 4 に記載の組成物によりコーティングされたコーティング基板。

40

【請求項 17】

請求項 16 に記載のコーティング基板が画像状露光にかけられ、次いで未露光部分が現像剤で除去される、レリーフ画像の写真を製造するための方法。

【請求項 18】

少なくとも 1 種のエチレン性不飽和光重合性化合物を含む組成物の光重合のための、請求項 1 に記載の式 I、II、III、IV または V の化合物の使用。

【請求項 19】

顔料系および非顔料系の塗料およびワニス、粉末コーティング、印刷インク、印刷プレート、接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、フォトレジストを製造するための、電気部品

50

および電子部品をカプセル封入するための、磁気記録材料、微小機械部品、導波管、光学スイッチ、メッキ用マスキング、カラー校正システム、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、ステレオリソグラフィーによる三次元物体、ホログラフィック記録用画像記録材料、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、マイクロカプセルを含有する配合物を製造するための、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のカルバゾール誘導体に基づく新たなオキシムエステル化合物に関し、光重合性組成物における、特にフォトレジスト配合物における、例えばカラーフィルター用途におけるブラックマトリックスのための樹脂における光開始剤としてのそれらの使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

カルバゾール部分を有するオキシムエステル化合物は、当技術分野において光開始剤として知られている。例えばWO02/100903は、対応する化合物を開示している。JP2006-030809-A、JP2006-162784およびJP2009-128419の広い包括的範囲も、カルバゾール部分を有する化合物を包含している。JP2005-099258-Aにおいて、二量体カルバゾール化合物が記載されている。

【0003】

20

しかしながら、具体的な例はいずれも、本発明の化合物に与えられているような特色を化合物に提供していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第02/100903号

【特許文献2】特開2006-030809号公報

【特許文献3】特開2006-162784号公報

【特許文献4】特開2009-128419号公報

【特許文献5】特開2005-099258号公報

30

【発明の概要】

【0005】

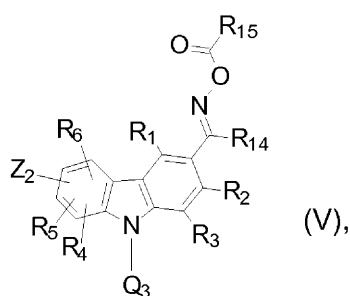
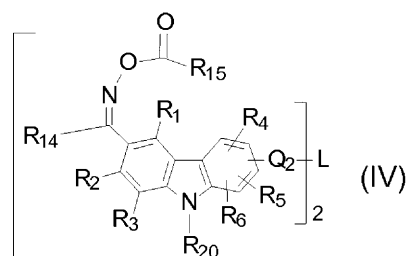
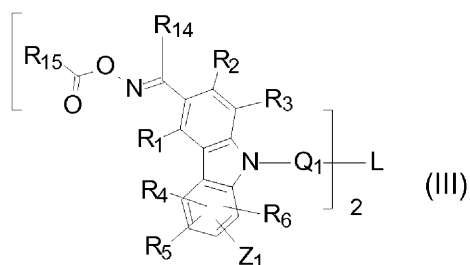
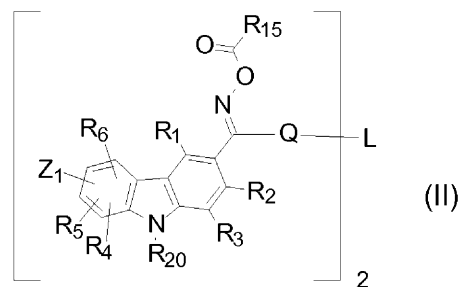
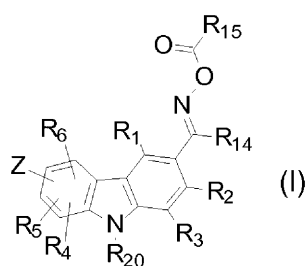
光重合技術では、製造が容易で取り扱いが容易な、高反応性の光開始剤に対する需要がなお存在する。例えば、カラーフィルターレジスト用途において、高顔料系のレジストは、高い色品質特性のために必要とされる。顔料含有量の増加とともに、カラーレジストの硬化は、より難しくなる。それゆえに、高い感受性を有する光開始剤が必要とされる。加えて、その上こうした新たな光開始剤は、例えば、取扱いの容易さ、可溶性の高さ、熱安定性、および貯蔵安定性といった工業的特性の高い要求に応じなければならない。さらに、ディスプレイ用途における開始剤は、パターンの表面平滑性、基板への付着性などに寄与すべきである。さらに、化合物を製造するための適切な中間体に容易に到達可能であるべきである。したがって、上記要求の完全なバランスをもたらす光開始剤化合物に対する需要がなお存在する。それは例えば、製造方法および工程に関するアクセス性と、化合物の特性（例えば感受性、可溶性など）との間の許容バランスである。

40

【0006】

ここで、選択された化合物は、特に、これらの特性を提供することが見出された。したがって、本発明の対象は、式I、II、III、IVまたはVの化合物であり、

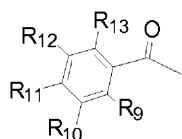
【化 1】



式中、

Z は、

【化 2】



あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり；

Z_1 は、互いに独立して、 NO_2 、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されており；

ただし、式 I I I において少なくとも1つの Z_1 は NO_2 以外であるという条件であり；

Z_2 は、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_7 \sim C_{18}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されており；あるいは Z_2 は NO_2 であり；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{20}$ ア

10

20

30

40

50

リールまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 CN 、 NO_2 、または1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 SR_{17} 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルは、1つもしくは複数の O 、 S 、 NR_{21} によって中断されており；

10

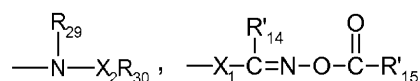
あるいは R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

ただし、 R_9 および R_{13} は水素でもフッ素でもないという条件であり；

R_{14} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 M 、

20

【化3】

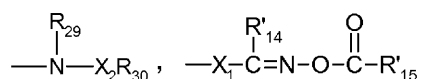


によって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によってもしくは M によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

30

Q は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリーレンまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリーレンであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 M 、

【化4】



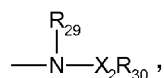
40

によって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリーレンまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリーレンの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によってもしくは M によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

50

Q₁は、直接結合、C₁～C₂₀アルキレン、C₁～C₂₀アルケニレンであり、C₁～C₂₀アルキレンまたはC₁～C₂₀アルケニレンは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆、NR₁₈R₁₉、C₁～C₂₀ヘテロアリアル、CONR₁₈R₁₉、

【化5】

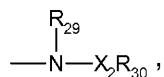


フェニルによって、またはハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいはQ₁は、C₃～C₁₀シクロアルキレンまたはC₃～C₁₀シクロアルケニレンであり、これらの両方は、任意で、O、COまたはNR₂₁によって中断されており；

あるいはQ₁は、1つもしくは複数のOによって中断されているC₂～C₂₀アルキレン、または1つもしくは複数のOによって中断されているC₂～C₂₀アルケニレンであり、この中断されているC₂～C₂₀アルキレンまたはC₂～C₂₀アルケニレンは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆、NR₁₈R₁₉、C₁～C₂₀ヘテロアリアル、CONR₁₈R₁₉、

【化6】



フェニルによって、またはハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいはQ₁は、フェニレン、ナフチレン、クマリニレンまたはC₁～C₂₀ヘテロアリーレンであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のC₁～C₁₂アルキル、フェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によって、またはO、COもしくはNR₂₁によって任意で中断されているC₃～C₁₀シクロアルキルによって置換されており；

あるいはQ₁は、フェニレンーO*またはナフチレンーO*であり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁～C₆アルキル、ハロゲン、フェニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されており；

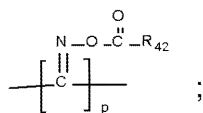
あるいはQ₁は、C₁～C₂₀アルキレンーCO*、または非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁～C₆アルキル、ハロゲン、フェニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されているフェニレンーCO*であり；

あるいはQ₁は、1つもしくは複数のOによって任意で中断されているC₁～C₂₀アルキレンーOーCO*であり、中断または非中断のC₁～C₂₀アルキレンーOーCO*は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOHによって置換されており；

あるいはQ₁は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁～C₆アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されているフェニレンーOーCO*であり；

あるいはQ₁は、

【化 7】



であり；

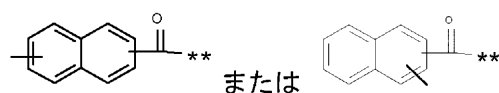
p は、整数 1 または 2 であり；

ここで、Q₁ についての定義におけるアスタリスクは、L への結合を示し；

Q₂ は、

10

【化 8】

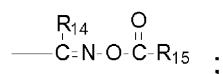


であり、式中、二重のアスタリスクは、カルバジル基への結合を示し、ナフチレノイルまたはフェニレノイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されており；

Q₃ は、フェニレン、ナフチレンまたは C₃ ~ C₁₂ ヘテロアリーレンであり、これらの

20

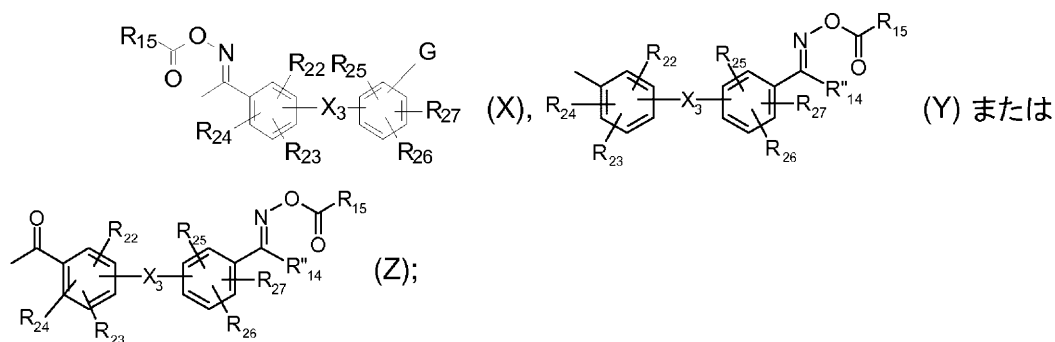
【化 9】



によって置換されており；

M は、

【化 10】



30

であり；

40

G は、NO₂ または -COR₂₈ であり；

L は、C₁ ~ C₂₀ アルキレン、C₂ ~ C₁₂ アルケニレン、O-フェニレン-O、O-ナフチレン-O、S-C₁ ~ C₂₀ アルキレン-S、S-フェニレン-S、S-ナフチレン-S、

O、S、CO、(CO)O、O(CO)、フェニレンおよびナフチレンからなる群から選択される 1 個もしくは複数の基によって中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキレンであるか、

あるいは L は、O-C₁ ~ C₂₀ アルキレン-O であるか、O、S、CO、(CO)O、O(CO)、フェニレンおよびナフチレンからなる群から選択される 1 個もしくは複数の基によって中断されている O-C₂ ~ C₂₀ アルキレン-O であるか、

50

あるいはLは、O、S、CO、(CO)O、O(CO)、フェニレンおよびナフチレンからなる群から選択される1個もしくは複数の基によって中断されている $S-C_2 \sim C_{20}$ アルキレン-Sであり、

ここで、定義されている通りの全てのL基は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲンによって置換されており；

R''_{14} は、非置換であるかあるいはフェニルによって、または1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R''_{14} は、1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニルによって、または OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいは R''_{14} は、CN、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $S(O)_m-C_1 \sim C_6$ アルキル；非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルもしくは $SO_2-C_1 \sim C_6$ アルキルによって置換されている $S(O)_m$ -フェニルであり；

あるいは R''_{14} は、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルによって置換されている SO_2O -フェニルであるか；あるいはジフェニルホスフィノイルまたはジー($C_1 \sim C_4$ アルコキシ)-ホスフィノイルであり；

あるいは R''_{14} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、CN、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、

$PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキルによって、または1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいはこれらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{15} は、水素、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、フェニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルフェニルもしくはCNによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{15} は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、CN、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R_{15} は、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、ベンジルオキシまたはフェノキシであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

kは、整数1～10であり；

mは、整数1または2であり；

R'_{14} は、 R_{14} について与えられている通りの意味の1つを有するか、または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{15} は、 R_{15} について与えられている通りの意味の1つを有し；

X_1 は、O、CO、Sまたは直接結合であり；

X_2 は、O、S、SOまたは SO_2 であり；

10

20

30

40

50

X_3 は、O、S、または NR'_{20} であり；

R_{16} は、水素、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、OH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、O ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O$ ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - ($C_2 \sim C_4$) アルケニル、O (CO) - フェニル、(CO) OH、(CO) O ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 SO_2 - ($C_1 \sim C_4$ ハロアルキル)、O ($C_1 \sim C_4$ ハロアルキル)、O ($C_1 \sim C_{20}$ アリーレン) - M によって、または1つもしくは複数のOによって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{16} は、1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたはO- $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-M によって置換されており、このO- $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-M において、アリーレンは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキルもしくはO ($C_1 \sim C_6$ アルキル) によって置換されており；

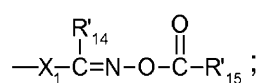
あるいは R_{16} は、 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO) - (C_1 \sim C_8$ アルキル)、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルケノイル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{16} は、非中断であるかまたは1つもしくは複数のOによって中断されている $C_1 \sim C_8$ アルキル- $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{16} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、OHもしくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシによって置換されているベンゾイルであり；

あるいは R_{16} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル)₂、ジフェニルアミノもしくは

【化11】



によって置換されており；

n は、1～20であり；

R_{17} は、水素、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、ここで、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルは、非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されており；

あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O$ ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - ($C_2 \sim C_4$) アルケニル、O (CO) - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - フェニル、 $COOR_{16}$ もしくはS- $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

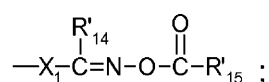
あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O$ ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - ($C_2 \sim C_4$) アルケニル、O (CO) - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - フェニルまたは $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{17} は、1つもしくは複数のO、S、COまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、この中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換

であるかまたは $S-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-M によって置換されており；
 あるいは R_{17} は、 $(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})$ 、 $C_2 \sim C_8$ アルカノイルまたは $C_3 \sim C_6$ アルケノイルであり；
 あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルスルファニルによって置換されているベンゾイルであり；
 あるいは R_{17} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、NO₂、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N($C_1 \sim C_{12}$ アルキル)₂、ジフェニルアミノ、(CO)O($C_1 \sim C_8$ アルキル)、(CO)- $C_1 \sim C_8$ アルキル、(CO)N($C_1 \sim C_8$ アルキル)₂ もしくは

10

【化 1 2】



によって置換されており；

R_{18} および R_{19} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルオキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイル、SO₂-($C_1 \sim C_4$ ハロアルキル) またはベンゾイルであり；

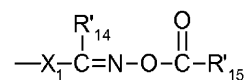
20

あるいは R_{18} および R_{19} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ベンゾイルもしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されており；

あるいは R_{18} および R_{19} は、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O、S もしくは NR₂₁ によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、5 員または 6 員の飽和または不飽和環は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、=O、OR₁₆、SR₁₇、NR₃₁R₃₂、COR₄₁、NO₂、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル、CN、フェニル、

30

【化 1 3】

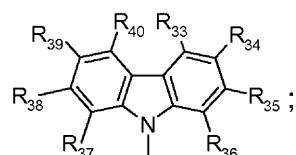


によって、または非中断であるかまたは 1 つもしくは複数の O、S、CO もしくは NR₂₁ によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており；

40

あるいは R_{18} および R_{19} は、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 1 4】



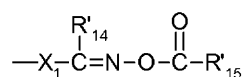
基を形成し；

50

R₂₀ は、水素、COR₄₁、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉、PO(OC_kH_{2k+1})₂もしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはR₂₀は、1つもしくは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)もしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉もしくはMによって置換されており；

あるいはR₂₀は、C₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、M、Z、
【化15】

10



によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₁～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

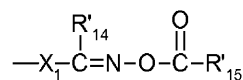
20

R'₂₀ は、水素、COR₄₁、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉またはPO(OC_kH_{2k+1})₂によって置換されているC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはR'₂₀は、1つもしくは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)もしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されており；

30

あるいはR'₂₀は、C₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、

【化16】



によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₁～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

40

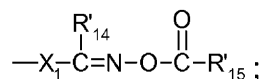
R₂₁ は、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、または1つもしくは複数のO、CO、C(O)OもしくはOC(CO)によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、

あるいはR₂₁は、COR₄₁、フェニルーC₁～C₄アルキル、あるいは非中断である

50

かまたは1つもしくは複数のOもしくはCOによって中断されているC₃～C₈シクロアルキルであり、

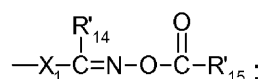
あるいはR₂₁は、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉もしくは
【化17】



10

によって置換されており；

R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆またはR₂₇は、互いに独立して、水素、CO
R₄₁、NO₂または
【化18】



であるか；あるいはR₂₂、R₂₃またはR₂₄の1つおよびR₂₅、R₂₆またはR₂₇の1つは、X₃およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

20

R₂₈は、C₆～C₂₀アリアルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリアルであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリアルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリアルの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリアル、C₆～C₂₀アリアルオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリアルオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

30

R₂₉は、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、(CO)R₁₆であるか；あるいはR₂₉は、R₁₈およびR₁₉について与えられている意味の1つを有し；

R₃₀は、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、(CO)R₁₆であるか；あるいはR₃₀は、R₁₆について与えられている意味の1つを有し；

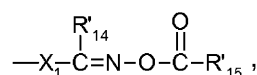
R₃₁およびR₃₂は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、C₃～C₁₀シクロアルキルまたはフェニルであり；

あるいはR₃₁およびR₃₂は、それらが結合されているN原子と一緒に、5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、これは非中断であるかまたはO、SもしくはNR₂₁によって中断されており、5員または6員の飽和または不飽和環は縮合されていないか、または5員または6員の飽和または不飽和環にベンゼン環が縮合されており；

40

R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈、R₃₉およびR₄₀は、互いに独立して、水素、

【化19】



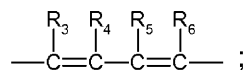
NO₂、COR₄₁、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、ハロゲン、CN、フェニル、あるいは非中断であるかまたは1つ

50

もしくは複数の O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{35} および R_{36} 、または R_{37} および R_{38} 、または R_{35} および R_{36} および R_{37} および R_{38} はいずれも、

【化 20】



であり；

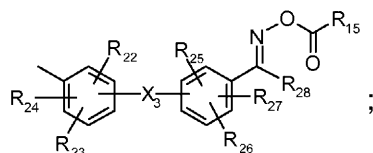
10

R_{41} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} によって、または 1 つもしくは複数の O、S もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 CONR_{18} R_{19} 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは NR_{18} R_{19} によって置換されている 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

20

あるいは R_{41} は、

【化 21】



であり；

30

あるいは R_{41} は、水素、OH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、1 つもしくは複数の O、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{41} は、非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；

R_{42} は、水素、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシであるか、あるいは非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルフェニルもしくは CN によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{42} は、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、ハロゲン、 CN 、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは NR_{18} R_{19} によって置換されており；

40

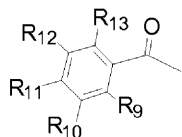
あるいは R_{42} は、ベンジルオキシまたはフェノキシであり、これらの両方は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されている。

【発明を実施するための形態】

【0007】

興味深いのは、式中、
Z が、

【化 2 2】



あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり；

Z_1 が、互いに独立して、 NO_2 、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されており；

ただし、少なくとも1つの Z_1 は NO_2 以外であるという条件であり；

Z_2 が、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_7 \sim C_{18}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されており；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 が、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 が、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

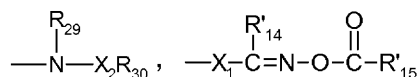
R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} が、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 CN 、 NO_2 、または1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 SR_{17} 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルは、1つもしくは複数の O 、 S 、 NR_{21} によって中断されており；

あるいは R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} が、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

ただし、 R_9 および R_{13} は水素でもフッ素でもないという条件であり；

R_{14} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 M 、

【化 2 3】

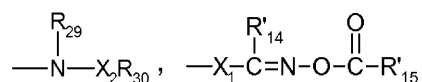


によって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 C

ONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

Qが、C₆～C₂₀アリーレンまたはC₃～C₂₀ヘテロアリーレンであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、PO(OC_kH_{2k+1})₂、SO-C₁～C₁₀アルキル、SO₂-C₁～C₁₀アルキル、M、

【化24】



10

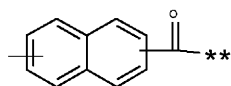
によって、または1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンによってもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリーレンまたはC₃～C₂₀ヘテロアリーレンの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

20

Q₁が、-C₁～C₂₀アルキレン-CO-*であり、式中、アスタリスクは、Lへの結合を示し；

Q₂が、

【化25】

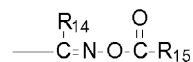


であり、式中、二重のアスタリスクは、カルバジル基への結合を示し、ナフトイルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なるR₁₀によって置換されており；

30

Q₃が、フェニレン、ナフチレンまたはC₃～C₁₂ヘテロアリーレンであり、これらの全ては、

【化26】

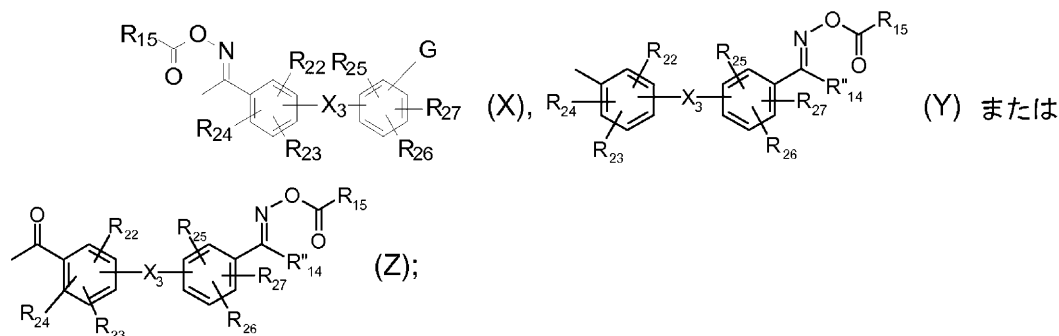


によって置換されており；

40

Mが、

【化 27】



10

であり；

Gが、 NO_2 または $-\text{COR}_{28}$ であり；

Lが、 $\text{O}-\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン- O 、1個もしくは複数の隣接していないO原子によって中断されている $\text{O}-\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン- O であるか、または $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニレンであり；

R''_{14} が、非置換であるかあるいはフェニルによって、または1つもしくは複数のハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $\text{NR}_{18} \text{R}_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

20

あるいは R''_{14} が、1つもしくは複数のO、CO、S、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、フェニレン、ナフチレンもしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18} \text{R}_{19}$ 、フェニルによって、または OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18} \text{R}_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいは R''_{14} が、 CN 、 $\text{CONR}_{18} \text{R}_{19}$ 、 NO_2 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 $\text{S}(\text{O})_m - \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；非置換であるかまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルもしくは $\text{SO}_2 - \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルによって置換されている $\text{S}(\text{O})_m$ -フェニルであり；

30

あるいは R''_{14} が、非置換であるかまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルによって置換されている SO_2O -フェニルであるか；あるいはジフェニルホスフィノイルまたはジ- ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ)-ホスフィノイルであり；

あるいは R''_{14} が、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18} \text{R}_{19}$ 、

$\text{PO}(\text{OC}_k\text{H}_{2k+1})_2$ 、 $\text{SO}-\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{SO}_2 - \text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルによって、または1つもしくは複数のO、CO、S、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいはこれらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18} \text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $\text{NR}_{18} \text{R}_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

40

R_{15} が、水素、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルフェニルもしくは CN によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{15} が、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるかま

50

たは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、ハロゲン、 CN 、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R_{15} が、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、ベンジルオキシまたはフェノキシであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

k が、整数1～10であり；

m が、整数1または2であり；

R'_{14} が、 R_{14} について与えられている通りの意味の1つを有し；

R'_{15} が、 R_{15} について与えられている通りの意味の1つを有し；

X_1 が、 O 、 CO 、 S または直接結合であり；

X_2 が、 O 、 S 、 SO または SO_2 であり；

X_3 が、 O 、 S 、または NR'_{20} であり；

R_{16} が、水素、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OH 、 SH 、 CN 、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-(C_2 \sim C_4)$ アルケニル、 $O(CO)-$ フェニル、 $(CO)OH$ 、 $(CO)O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $SO_2-(C_1 \sim C_4$ ハロアルキル)、 $O(C_1 \sim C_4$ ハロアルキル)、 $O(C_1 \sim C_{20}$ アリーレン)- M によって、または1つもしくは複数の O によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{16} が、1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；

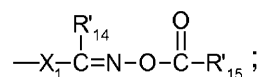
あるいは R_{16} が、 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8$ アルキル)、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルケノイル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数の O 、 S 、 CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{16} が、非中断であるかまたは1つもしくは複数の O によって中断されている $C_1 \sim C_8$ アルキル- $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{16} が、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、 OH もしくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシによって置換されているベンゾイルであり；

あるいは R_{16} が、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OH 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 CN 、 NO_2 、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $N(C_1 \sim C_{12}$ アルキル) $_2$ 、ジフェニルアミノもしくは

【化28】



によって置換されており；

n が、1～20であり；

R_{17} が、水素、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、ここで、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルは、非中断であるかまたは1つもしくは複数の O 、 S 、 CO もしくは NR_{21} によって中断されており；

あるいは R_{17} が、非置換であるかまたは1つもしくは複数の OH 、 SH 、 CN 、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-(C_2 \sim C_4)$ アルケニル、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-$ フェニルまたは $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル

であり；

あるいは R_{17} が、1つもしくは複数のO、S、COまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；

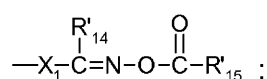
あるいは R_{17} が、 $(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8 \text{アルキル})$ 、 $C_2 \sim C_8$ アルカノイルまたは $C_3 \sim C_6$ アルケノイルであり；

あるいは R_{17} が、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルスルファニルによって置換されているベンゾイルであり；

あるいは R_{17} が、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $N(C_1 \sim C_{12} \text{アルキル})_2$ 、ジフェニルアミノ、 $(CO)O(C_1 \sim C_8 \text{アルキル})$ 、 $(CO)-(C_1 \sim C_8 \text{アルキル})$ 、 $(CO)N(C_1 \sim C_8 \text{アルキル})_2$ もしくは

10

【化29】



20

によって置換されており；

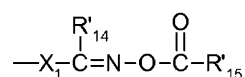
R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルオキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイル、 $SO_2-(C_1 \sim C_4 \text{ハロアルキル})$ またはベンゾイルであり；

あるいは R_{18} および R_{19} が、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ベンゾイルもしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されており；

30

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されているN原子と一緒に、非中断であるかまたはO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、5員または6員の飽和または不飽和環は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $=O$ 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{31}R_{32}$ 、 COR_{41} 、 NO_2 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル、CN、フェニル、

【化30】

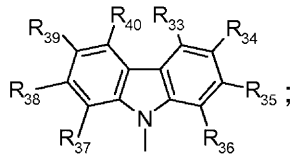


40

によって、または非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており；

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化 3 1】

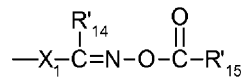


基を形成し；

R_{20} が、水素、 $CO R_{41}$ 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ もしくはMによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R_{20} が、1つもしくは複数のO、CO、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ もしくはMによって置換されており；

あるいは R_{20} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、CN、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、M、Z、

【化 3 2】



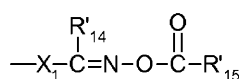
によって、または1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R'_{20} が、水素、 $CO R_{41}$ 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ または $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R'_{20} が、1つもしくは複数のO、CO、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R'_{20} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、CN、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、

【化 3 3】



によって、または1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン

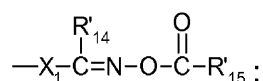
、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{21} が、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ もしくは $\text{OC}(\text{CO})$ によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{21} が、 COR_{41} 、フェニル- $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数の O もしくは CO によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキルであり、

あるいは R_{21} が、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ もしくは

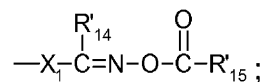
【化34】



によって置換されており；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} が、互いに独立して、水素、 CO
 R_{41} 、 NO_2 または

【化35】



であるか；あるいは R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の1つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の1つが、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{28} が、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって、または1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリーの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{29} が、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $(\text{CO})\text{R}_{16}$ であるか；あるいは R_{29} が、 R_{18} および R_{19} について与えられている意味の1つを有し；

R_{30} が、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $(\text{CO})\text{R}_{16}$ であるか；あるいは R_{30} が、 R_{16} について与えられている意味の1つを有し；

R_{31} および R_{32} が、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルまたはフェニルであり；

あるいは R_{31} および R_{32} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、これは非中断であるかまたは O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されており、5員または6員の飽和または不飽和環は縮合されていないか、または5員または6員の飽和または不飽和環にベンゼン環が縮合されており；

R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} が、互いに独立

10

20

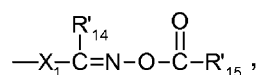
30

40

50

して、水素、

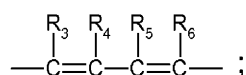
【化 3 6】



NO₂、COR₄₁、C₁～C₂₀ アルキル、C₁～C₄ ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、ハロゲン、CN、フェニル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくはNR₂₁によって中断されているC₃～C₂₀ シクロアルキルであり；

あるいはR₃₅およびR₃₆またはR₃₇およびR₃₈または両方、R₃₅およびR₃₆ならびにR₃₇およびR₃₈が、

【化 3 7】

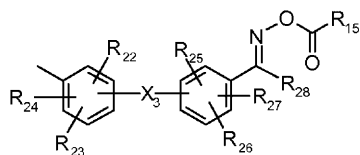


であり；

R₄₁が、C₆～C₂₀ アリールまたはC₃～C₂₀ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀ アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀ アリールまたはC₃～C₂₀ ヘテロアリーの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈ シクロアルキル、C₃～C₂₀ ヘテロアリール、C₆～C₂₀ アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀ アルキルによって置換されており；

あるいはR₄₁が、

【化 3 8】



であり；

あるいはR₄₁が、水素、OH、C₁～C₂₀ アルキル、C₁～C₄ ハロアルキル、1つもしくは複数のO、COもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀ アルキルであるか、あるいはR₄₁が、非中断であるかまたはO、S、COもしくはNR₂₁によって中断されているC₃～C₂₀ シクロアルキルである、式 I、II、III、IVまたはVの化合物である。

【0008】

式 I の化合物は、それらがベンゾイル基の両方のオルト位に置換基を含むこと、およびオキシム基での置換基R₁₄がアリールまたはヘテロアリール部分のいずれかであることを特徴とする。

【0009】

C₁～C₂₀ アルキルは、線状または分岐であり、例えば、C₁～C₁₈、C₁～C₁₄、C₁～C₁₂、C₁～C₈、C₁～C₆、C₁～C₄ アルキルまたはC₄～C₁₂もしくはC₄～C₈ アルキルである。例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、

10

20

30

40

50

n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシルおよびイコシルである。C₁~C₆アルキルおよびC₁~C₁₂アルキルは、C原子の最大対応数までのC₁~C₂₀アルキルについて上記に与えられているのと同じ意味を有する。

【0010】

C₁~C₄ハロアルキルは、下記に定義されている通りのハロゲンによって置換されている上記で定義されている通りのC₁~C₄アルキルである。アルキル基は、例えば、ハロゲンによって最大全てのH原子の交換まで、1回、2回もしくは3回ハロゲン化されるか、またはモノもしくはポリハロゲン化される。それは例えばC_nH_xHal_yであり、ここで、x+y=2n+1であり、Halはハロゲン、好ましくはFである。具体例は、クロロメチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチルまたは2-ブロモプロピル、殊にトリフルオロメチルまたはトリクロロメチルである。

C₂~C₄ヒドロキシアルキルは、1個または複数の、特に1個または2個のOH基によって置換されているC₂~C₄アルキルを意味する。アルキル基は線状または分岐である。例は、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2, 3-ジヒドロキシプロピル、または2, 4-ジヒドロキシブチルである。

【0011】

C₂~C₁₀アルコキシアルキルは、1個のO原子によって中断されている線状または分岐のC₂~C₁₀アルキルである。C₂~C₁₀アルキルは、C原子の最大対応数までのC₁~C₂₀アルキルについて上記に与えられているのと同じ意味を有する。例は、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、プロポキシプロピルである。

【0012】

1つまたは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンまたはNR₂₁によって中断されているC₂~C₂₀アルキルは、例えば、1~9回、1~5回、1~3回または1回もしくは2回、O、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンまたはNR₂₁によって中断されている。定義されている中断する基の1個超が存在するならば、それらは同じ種類であるかまたは異なる。2個のO原子は、少なくとも1個のメチレン基、好ましくは少なくとも2個のメチレン基、すなわちエチレンによって分離されている。該アルキル基は線状または分岐である。例えば、以下の構造単位、-CH₂-CH₂-O-CH₂CH₃、y=1~9である-[CH₂CH₂O]_y-CH₃、-(CH₂-CH₂O)₇-CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-S-CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-NR₂₁-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-COO-CH₂CH₃または-CH₂-CH(CH₃)-OCO-CH₂-CH₂CH₃、-CH₂-CH₂-O(CO)-CH₂CH₃、-CH₂-CH₂-(CO)O-CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-O(CO)-CH₂-CH₂CH₃、

【化39】



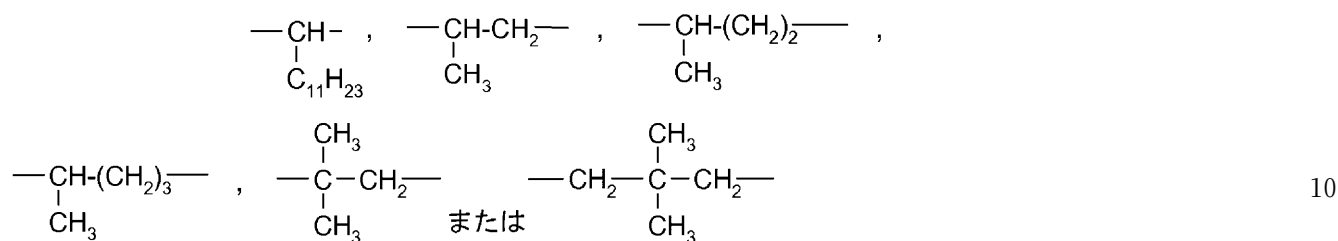
などを生じさせる。

【0013】

C₁~C₂₀アルキレンは、線状または分岐アルキレン、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、1-メチルエチレン、1, 1-ジメチルエチレン、ブチレン、1-メチルブ

ロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレンまたはオクタデシレンである。特に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、例えばエチレン、デシレン、

【化40】



10

【0014】

Oによって1回または複数回中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキレンは、例えば、1～9回、例えば1～7回、または1回もしくは2回、Oによって中断されている。これは、例えば $\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{---}$ 、 $\text{---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y\text{---CH}_2\text{---}$ 、（ここで、 $y=1 \sim 9$ である）、 $\text{---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---O---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---}$ または $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ などの構造単位を生成する。中断する原子は非連続的である。

20

【0015】

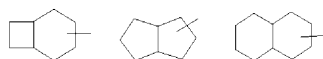
$C_2 \sim C_{12}$ アルケニレンは、モノまたはポリ不飽和であり、例えば、エテニレン、1-プロペニレン、1-ブテニレン、3-ブテニレン、2-ブテニレン、1,3-ペンタジエニレン、5-ヘキセニレンまたは7-オクテニレンである。

【0016】

本出願の文脈における $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルおよび $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルは、1個の環を少なくとも含むアルキルと理解されるべきである。それは、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、殊にシクロペンチルおよびシクロヘキシルである。本発明の文脈における $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルは、その上、二環式環、言い換えると架橋環、例えば

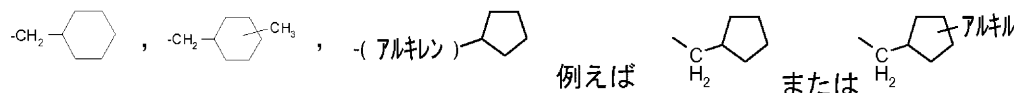
30

【化41】



および対応する環などを包含すると意味される。さらなる例は、

【化42】



40

のような構造、ならびに架橋環系または縮合環系、

【化43】



なども、該用語によって包含されると意味される。

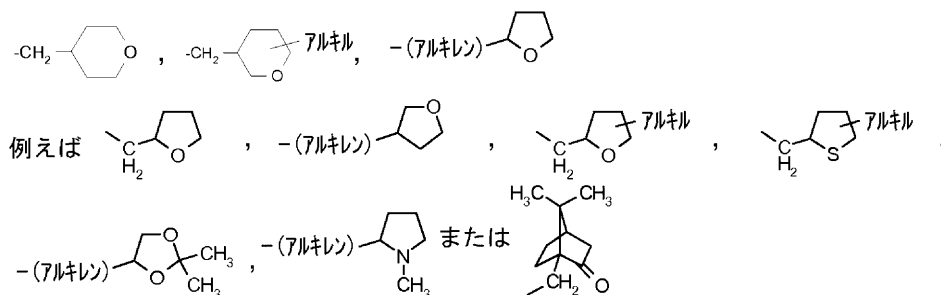
【0017】

O、S、COまたは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルは、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルについて上記に与えられている意味を有し、ここで、アルキ

50

ルの少なくとも 1 個の CH_2 基は、O、S、CO または NR_{2-1} のいずれかによって交換されている。例は、

【化 4 4】



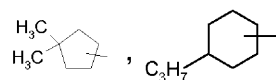
10

などのような構造である。

【0018】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル- $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルは、最大 8 個までの炭素原子を有する 1 個または複数のアルキル基によって置換されている上記で定義されている通りの $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルである。例は、

【化 4 5】



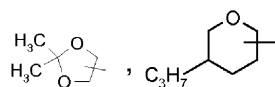
20

などである。さらに、1 つまたは複数の O によって中断されている対応する中断 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル- $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルは、中断する原子が $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルもしくは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルのいずれかまたは両方を中断すると考えられる上記で定義されている通りの $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル- $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルを指す。

【0019】

例は、

【化 4 6】



30

などである。

【0020】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシは線状または分岐であり、1 個の O 原子によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、すなわち $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル-O-である。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルは、C 原子の最大対応数までの $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルについて上記に与えられているのと同じ意味を有する。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシは、例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ または $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルコキシである。例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシである。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシは、C 原子の最大対応数までの上に記載されているのと同じ意味を有する。

40

【0021】

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルスルファニルは線状または分岐であり、1 個の S 原子によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、すなわち $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル-S-である。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルは、C 原子の最大対応数までの $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルについて上記に与えられているのと同じ意味を有する。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルスルファニルは線状または分岐であり、例えば、メチルスルファニル、エチルスルファニル、プロピルスルファニル、イ

50

ソプロピルスルファニル、*n*-ブチルスルファニル、*sec*-ブチルスルファニル、イソブチルスルファニル、*tert*-ブチルスルファニルである。

【0022】

フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキルは、例えばベンジル、フェニルエチル、 α -メチルベンジル、 α , α -ジメチルベンジル、殊にベンジルである。

【0023】

1つまたは複数のO、S、COまたは NR_{2-1} によって中断されているフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルは、アルキル部分が1つまたは2つのO、S、COまたは NR_{2-1} によって中断されている上記で定義されている通りのフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルである。定義されている中断する基の1個超が存在するならば、それらは同じ種類であるかまたは異なる。2個のO原子は、メチレン基によって分離されている。該アルキル基は線状または分岐である。

10

【0024】

フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルコキシルまたはフェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキルオキシは、例えばベンジルオキシ、フェニルエチルオキシ、 α -メチルベンジルオキシまたは α , α -ジメチルベンジルオキシ、殊にベンジルオキシである。

【0025】

$C_2 \sim C_{1-2}$ アルケニル基または $C_2 \sim C_5$ アルケニル基は線状または分岐であり、モノまたはポリ不飽和であり、例えば $C_2 \sim C_{10-}$ 、 $C_2 \sim C_8-$ 、 $C_2 \sim C_5-$ のアルケニル、例えばビニル、アリル、メタリル、1, 1-ジメチルアリル、1-ブテニル、3-ブテニル、2-ブテニル、1, 3-ペンタジエニル、5-ヘキセニル、7-オクテニルまたはドデセニル、殊にアリルである。 $C_2 \sim C_5$ アルケニル基は、C原子の最大対応数までの $C_2 \sim C_{1-2}$ アルケニル基について上記に与えられているのと同じ意味を有する。

20

【0026】

1つまたは複数のO、S、COまたは $NR_{2-1}S$ によって中断されている $C_2 \sim C_{1-2}$ アルケニルは、例えば、1~9回、1~5回、1~3回または1回もしくは2回、O、S、COまたは NR_{2-1} によって中断されている。中断する基の1個超が存在するならば、それらは同じ種類であるかまたは異なる。2個のO原子は、少なくとも1個のメチレン基、好ましくは少なくとも2個のメチレン基、すなわちエチレンによって分離されている。アルケニル基は線状または分岐であり、上記の通りに定義される。例えば以下の構造単位、 $-CH=CH-O-CH_2CH_3$ 、 $-CH=CH-O-CH=CH_2$ などが形成され得る。

30

【0027】

$C_3 \sim C_6$ アルケンオキシは、モノまたはポリ不飽和の線状または分岐であり、C原子の最大対応数までの付着されたオキシ基を有する上記のアルケニルについて与えられた意味の1つを有する。例は、アリルオキシ、メタリルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテンオキシ、1, 3-ペンタジエニルオキシ、5-ヘキセニルオキシである。

【0028】

$C_1 \sim C_8$ アルカノイル= $C_1 \sim C_8$ アルキルカルボニルは線状または分岐であり、例えば、 $C_1 \sim C_6$ もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルカノイルまたは $C_4 \sim C_8$ アルカノイルである。例は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイルまたはオクタノイル、好ましくはアセチルである。

40

【0029】

$C_1 \sim C_8$ アルカノイルオキシは、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルが上記の通りに定義されている $C_1 \sim C_8$ アルカノイル- $O-$ である。

【0030】

$C_3 \sim C_6$ アルケノイルは、モノまたはポリ不飽和の線状または分岐であり、例えばプロペノイル、2-メチルプロペノイル、ブテノイル、ペンテノイル、1, 3-ペンタジエノイル、5-ヘキセノイルである。

50

【0031】

C₆～C₂₀ アリールオキシカルボニルは、例えば、フェニルオキシカルボニル [=フェニル-O-(CO)-]、ナフチルオキシカルボニル、アントリルオキシカルボニルなどである。

【0032】

C₅～C₂₀ ヘテロアリールオキシカルボニルは、C₅～C₂₀ ヘテロアリール-O-CO-である。

【0033】

C₁～C₂₀ アルキルフェニルは、1個または複数のアルキル基によって置換されているフェニルを指し、ここで、C原子の和は最大20までである。

10

【0034】

C₆～C₂₀ アリールは、例えばフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレンなど、特にフェニルまたはナフチル、好ましくはフェニルである。C₇～C₂₀ アロイルは、アロイルがC原子の最大対応数までの上記で定義されている通りであるC₆～C₁₉ アロイル-CO-であるという意味される。

【0035】

C₆～C₂₀ アリーレンは、例えばフェニレン、ビフェニレン、o-、m-およびp-テルフェニレン、トリフェニルフェニレン、ナフチレン、ビナフチレン、アントラセニレン、フェナントリレンまたはピレニレン、特にフェニレンまたはナフチレン、殊にフェニレンである。

20

【0036】

ナフチルは、1-ナフチルまたは2-ナフチルである。

【0037】

本発明の文脈において、C₃～C₂₀ ヘテロアリールは、1個の環または多環系、例えば縮合環系のいずれかを含むと意味される。例は、チエニル、ベンゾ [b] チエニル、ナフト [2, 3-b] チエニル、チアントレニル、フリル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサンテニル、チオキサンチル、フェノキサチイニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、β-カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル、フェノキサジニル、7-フェナントリル、アントラキノン-2-イル (=9, 10-ジオキソ-9, 10-ジヒドロアントラセン-2-イル)、3-ベンゾ [b] チエニル、5-ベンゾ [b] チエニル、2-ベンゾ [b] チエニル、4-ジベンゾフリル、4, 7-ジベンゾフリル、4-メチル-7-ジベンゾフリル、2-キサンテニル、8-メチル-2-キサンテニル、3-キサンテニル、2-フェノキサチイニル、2, 7-フェノキサチイニル、2-ピロリル、3-ピロリル、5-メチル-3-ピロリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、5-イミダゾリル、2-メチル-4-イミダゾリル、2-エチル-4-イミダゾリル、2-エチル-5-イミダゾリル、1H-テトラゾール-5-イル、3-ピラゾリル、1-メチル-3-ピラゾリル、1-プロピル-4-ピラゾリル、2-ピラジニル、5, 6-ジメチル-2-ピラジニル、2-インドリジニル、2-メチル-3-イソインドリル、2-メチル-1-イソインドリル、1-メチル-2-インドリル、1-メチル-3-インドリル、1, 5-ジメチル-2-インドリル、1-メチル-3-インダゾリル、2, 7-ジメチル-8-プリニル、2-メトキシ-7-メチル-8-プリニル、2-キノリジニル、3-イソキノリル、6-イソキノリル、7-イソキノリル、3-メトキシ-6-イソキノリル、2-キノリル、6-キノリル、7-キノリル、2-メトキシ-3-キノリル、2-メトキシ-6-キノリル、6-フタラジニル、7-フタラジニル、1-メトキシ-6-フタラジニル、1, 4-ジメトキシ-6-フタラジニル、1, 8-ナフチリジン-2-イル、2-キノキサリニル、6-キノキサリニル、2, 3-ジ

30

40

50

メチル-6-キノキサリニル、2,3-ジメトキシ-6-キノキサリニル、2-キナゾリニル、7-キナゾリニル、2-ジメチルアミノ-6-キナゾリニル、3-シンノリニル、6-シンノリニル、7-シンノリニル、3-メトキシ-7-シンノリニル、2-プテリジニル、6-プテリジニル、7-プテリジニル、6,7-ジメトキシ-2-プテリジニル、2-カルバゾリル、3-カルバゾリル、9-メチル-2-カルバゾリル、9-メチル-3-カルバゾリル、 β -カルボリン-3-イル、1-メチル- β -カルボリン-3-イル、1-メチル- β -カルボリン-6-イル、3-フェナントリジニル、2-アクリジニル、3-アクリジニル、2-ペリミジニル、1-メチル-5-ペリミジニル、5-フェナントロリニル、6-フェナントロリニル、1-フェナジニル、2-フェナジニル、3-イソチアゾリル、4-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、2-フェノチアジニル、3-フェノチアジニル、10-メチル-3-フェノチアジニル、3-イソオキサゾリル、4-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、4-メチル-3-フラザニル、2-フェノキサジニル、10-メチル-2-フェノキサジニル、などである。

10

【0038】

C₃~C₂₀ヘテロアリールは特に、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、カルバゾリル、チアントレニル、チオキサニル、1-メチル-2-インドリルまたは1-メチル-3-インドリル；殊にチエニルである。

【0039】

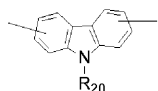
C₄~C₂₀ヘテロアロイルは、ヘテロアリールがC原子の最大対応数までの上記で定義されている通りのC₃~C₁₉ヘテロアリール-CO-であると意味される。

20

【0040】

C₃~C₂₀ヘテロアリーレンは、例えばフラニレン、チオフェニレン、ピリジニレン、キノリニレン、イソキノリニレンまたは

【化47】



特にチオフェニレンである。

30

【0041】

置換アリール基のフェニル、ナフチル、C₆~C₂₀アリール、C₅~C₂₀ヘテロアリール、C₆~C₂₀アリーレンまたはC₃~C₂₀ヘテロアリーレンなどは、それぞれ1回から7回、1回から6回または1回から4回、特に1回、2回または3回置換されている。定義されているアリール基またはヘテロアリール基は、遊離「CH」より多くの置換基を有することはできない、または「NH」位置は、定義されている環にあることは明らかである。

【0042】

フェニル環上の置換基は、好ましくは、4位にあるか、またはフェニル環上の3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4-もしくは2,4,6-立体配置にある。

【0043】

1回以上中断されている中断基は、例えば、1~19回、1~15回、1~12回、1~9回、1~7回、1~5回、1~4回、1~3回または1回もしくは2回中断されている（中断する原子の数は、中断されるべきC原子の数に依存することは明らかである）。

40

【0044】

置換されている基は、1回以上置換されており、例えば、1~7個、1~5個、1~4個、1~3個または1個もしくは2個の同一または異なる置換基を有する。

【0045】

1個または複数の定義されている置換基によって置換されている基は、与えられている通りの同一または異なる定義の1個の置換基または複数の置換基のいずれかを有すると意味される。

50

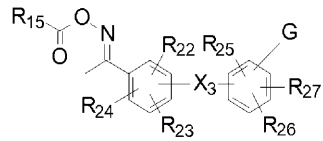
【0046】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素、殊にフッ素、塩素および臭素、好ましくはフッ素および塩素である。

【0047】

Mが(X)基

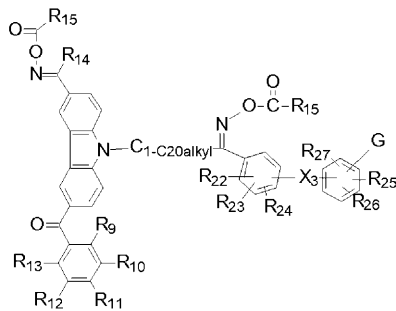
【化48】



10

であるならば、例えば、以下のような構造

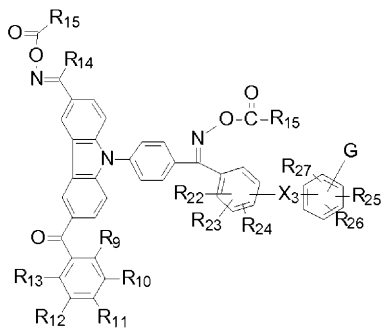
【化49】



20

(R₂₀ = Mによって置換されているC₁ ~ C₂₀アルキル)、

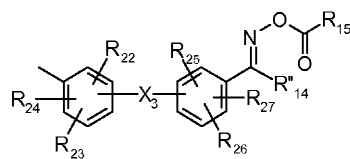
【化50】



30

(R₂₀ = Mによって置換されているC₆ ~ C₂₀アリール) などが形成される。Mが基(Y)

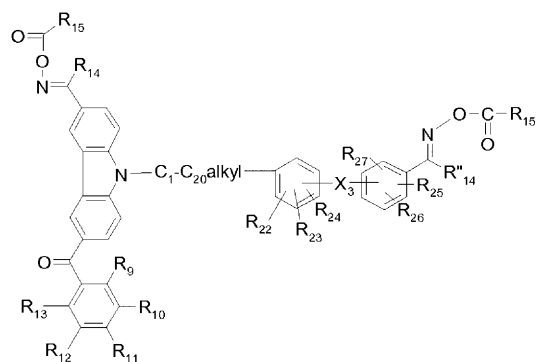
【化51】



40

であるならば、例えば、

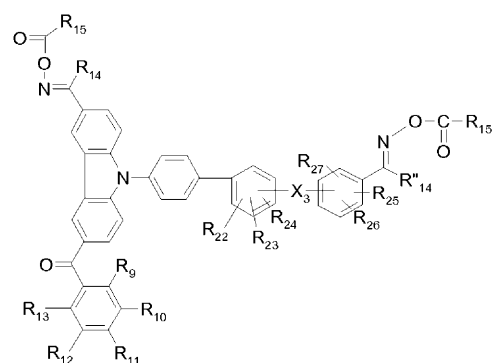
【化 5 2】



10

($R_{20} = M$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル) または

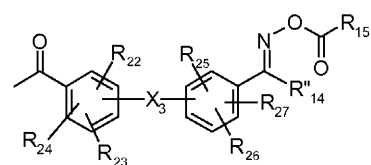
【化 5 3】



20

($R_{20} = M$ によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリール) などのような構造が形成される。 M が (Z) 基

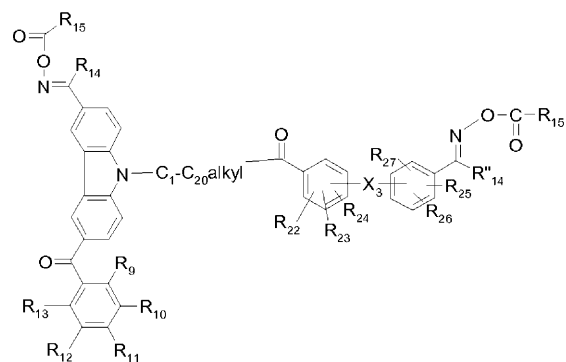
【化 5 4】



30

であるならば、例えば

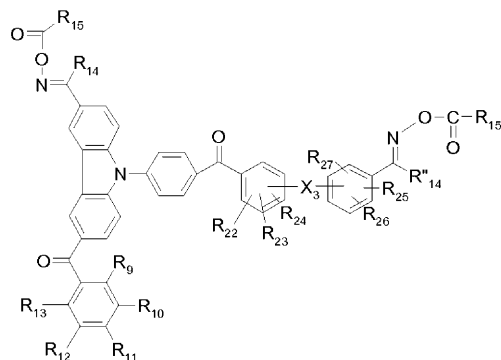
【化 5 5】



40

($R_{20} = M$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル)、または

【化 5 6】



10

($R_{20} = M$ によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリール) のような構造が形成される。

【0048】

R_{18} および R_{19} は、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O、S もしくは NR_{21} によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、飽和または不飽和環、例えばアジリジン、ピロール、チアゾール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1, 3-ジアジン、1, 2-ジアジン、ピペリジンまたはモルホリンが形成される。好ましくは、 R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、O、S または NR_{21} によって任意で中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成するならば、中断されていないかまたは O もしくは NR_{21} によって、特に O によって中断されている 5 員または 6 員の飽和環が形成される。

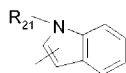
20

【0049】

R_{31} および R_{32} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O、S もしくは NR_{21} によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、この 5 員または 6 員の飽和または不飽和環は縮合されていないか、あるいはこの 5 員または 6 員の飽和または不飽和環にベンゼン環が縮合され、飽和または不飽和環、例えばアジリジン、ピロール、チアゾール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1, 3-ジアジン、1, 2-ジアジン、ピペリジンもしくはモルホリン、または対応する縮環された環、例えば

30

【化 5 7】



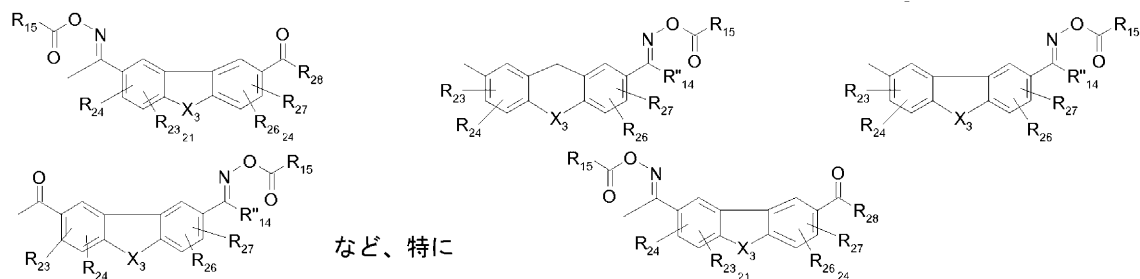
などが形成される。

【0050】

R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の 1 つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の 1 つが、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、非置換であるかまたは置換されているヘテロ芳香族環系を形成するならば、例えば、以下のような構造

40

【化 5 8】



10

が形成される。

【0051】

R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の1つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の1つが、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、非置換であるかまたは置換されているヘテロ芳香族環系を形成するならば、好ましくは、カルバゾリル構造が形成される。

【0052】

本文脈における「および／または」または「または／および」という用語は、定義されている選択肢（置換基）の1つが存在し得るだけでなく、定義されている選択肢（置換基）のいくつかと一緒に、すなわち異なる選択肢（置換基）の混合物が存在し得ることも表現していると意味される。

20

【0053】

「少なくとも」という用語は、1つまたは1つ超、例えば1つまたは2つまたは3つ、好ましくは1つまたは2つを定義していると意味される。

【0054】

「任意で置換されている」という用語は、それが指す基が非置換であるかまたは置換されているかのいずれかであることを意味する。

【0055】

この明細書および後続する請求項の全体にわたって、別段に文脈が必要としない限り、「含む (comprise)」という単語または「含む (comprises)」もしくは「含む (comprising)」などの変動は、明記されている整数もしくはステップ、または整数もしくはステップの群の包含を示唆しているが、任意の他の整数もしくはステップ、または整数もしくはステップの群の排除を示唆していないと理解される。本出願の文脈における「(メタ) アクリレート」という用語は、アクリレート、ならびに対応するメタアクリレートを指すと意味される。

30

【0056】

この発明の文脈において本発明による化合物について上記に示されている優先度は、請求項の全ての範疇、つまり組成物、使用、方法および製造方法の請求項を同様に指すと意図される。

【0057】

この発明は、本明細書において開示されている特別な化合物、立体配置、方法ステップ、基板および材料に限定されないが、このような化合物、立体配置、方法ステップ、基板および材料が幾分変動し得るからであると理解されるべきである。本明細書において用いられる用語法は、特別な実施形態を記載するだけの目的で使用され、限定していると意図されないが、というのは、本発明の範囲が添付の請求項およびそれらの同等物によってのみ限定されるからであることも理解されるべきである。

40

【0058】

この明細書および添付の請求項において使用される場合、「1つの (a、an、および the)」という単数形には、別段に文脈が明確に指示していない限り、複数の参照対象が含まれることが留意されなければならない。

【0059】

50

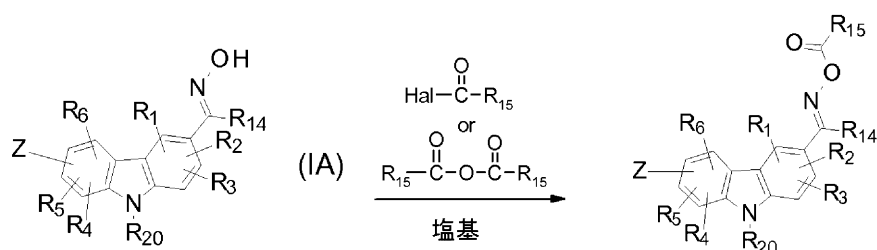
他に何も定義されていないならば、本明細書において使用される任意の用語および化学的用語は、この発明が関係する当業者によって一般的に理解される意味を有すると意図される。

【0060】

式 I のオキシムエステルは、例えば、文献に記載されている方法によって、例えばトールブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）もしくはジメチルホルムアミドなどの不活性溶媒中、塩基、例えばトリエチルアミンもしくはピリジンの存在下で、またはピリジンなどの塩基性溶媒中での、例えばハロゲン化アシル、特に塩化物または無水物と、対応するオキシムとの反応によって製造される。

【0061】

【化59】



【0062】

Z、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₂₀、R₁₄ および R₁₅ は上記で定義されている通りであり、Hal はハロゲン原子、特に Cl を意味する。

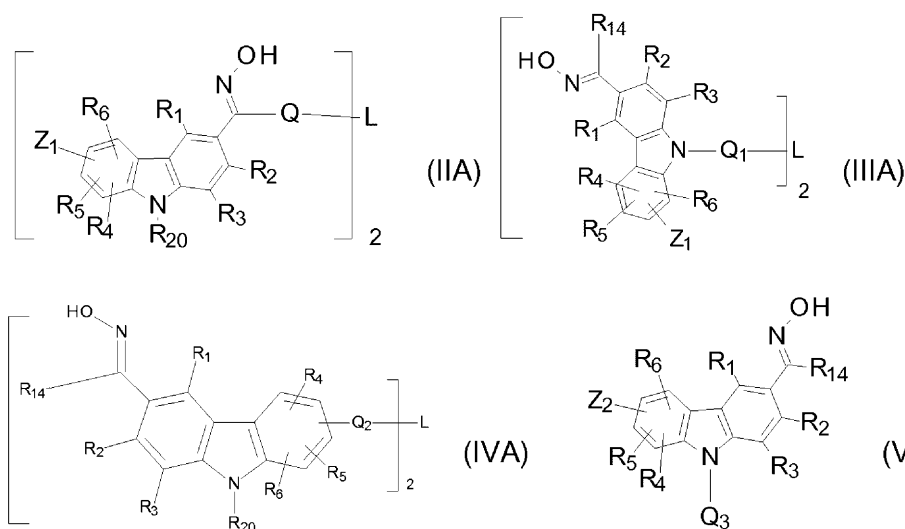
【0063】

R₁₅ は、好ましくはメチルである。

【0064】

式 II、III、IV および V の化合物は、適切な遊離オキシム化合物 IIA、III A、IV A および V a

【化60】



から対応して製造される。

【0065】

こうした反応は当業者によく知られており、一般に、-15℃から+50℃、好ましくは0℃から25℃の温度で実施される。

【0066】

本発明の対象は、そのため、塩基または塩基の混合物の存在下で、上記で定義されてい

10

20

30

40

50

る通りの式 I A の対応するオキシム化合物と、式 (2) のハロゲン化アシルまたは式 (3) の無水物

【化 6 1】



(式中、Hal はハロゲン、特に Cl であり、R₁₅ は上記で定義されている通りである)

とを反応させることによる、上記で定義されている通りの式 I、II、III、IV または V の化合物の製造のための方法でもある。

10

【0067】

出発材料として必要とされるオキシムは、標準的な化学教科書に（例えば、J. March、Advanced Organic Chemistry、第4版、Wiley Interscience、1992に）、または専門研究書、例えば、S. R. Sandler & W. Karo、Organic functional group preparations、3巻、Academic Press に記載されている様々な方法によって得ることができる。

【0068】

最も好都合な方法の1つは、例えば、ジメチルアセトアミド (DMA)、水性 DMA、エタノールまたは水性エタノールのような極性溶媒中における、アルデヒドまたはケトンとヒドロキシルアミンまたはその塩との反応である。その場合において、酢酸ナトリウムまたはピリジンなどの塩基が、反応混合物の pH を制御するために添加される。反応の速度が pH 依存性であることはよく知られており、塩基は反応の開始時に、または反応中連続的に添加することができる。ピリジンなどの塩基性溶媒も、塩基および／または溶媒もしくは共溶媒として使用することができる。反応温度は、一般に室温から混合物の還流温度、通常約 20℃～120℃である。

20

【0069】

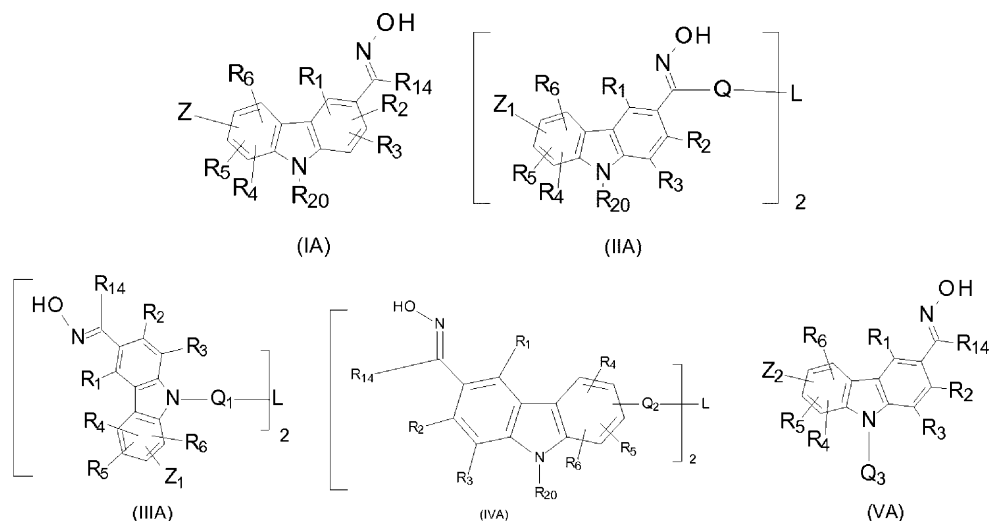
対応するケトン中間体は、文献に、例えば標準的な化学教科書に（例えば、J. March、Advanced Organic Chemistry、第4版、Wiley Interscience、1992に）記載されている方法によって例えば製造される。加えて、連続的な Friedel-Crafts 反応が、該中間体の合成に有効である。こうした反応は当業者によく知られている。

30

【0070】

本発明の別の実施形態は、IA、IIA、IIIA、IVA または VA

【化 6 2】



10

(式中、Z、Z₁、Z₂、Q、Q₁、Q₂、Q₃、L、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₂₀およびR₁₄は、上記で定義されている通りである)の遊離オキシム化合物である。

20

【0071】

式(I A)の化合物について定義されている基についての優先度は、記載の残りの文脈において与えられている通りの式(I)の化合物について与えられている通りのものに対応するが、定義されているオキシムエステル基が、対応する遊離オキシム基によって交換されることを除く。

【0072】

あらゆるオキシムエステル基は、2つの立体配置(Z)または(E)で存在することができる。従来の方法によって異性体を分離することは可能であるが、異性体の混合物をそのまま光開始種として使用することも可能である。そのため、本発明は、式Iの化合物の立体配置異性体の混合物にも関する。

【0073】

X₁は、例えばO、Sもしくは直接結合であるか；または例えばO、COもしくは直接結合であるか；または例えばOもしくは直接結合であるか；または例えばSもしくは直接結合であるか；または例えばSもしくはCOであるか；または例えばSおよび直接結合であり；好ましくは、X₁は直接結合である。

30

【0074】

X₂は、例えばO、SまたはSOであるか；または例えばOもしくはS、好ましくはOである。

【0075】

X₃は、例えばOもしくはNR'₂₀であるか；または例えばSもしくはNR'₂₀であり；X₃は、好ましくはNR'₂₀である。

40

【0076】

R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、例えば互いに独立して、水素、ハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂~C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂~C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆、SR₁₇、CONR₁₈R₁₉によって置換されており；あるいはR₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉、フェニル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₃~C₂₀ヘテロアリールもしくはMによって置換されているC₁~C₂₀アルキルであるが；ただし、R₉およびR₁

50

₃ は水素でもフッ素でもないという条件である。

【0077】

あるいはR₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、例えば互いに独立して、水素、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、または1つもしくは複数のOもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆もしくはCONR₁₈R₁₉によって置換されており；あるいはR₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキルもしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであるが；ただし、R₉およびR₁₃は水素でもフッ素でもないという条件である。

10

【0078】

あるいはR₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、例えば互いに独立して、水素、フェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、C₁～C₂₀アルキル、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₁～C₂₀アルキルであるが、ただし、R₉およびR₁₃は水素でもフッ素でもないという条件である。

【0079】

あるいはR₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、例えば互いに独立して、水素、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉またはC₁～C₂₀アルキルであるが、ただし、R₉およびR₁₃は水素でないという条件である。

20

【0080】

あるいはR₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、例えば互いに独立して、水素、OR₁₆、NR₁₈R₁₉またはC₁～C₂₀アルキルであるが、ただし、R₉およびR₁₃は水素でもフッ素でもないという条件である。

【0081】

R₁₀およびR₁₂は、例えば特に水素であり、R₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、水素、ハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆、SR₁₇、CONR₁₈R₁₉によって置換されており；あるいはR₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリールもしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであるが；ただし、R₉およびR₁₃は水素でもフッ素でもないという条件である。

30

【0082】

あるいはR₁₀およびR₁₂は、例えば特に水素であり、R₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、水素、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、または1つもしくは複数のOもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆もしくはCONR₁₈R₁₉によって置換されており；あるいはR₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキルもしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであるが；ただし、R₉およびR₁₃は水素でないという条件である。

40

【0083】

あるいはR₁₀およびR₁₂は、例えば特に水素であり、R₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、または1つもしくは複数のO

50

、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆、SR₁₇、CONR₁₈R₁₉によって置換されているか；あるいはR₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリールもしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルである。

【0084】

あるいはR₁₀およびR₁₂は、例えば特に水素であり、R₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、水素、フェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、C₁～C₂₀アルキル、または1つもしくは複数のO、SまたはNR₂₁によって中断されているC₁～C₂₀アルキルであるが、ただし、R₉およびR₁₃は水素でもフッ素でもないという条件である。

【0085】

特に、R₁₀およびR₁₂は水素であり、R₉、R₁₁およびR₁₃は、互いに独立して、水素またはC₁～C₂₀アルキルであるが、ただし、R₉およびR₁₃は水素でないという条件である。

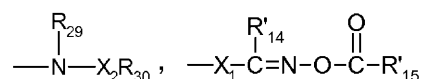
【0086】

好ましくは、R₁₀およびR₁₂は水素であり、R₉、R₁₁およびR₁₃はC₁～C₂₀アルキルである。

【0087】

R₁₄は、例えば、C₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールであり、これらの各々は非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、PO(OC_kH_{2k+1})₂、SO-C₁～C₁₀アルキル、SO₂-C₁～C₁₀アルキル、M、

【化63】

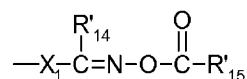


によって、または1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンによってもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているC₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールであるか、あるいはC₆～C₂₀アリールもしくはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されている。

【0088】

あるいはR₁₄は、例えば、C₆～C₂₀アリール、特にフェニルもしくはナフチル、またはC₃～C₂₀ヘテロアリールであり、C₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、M、

【化64】



によって、または1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレ

ン、ナフチレンによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによってもしくは NR_{21} によって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} 、 R_{19} によってもしくは M によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている。

【0089】

あるいは R_{14} は、例えば $C_6 \sim C_{20}$ アリール、特にフェニルまたはナフチルであり、これらの各々は非置換であるかまたは1つもしくは複数の OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} 、 R_{19} によって置換されているか、あるいはこれらの各々は1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている。

10

【0090】

あるいは R_{14} は、例えば $C_6 \sim C_{20}$ アリール、特にフェニルまたはナフチル、好ましくはフェニルであり、これらの各々は非置換であるかまたは SR_{17} もしくは OR_{16} によって、特に OR_{16} によって置換されている。

【0091】

R_{15} は、例えば水素、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル、ナフチル、または $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールである。

【0092】

あるいは R_{15} は、例えば水素、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたはフェニルである。

20

【0093】

あるいは R_{15} は、例えば $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、特に $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである。

【0094】

R'_{14} は、 R_{14} について与えられている通りの意味の1つを有するか、または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；上記に与えられている通りの例および優先度を含める。

【0095】

R'_{15} は、 R_{15} について与えられている通りの意味の1つを有し；上記に与えられている通りの例および優先度を含める。

30

【0096】

R''_{14} は、例えば、非置換であるかあるいはフェニルによって、または1つもしくは複数のハロゲンもしくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているフェニルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R''_{14} は、1つまたは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレンまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R''_{14} は、 CN 、 $CONR_{18}$ 、 R_{19} 、 NO_2 、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $S(O)_m - C_1 \sim C_6$ アルキル、 $S(O)_m -$ フェニルであり；あるいは R''_{14} は、 SO_2O - フェニル、非置換であるかまたは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} 、 R_{19} 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO - C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2 - C_1 \sim C_{10}$ アルキルによって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによってもしくは NR_{21} によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり、あるいはこれらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}$ 、 R_{19} 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは NR_{18} 、 R_{19} によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている。

40

【0097】

50

あるいは R''_{14} は、例えば、非置換であるかまたはフェニルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R''_{14} は、1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレンまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R''_{14} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、特にフェニルまたはナフチルであり、これらの各々は非置換であるかまたは1つもしくは複数の OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によって置換されているか、あるいはこれらの各々は1つまたは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている。

【0098】

特に R''_{14} は、非置換であるかまたはフェニルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；好ましくは R''_{14} は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである。

10

【0099】

Mは、上記で定義されている通りの式(X)、(Y)または(Z)であり；特にMは、式(X)または(Z)、殊に(X)である。

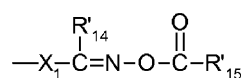
【0100】

R_{16} は、例えば、水素、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、OH、SH、CN、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-$ フェニル、 $(CO)OH$ 、 $(CO)O(C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $O(C_1 \sim C_{20}$ アリーレン)-Mによって、または1つもしくは複数のOによって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R_{16} は、1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R_{16} は、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ アルケノイルまたは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり；または R_{16} は、非中断であるかまたは1つもしくは複数のOによって中断されている $C_1 \sim C_8$ アルキル- $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであり；あるいは R_{16} はベンゾイルであり；あるいは R_{16} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、特にフェニルであり、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $N(C_1 \sim C_{12}$ アルキル)₂、ジフェニルアミノもしくは

20

30

【化65】



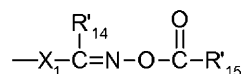
によって置換されている。

【0101】

あるいは R_{16} は、例えば、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、OH、SH、CN、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $O(C_1 \sim C_{20}$ アリーレン)-Mによって、または1つもしくは複数のOによって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R_{16} は、1つもしくは複数のO、Sまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；あるいは R_{16} は、フェニルまたはナフチル、特にフェニルであり、これらの各々は非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、 $N(C_1 \sim C_{12}$ アルキル)₂、ジフェニルアミノもしくは

40

【化 6 6】



によって置換されている。

【0102】

特にR₁₆は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、O(C₁～C₄アルキル)、O(CO)～(C₁～C₄アルキル)もしくはO(C₁～C₂₀アリーレン)～Mによって置換されているC₁～C₂₀アルキルである。

10

【0103】

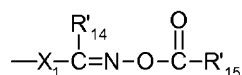
特にR₁₆は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、O(C₁～C₄アルキル)もしくはO(CO)～(C₁～C₄アルキル)によって置換されているC₁～C₂₀アルキルである。好ましくは、R₁₆はC₁～C₂₀アルキルである。

【0104】

R₁₇は、例えば、C₂～C₁₂アルケニル、C₃～C₂₀シクロアルキル、フェニル～C₁～C₃アルキルまたはC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはR₁₇は、1つもしくは複数のO、S、CO、NR₂₁またはCOOR₁₆によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり；あるいはR₁₇は、フェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリール、特にフェニルであり、これらの各々は非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、C₁～C₁₂アルコキシ、CN、NO₂、フェニル～C₁～C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁～C₁₂アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、N(C₁～C₁₂アルキル)₂、ジフェニルアミノ、(CO)O(C₁～C₈アルキル)、(CO)～C₁～C₈アルキル、(CO)N(C₁～C₈アルキル)₂もしくは

20

【化 6 7】



30

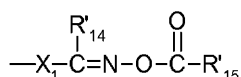
によって置換されている。

【0105】

あるいはR₁₇は、例えば、C₂～C₁₂アルケニル、C₃～C₂₀シクロアルキル、フェニル～C₁～C₃アルキルまたはC₁～C₂₀アルキルであり；あるいはR₁₇は、1つまたは複数のO、S、CO、NR₂₁またはCOOR₁₆によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり；またはR₁₇は、フェニルまたはナフチル、特にフェニルであり、これらの各々は非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、C₁～C₁₂アルキルもしくは

【化 6 8】

40



によって置換されている。

【0106】

特にR₁₇は、非置換であるかまたはCOOR₁₆によって置換されているC₁～C₂₀アルキルである。

【0107】

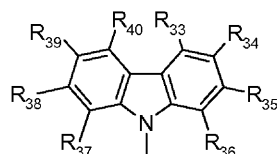
R₁₈およびR₁₉は、例えば、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₄ヒドロキシアルキル、C₂～C₁₀アルコキシアルキル、C₂～C₅アルケニル、

50

C₃～C₂₀シクロアルキル、フェニル-C₁～C₃アルキル、C₁～C₈アルカノイル、C₁～C₈アルカノイルオキシ、C₃～C₁₂アルケノイルまたはベンゾイルであり；あるいはR₁₈およびR₁₉は、フェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリール、特にフェニルであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、C₁～C₂₀アルコキシ、C₁～C₁₂アルキル、ベンゾイルもしくはC₁～C₁₂アルコキシによって置換されており；あるいはR₁₈およびR₁₉は、それらが結合されているN原子と一緒に、非中断であるかまたはOもしくはNによって中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し；あるいはR₁₈およびR₁₉は、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化69】

10



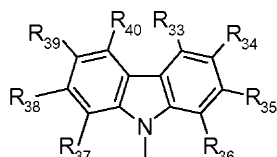
基を形成する。

【0108】

あるいはR₁₈およびR₁₉は、例えば互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキルまたはC₂～C₄ヒドロシアルキルであり；あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲンもしくはC₁～C₁₂アルキルによって置換されているフェニルであり；あるいはR₁₈およびR₁₉は、それらが結合されているN原子と一緒に、モルホリノ環を形成し；またはR₁₈およびR₁₉は、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化70】

20



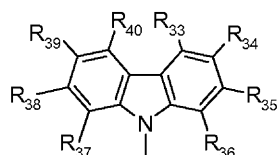
基を形成する。

【0109】

特にR₁₈およびR₁₉は、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化71】

30



基を形成する。

【0110】

特にR₁₈およびR₁₉は、それらが結合されているN原子と一緒に、モルホリノ環を形成する。

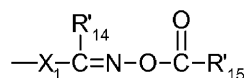
【0111】

R₂₀は、例えば、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉もしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであり；あるいは1つまたは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)フェニレンまたはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₂～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもし

40

50

くは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、NR₁₈R₁₉もしくはMによって置換されており；あるいはフェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリール、特にチエニルであり、フェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、M、
【化72】



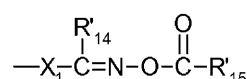
10

によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはこれらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、OR₁₆、SR₁₇もしくはNR₁₈R₁₉によって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されている。

【0112】

あるいはR₂₀は、例えば、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉もしくはMによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであり；あるいは1つまたは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)、フェニレンまたはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₁～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OR₁₆、COOR₁₆、NR₁₈R₁₉もしくはMによって置換されており；あるいはフェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリール、特にチエニルであり、フェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、NR₁₈R₁₉、
【化73】

20



30

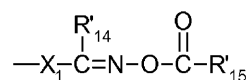
によって、または1つもしくは複数のO、SもしくはNR₂₁によって中断されているC₁～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはこれらの各々は、1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されている。

【0113】

あるいはR₂₀は、例えば、非置換であるかまたは1つもしくは複数のNR₁₈R₁₉によって置換されているC₁～C₂₀アルキルであり；あるいは1つもしくは複数のC(O)O、OC(O)またはフェニレンによって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、ここで、中断されているC₁～C₂₀アルキルは、非置換であるかまたはNR₁₈R₁₉によって置換されており；あるいはフェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリール、特にチエニルであり、フェニル、ナフチルまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは

40

【化74】



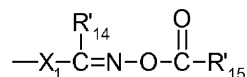
によって置換されている。

【0114】

あるいはR₂₀は、例えば、非置換C₁～C₂₀アルキル、または1つもしくは複数のC(O)O、OC(O)によって中断されているC₂～C₂₀アルキルであり、中断され

50

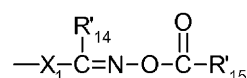
ている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、 $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており、あるいは R_{20} は、フェニルまたはチエニルであり、これらの両方は非置換であるかまたは
【化 75】



によって置換されている。

【0115】

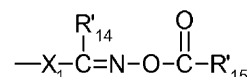
あるいは R_{20} は、例えば $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、特にチエニルであり、これらの各々は非置換であるかまたは
【化 76】



によって置換されている。

【0116】

好ましくは、 R_{20} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、フェニル、または
【化 77】



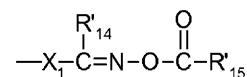
によって置換されているフェニルである。

【0117】

特に R_{20} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである。

【0118】

R_{21} は、例えば、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $(CO)R_{41}$ 、1つもしくは複数の O 、 CO 、 $C(O)O$ もしくは $OC(CO)$ によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、またはフェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであり；あるいは R_{21} は、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ もしくは
【化 78】



によって置換されている。

【0119】

あるいは R_{21} は、例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているフェニルである。

【0120】

特に R_{21} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである。

【0121】

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} は、例えば互いに独立して、水素、 $CO R_{41}$ または

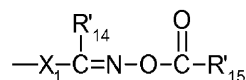
10

20

30

40

【化 79】

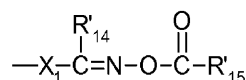


であり；あるいは R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の 1 つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の 1 つは、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成する。

【0122】

あるいは R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} は、例えば互いに独立して、水素、 NO_2 または

【化 80】



であり；あるいは R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の 1 つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の 1 つは、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成する。

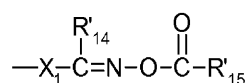
【0123】

あるいは R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} は、例えば互いに独立して、水素であるか、あるいは R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の 1 つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の 1 つは、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成する。

【0124】

あるいは R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} は、例えば互いに独立して、水素、 COR_{41} 、 NO_2 または

【化 81】



である。

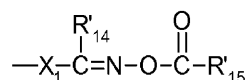
【0125】

R_{31} および R_{32} は、例えば互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；あるいは R_{31} および R_{32} は、それらが結合されている N 原子と一緒に、モルホリノ環を形成する。

【0126】

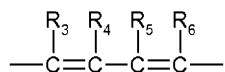
R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、例えば互いに独立して、水素、

【化 82】



NO_2 、 COR_{16} 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} 、 R_{19} 、ハロゲン、 CN 、フェニルまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；あるいは R_{35} および R_{36} 、または R_{37} および R_{38} 、または R_{35} および R_{36} ならびに R_{37} および R_{38} の両方は、

【化 8 3】

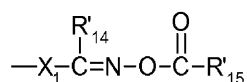


である。

【0 1 2 7】

あるいは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、例えば互いに独立して、水素、

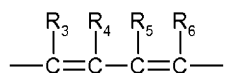
【化 8 4】



10

NO_2 または COR_{16} であり；あるいは R_{35} および R_{36} 、または R_{37} および R_{38} 、または R_{35} および R_{36} ならびに R_{37} および R_{38} の両方は、

【化 8 5】



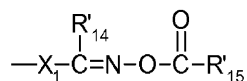
である。

20

【0 1 2 8】

あるいは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、例えば互いに独立して、水素、

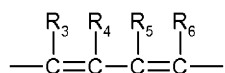
【化 8 6】



NO_2 または COR_{16} であり；あるいは R_{35} および R_{36} 、または R_{37} および R_{38} 、または両方は、

30

【化 8 7】

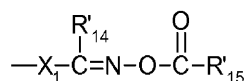


である。

【0 1 2 9】

あるいは例えば R_{33} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、例えば互いに独立して、水素または

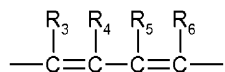
【化 8 8】



40

であり、 R_{34} は NO_2 または COR_{16} であり；あるいは R_{35} および R_{36} 、または R_{36} および R_{37} は、

【化 8 9】



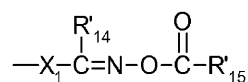
である。

50

【0130】

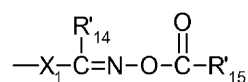
特に R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、例えば互いに独立して、水素または

【化90】



である。好ましくは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は水素であり、 R_{37} は

【化91】

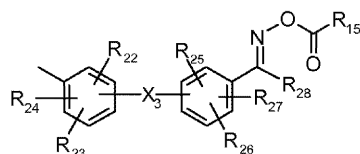


である。

【0131】

R_{41} は、例えば、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、特にフェニル、または $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} によって、または1つもしくは複数のOによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}$ R_{19} 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは NR_{18} R_{19} によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；あるいは R_{41} は、

【化92】

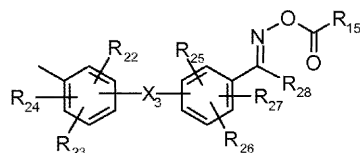


水素、OH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1つもしくは複数のO、COまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{41} は、非中断であるかまたはO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。

【0132】

あるいは R_{41} は、例えば、非置換であるかまたは1つもしくは複数の OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} によってもしくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているフェニルであり；あるいは R_{41} は、

【化93】



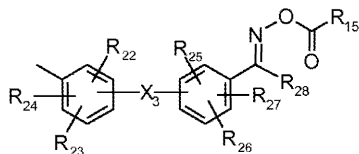
水素、OH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1つもしくは複数のO、COもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは

R_{41} は、非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。

【0133】

あるいは R_{41} は、例えば、

【化94】



10

水素、OH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1つもしくは複数の O、CO または NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{41} は、非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。

【0134】

あるいは R_{41} は、例えば、水素、OH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1つもしくは複数の O、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{41} は、非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルである。

20

【0135】

特に R_{41} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているフェニルである。

【0136】

n は、整数 1～20、例えば 1～12、1～10、1～8、1～4、1～3 または 1 もしくは 2 である。

【0137】

m は、整数 1 または 2 であり；あるいは例えば整数 1 であるか、または例えば整数 2 である。

【0138】

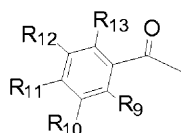
k は、整数 1～10、例えば 1～8、1～4、または 1 もしくは 2 である。

30

【0139】

Z は、例えば

【化95】



である。

【0140】

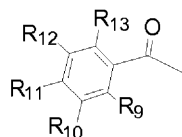
40

Z は、例えば非置換であるかまたは 1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、特に非置換 $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルである。

【0141】

Z は、好ましくは、

【化 9 6】



である。

【0 1 4 2】

式 I I および I I I の化合物における 2 個の Z_1 基は、同一であるかまたは異なる。 Z_1 は、例えば、 NO_2 、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_6 \sim C_{18}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されており；ただし、少なくとも 1 つの Z_1 は NO_2 以外であるという条件である。

10

【0 1 4 3】

Z_1 は、例えば、 NO_2 、あるいは非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている $C_7 \sim C_{20}$ アロイルである。

【0 1 4 4】

Z_1 は、例えば、 NO_2 、あるいは非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルである。

【0 1 4 5】

Z_1 は、例えば、 $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_6 \sim C_{18}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている。 Z_1 は特に $C_7 \sim C_{20}$ アロイルである。

20

【0 1 4 6】

Z_2 は、例えば $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり、ここで、 $C_7 \sim C_{18}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている。

【0 1 4 7】

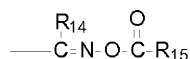
Z_2 は、例えば $C_7 \sim C_{20}$ アロイルまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイル、特に $C_7 \sim C_{20}$ アロイルである。

30

【0 1 4 8】

Q_3 は、例えばフェニレン、ナフチレンまたは $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロアリーレンであり、これらの全ては、

【化 9 7】



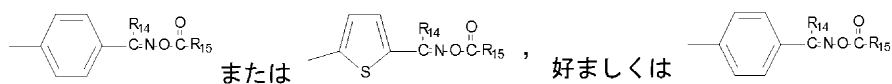
によって置換されている。

【0 1 4 9】

Q_3 は、例えば

40

【化 9 8】



である。

【0 1 5 0】

好ましいのは、式 I、I I、I I I または I V の化合物、特に式 I の化合物である。

【0 1 5 1】

50

興味深いのは、式中、

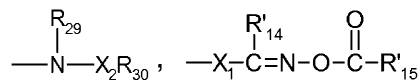
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 が、互いに独立して、水素、 OR_{16} 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} が、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、または1つもしくは複数のO、S、 NR_{21} によって中断されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは独立して R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} の各々が、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルもしくは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

ただし、 R_9 および R_{13} は水素でもフッ素でもないという条件であり；

R_{14} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、M、

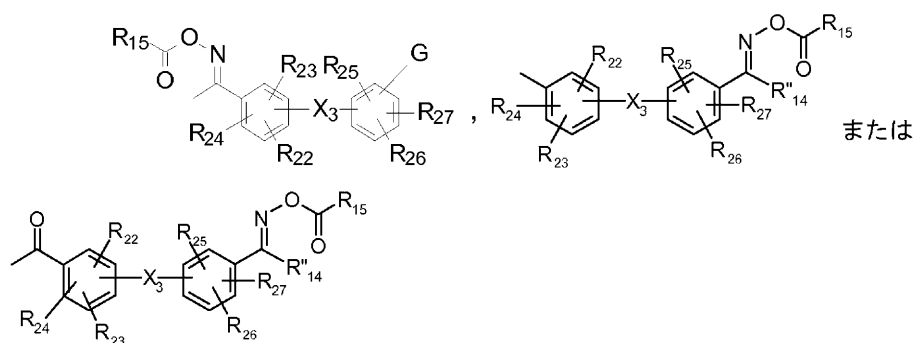
【化99】



によって、または1つもしくは複数のO、CO、S、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによってもしくは NR_{21} によって置換されているか、あるいはこれらの各々が、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

Mが、

【化100】



であり；

R''_{14} が、非置換であるかあるいはフェニルによって、またはハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $NR_{17}R_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R''_{14} が、1つもしくは複数のO、CO、S、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ 、フェニレン、ナフチレンまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかあるいは1つもしくは

は複数のハロゲン、 OR_{16} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニルによって、
または OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されているフェニルによ
って置換されており；

あるいは R_{14}' が、 CN 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 NO_2 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキルであ
り；

R_{15} が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、フェニルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシであり；

k が、整数 $1 \sim 10$ であり；

R_{14}' が、 R_{14} について与えられている通りの意味の1つを有し；

R_{15}' が、 R_{15} について与えられている通りの意味の1つを有し；

X_1 が、 O 、 CO 、 S または直接結合であり；

X_3 が、 O 、 S または NR_{20}' であり；

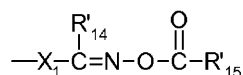
R_{16} が、水素、フェニル- $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは
複数のハロゲン、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル})$ 、 $\text{O}(\text{CO})-(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル})$ 、 $\text{O}(\text{CO})-(\text{C}_2 \sim \text{C}_4) \text{ アルケニル}$ 、 $\text{O}(\text{CO})-\text{フェニル}$ 、 $(\text{CO})\text{OH}$ 、 $(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル})$ 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$
シクロアルキル、 $\text{SO}_2-(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ ハロアルキル})$ 、 $\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ ハロアルキル})$ 、 $\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20} \text{ アリーレン})-\text{M}$ によって、または1つもしくは複数の O によって中
断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルによって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル
であり；

あるいは R_{16} が、1つまたは複数の O 、 S または NR_{21} によって中断されている C_2
 $\sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

R_{17} が、 COOR_{16} によって置換されているメチルであり；

あるいは R_{17} が、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシもしくは

【化101】

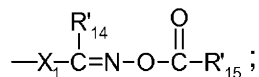


によって置換されているフェニルであり；

R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、水素、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカノイルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカノイルオキシであり；

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非置換である
かまたは

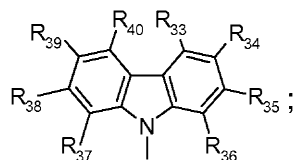
【化102】



によって置換されているヘテロ芳香族環系を形成し、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化103】



基を形成し、

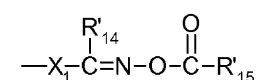
R_{20} が、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは

複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{17}R_{18}$ 、 $NR_{17}R_{18}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ もしくはMによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{20} が、1つもしくは複数のO、CO、C(O)O、OC(O)または NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ もしくはMによって置換されており；

あるいは R_{20} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ もしくは

10



によって、または1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々が、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

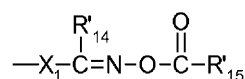
20

R_{21} が、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または1つもしくは複数のOもしくはCOによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{21} が、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 COR_{41} もしくは

【化105】

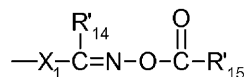
30



によって置換されており；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、または R_{27} が、互いに独立して、水素、 COR_{41} 、 NO_2 または

【化106】

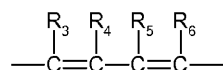


40

であり；

あるいは R_{22} および R_{23} 、 R_{24} および R_{25} 、または R_{26} および R_{27} の1つが、

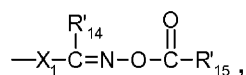
【化107】



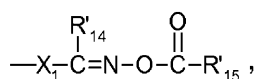
であり；

50

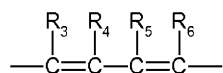
あるいは R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の 1 つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の 1 つが、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 COR_{41} 、
【化 108】



NO_2 もしくはフェニルによって置換されているヘテロ芳香族環系を形成し；
 R_{28} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によって、または 1 つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} または $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；
 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} が、互いに独立して、水素、
【化 109】



NO_2 、 COR_{41} 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、ハロゲン、 CN 、フェニル、あるいは非中断であるかまたは 1 つもしくは複数の O 、 S 、 CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり；
あるいは R_{35} および R_{36} 、または R_{37} および R_{38} 、または R_{35} および R_{36} ならびに R_{37} および R_{38} の両方が、
【化 110】



であり；
 R_{41} が、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ によって、または 1 つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} または $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている 1 つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；
あるいは R_{41} が、

10

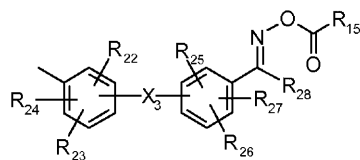
20

30

40

50

【化 1 1 1】



であり；

あるいは R_{41} が、水素、OH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、1つもしくは複数の O、CO によってまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルである、
上記で定義されている通りの式 I の化合物である。

10

【0 1 5 2】

さらに興味深いのは、 R_9 、 R_{11} および R_{13} がメチルであり、 R_{10} および R_{12} が水素である上記で定義されている通りの式 I の化合物である。

【0 1 5 3】

興味深いのは、請求項 1 に記載の式 I の化合物であり、式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、水素であり；

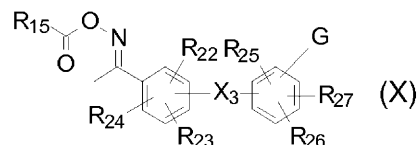
R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、水素、または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；ただし、 R_9 および R_{13} は水素でもフッ素でもないという条件であり；

20

R_{14} は、非置換であるかあるいは OR_{16} によって、または非置換であるかもしくは SR_{17} によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

M は、

【化 1 1 2】



30

であり；

R_{15} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{14} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R'_{15} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

X_1 は、直接結合であり；

X_3 は、 NR'_{20} であり；

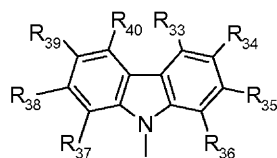
R_{16} は、非置換であるかまたは 1つもしくは複数のハロゲンもしくは O ($C_1 \sim C_{20}$ アリーレン) - M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

40

R_{17} は、非置換であるかまたは $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{18} および R_{19} は、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 1 1 3】



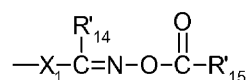
基を形成し；

R_{20} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{20} は、1つもしくは複数の $C(O)O$ もしくは $OC(O)$ によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R_{20} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは

【化 1 1 4】



によって置換されており；

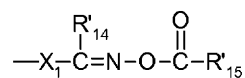
R'_{20} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} は、互いに独立して、水素であるか、あるいは R_{22} および R_{25} は、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{28} は、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、互いに独立して、水素、

【化 1 1 5】



または COR_{41} であり；

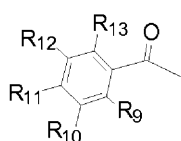
R_{41} は、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールである。

【0 1 5 4】

興味深いのは、式中、

Z が、

【化 1 1 6】



であり；

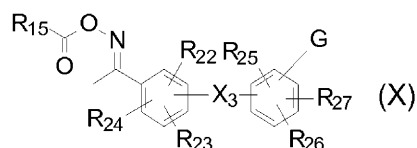
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 が、水素であり；

R_{10} および R_{12} が、水素であり；

R_{11} が、水素、 OR_{16} または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R₉ および R₁₃ が、互いに独立して、OR₁₆ または C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；
 R₁₄ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の NO₂、SR₁₇、NR₁₈R₁₉ もしくは C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり；
 M が、

【化 1 1 7】



10

であり；

G が、-COR₂₈ であり；

R₁₅ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R'₁₄ が、R₁₄ について与えられている通りの意味の 1 つを有し；

R'₁₅ が、R₁₅ について与えられている通りの意味の 1 つを有し；

R₁₆ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、OH、O(C₁ ~ C₄ アルキル)、O(CO)-(C₁ ~ C₄ アルキル) もしくは O(C₁ ~ C₂₀ アリーレン) -M によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルであり、

あるいは R₁₆ が、C₁ ~ C₈ アルカノイルであり；

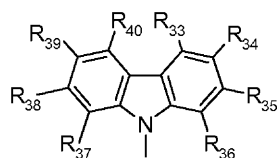
R₁₇ が、COOR₁₆ であり；

R₁₈ および R₁₉ が、互いに独立して、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり、

あるいは R₁₈ および R₁₉ が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、

あるいは R₁₈ および R₁₉ が、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 1 1 8】



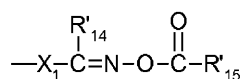
30

基を形成し；

R₂₀ が、C₁ ~ C₂₀ アルキル、または 1 つもしくは複数の O によって中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルであり、ここで、中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルは、非置換であるかまたは NR₁₈R₁₉ によって置換されており；

あるいは R₂₀ が、

【化 1 1 9】



40

によって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり；

R₂₂、R₂₃、R₂₅ および R₂₆ が、水素であり、

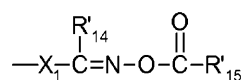
R₂₄ および R₂₇ が、X₃ およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R₂₈ が、非置換であるかまたは C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり；

R₃₃、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈ および R₄₀ が、互いに独立して、水素であり；

50

R₃₄ が、
【化 1 2 0】



であり；

R₃₉ が、COR₄₁ であり；

R₄₁ が、非置換であるかまたは C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールである、
上に記載されている通りの式 I の化合物である。

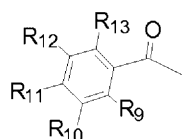
10

【0 1 5 5】

好ましいのは、式中、

Z が、

【化 1 2 1】



20

であり；

Z₁ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されている C₇ ~ C₂₀ アロイルであり；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ および R₆ が、水素であり；

R₁₀ および R₁₂ が、水素であり；

R₁₁ が、水素、OR₁₆ または C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₉ および R₁₃ が、互いに独立して、OR₁₆ または C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₁₄ が、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数の NO₂、OR₁₆、NR₁₈ R₁₉ または C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり、C₁ ~ C₂₀ アルキルは、非置換であるかまたは SR₁₇ によって置換されており；

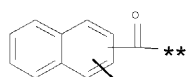
30

Q が、C₆ ~ C₂₀ アリーレンであり；

Q₁ が、C₁ ~ C₂₀ アルキレンであり；

Q₂ が、

【化 1 2 2】

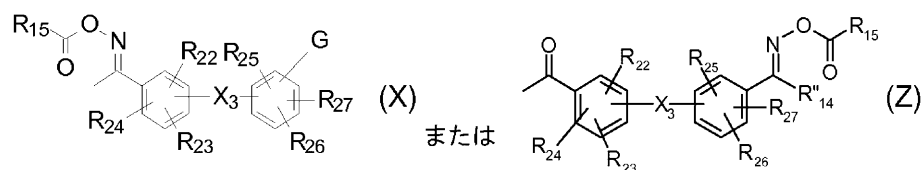


であり、式中、二重のアスタリスクは、カルバジル基への結合を示し；

M が、

40

【化 1 2 3】



であり；

G が、COR₂₈ であり；

50

L が、 $O-C_1 \sim C_{20}$ アルキレン- O 、1 つもしくは複数の O によって中断されている $O-C_2 \sim C_{20}$ アルキレン- O であり；

R''_{14} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールは、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{15} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{14} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{15} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

X_3 が、 R_{24} および R_{27} ならびにそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{16} が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 OH 、 O ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4$ アルキル) もしくは $O(C_1 \sim C_{20}$ アリーレン)- M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{16} が、1 つもしくは複数の O によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、 $O-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン- M によって置換されており、 $O-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン- M において、アリーレンは、非置換であるかまたは $O(C_1 \sim C_6$ アルキル) によって置換されており；

あるいは R_{16} が、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルであり；

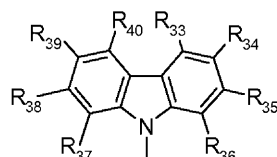
R_{17} が、非置換であるかまたは $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 1 2 4】

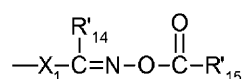


基を形成し；

R_{20} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または 1 つもしくは複数の O によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R_{20} が、

【化 1 2 5】



によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} および R_{26} が、水素であり、

R_{24} および R_{27} が、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{28} が、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{33} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} および R_{40} が、互いに独立して水素であり；

R_{34} が、

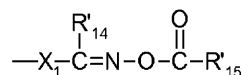
10

20

30

40

【化 1 2 6】



であり；

R₃₉ が、C O R₄₁ であり；

R₄₁ が、非置換であるかまたは C₁ ～ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールである、

上記で定義されている通りの式 I、II、III または IV の化合物である。

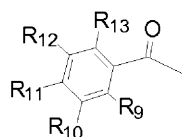
10

【0 1 5 6】

他の興味深い化合物は、式中、

Z が、

【化 1 2 7】



であり；

20

Z₁ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されている C₇ ～ C₂₀ アロイルであり；

Z₂ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の同一もしくは異なる R₁₀ によって置換されている C₇ ～ C₂₀ アロイルであり；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ および R₆ が、水素であり；

R₁₀、R₁₁ および R₁₂ が、互いに独立して、水素、O R₁₆ または C₁ ～ C₂₀ アルキルであり；

R₉ および R₁₃ が、互いに独立して、O R₁₆ または C₁ ～ C₂₀ アルキルであり；

R₁₄ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の NO₂、O R₁₆、S R₁₇、N R₁₈ R₁₉ もしくは C₁ ～ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールであり；

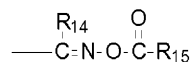
30

Q が、C₆ ～ C₂₀ アリーレンであり；

Q₁ が、直接結合であり；

Q₃ が、

【化 1 2 8】

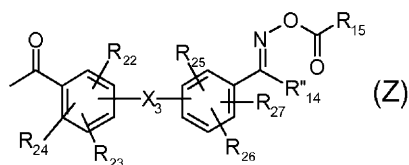


によって置換されているフェニレンであり；

M が、

40

【化 1 2 9】



であり；

L が、1 個もしくは複数の O 基によって中断されている C₂ ～ C₂₀ アルキレンであり、あるいは L が、O - C₁ ～ C₂₀ アルキレン - O であり、

50

ここで、定義されている通りの全ての L 基は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲンによって置換されており；

R^{''}₁₄ が、非置換であるかまたは C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり；

R₁₅ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

X₃ が、NR'₂₀ であり；

R₁₆ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、OH、O (C₁ ~ C₄ アルキル)、O (CO) - (C₁ ~ C₄ アルキル) によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルであり、

あるいは R₁₆ が、1 つもしくは複数の O によって中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルであり、中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルは、非置換であるかまたは O - C₆ ~ C₂₀ アリーレン-M によって置換されており、O - C₆ ~ C₂₀ アリーレン-M において、アリーレンは、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の O (C₁ ~ C₆ - アルキル) によって置換されており；

R₁₇ が、非置換であるかまたは COOR₁₆ によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₁₈ および R₁₉ が、互いに独立して、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり、

あるいは R₁₈ および R₁₉ が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O によって中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、

R₂₀ および R'₂₀ が、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅、R₂₆ もしくは R₂₇ が、互いに独立して、水素であるか、または R₂₂、R₂₃ もしくは R₂₄ の 1 つおよび R₂₅、R₂₆ もしくは R₂₇ の 1 つが、X₃ およびそれらが結合されているフェニル環と一緒にヘテロ芳香族環系を形成する、

上に記載されている通りの式 I、II、III または V の化合物である。

【0157】

追加として好ましいのは、請求項 1 に記載の式 I の化合物であり、

式中、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ および R₆ は、水素であり；

R₉、R₁₁ および R₁₃ は、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₁₀ および R₁₂ は、水素であり；

R₁₄ は、非置換である C₆ ~ C₂₀ アリールであるか、あるいは非置換であるかまたは SR₁₇ によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり；

R₁₅ は、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₁₆ は、C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₁₇ は、非置換であるかまたは COOR₁₆ によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

R₂₀ は、C₁ ~ C₂₀ アルキルである。

【0158】

好ましいのは、式中、

Z₁ が、R₁₀ によって置換されている C₇ ~ C₂₀ アロイルであり；

R^{''}₁₄ が、C₁ ~ C₂₀ アルキル、または C₁ ~ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ~ C₂₀ アリールであり；

R₁₆ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、OH、O (C₁ ~ C₄ アルキル)、O (CO) - (C₁ ~ C₄ アルキル) もしくは O (C₁ ~ C₂₀ アリーレン) - M によって置換されている C₁ ~ C₂₀ アルキルであり；

あるいは R₁₆ が、1 つもしくは複数の O によって中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルであり、中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキルは、O - C₆ ~ C₂₀ アリーレン-M によって置換されており、O - C₆ ~ C₂₀ アリーレン-M において、アリーレンは、O (C

10

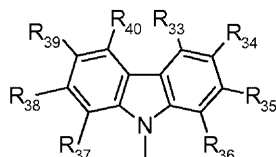
20

30

40

50

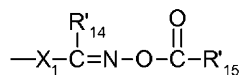
$C_1 \sim C_6$ アルキル) によって置換されており ;
 あるいは R_{16} が、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルであり ;
 R_{17} が、 $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり ;
 R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、
 あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断である
 かまたは O によって中断されている 6 員の飽和環を形成し、
 あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されている N 原子と一緒に、
 【化 130】



10

基を形成し ;
 R_{20} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または 1 つもしくは複数の O によって中断されている
 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、 NR_{18}
 R_{19} によって置換されており ;
 あるいは R_{20} が、
 【化 131】

20



によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり ;
 R_{24} および R_{27} が、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、カルバ
 ゴリル環系を形成し ;
 R_{28} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり ;
 R_{41} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールである、
 上記で定義されている通りの式 I、II、III または IV の化合物である。

30

【0159】

式 I、II、III、IV および V の化合物は、ラジカル光開始剤として適当である。
 したがって、本発明の対象は、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和光重合性化合物を含む
 組成物の光重合のための、上記で定義されている通りの式 I、II、III、IV または
 V の化合物の使用である。

【0160】

本発明の別の対象は、そのため、
 (a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和光重合性化合物、および
 (b) 光開始剤として、上記で定義されている通りの式 I、II、III、IV または V
 の少なくとも 1 種の化合物
 を含む光重合性組成物である。

40

【0161】

該組成物は、光開始剤 (b) の追加として、少なくとも 1 種のさらなる光開始剤 (c)
 および／または他の添加剤 (d) を含むことができる。

【0162】

該組成物は、光開始剤 (b) の追加として、少なくとも 1 種のさらなる光開始剤 (c)
 もしくは他の添加剤 (d)、または少なくとも 1 種のさらなる光開始剤 (c) および他の
 添加剤 (d) の両方を含むことができる。

【0163】

該不飽和化合物 (a) には、1 個もしくは複数のオレフィン性二重結合が含まれ得る。

50

それらは、低い（モノマーの）または高い（オリゴマーの）分子質量であり得る。二重結合を含有するモノマーの例は、アルキル、ヒドロキシアルキル、シクロアルキル（任意で、Oによって中断されている）もしくはアミノアクリレート、またはアルキル、ヒドロキシアルキル、シクロアルキル（任意で、Oによって中断されている）もしくはアミノメタクリレート、例えばメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルアクリレートもしくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートまたはエチルメタクリレートである。シリコンアクリレートも有利である。他の例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル、例えばビニルアセテートなど、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテルなど、スチレン、アルキルスチレンおよびハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

10

【0164】

2個以上の二重結合を含有するモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールもしくはビスフェノールAのジアクリレート、および4, 4'-ビス（2-アクリル-オイルオキシエトキシ）ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートもしくはペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレートまたはトリス（2-アクリロイルエチル）イソシアヌレートである。

20

【0165】

相対的に高い分子質量（オリゴマー）のポリ不飽和化合物の例は、アクリレート化エポキシ樹脂、アクリレート基、ビニルエーテル基またはエポキシ基を含有するポリエステル、ならびにその上ポリウレタンおよびポリエーテルである。不飽和オリゴマーのさらなる例は、マレイン酸、フタル酸および1つもしくは複数のジオールから通常製造されるとともに約500から3000の分子量を有する不飽和ポリエステル樹脂である。加えて、ポリエステル主鎖、ポリウレタン主鎖、ポリエーテル主鎖、ポリビニルエーテル主鎖およびエポキシ主鎖を有するビニルエーテルのモノマーおよびオリゴマー、ならびにその上マレエート末端オリゴマーを用いることも可能である。特別に適合性であるのは、ビニルエーテル基を保有するオリゴマーおよびWO 90/01512に記載されている通りのポリマーの組合せである。しかしながら、ビニルエーテルおよびマレイン酸官能化モノマーのコポリマーも適当である。この種類の不飽和オリゴマーは、プレポリマーとも称することができる。

30

【0166】

特に適当な例は、エチレン性不飽和カルボン酸およびポリオールまたはポリエポキシドのエステル、ならびに鎖または側基にエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば不飽和のポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタン、ならびにそれらのコポリマー、側鎖に（メタ）アクリル基を含有するポリマーおよびコポリマー、ならびにその上1種もしくは複数のこうしたポリマーの混合物である。

40

【0167】

不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、および不飽和脂肪酸、例えばリノレン酸またはオレイン酸などである。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0168】

適当なポリオールは、芳香族ポリオール、ならびに特に脂肪族ポリオールおよび脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジ（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ならびにその上ノボラックおよびレゾールである。ポリエポキシドの例は、上述されているポリオール、殊に芳香族ポリオールおよびエピクロロヒドリンに基づくものである。他の適当なポリオールは、

50

ポリマー鎖または側基にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマーであり、例は、ポリビニルアルコールおよびそれらのコポリマー、またはポリヒドロキシアルキルメタクリレートもしくはそれらのコポリマーである。適当であるさらなるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

【0169】

脂肪族ポリオールおよび脂環式ポリオールの例は、好ましくは2個から12個のC原子を有するアルキレンジオール、例えばエチレングリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-または1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど、好ましくは200から1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-または1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(β-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびソルビトールである。

【0170】

ポリオールは、1種のカルボン酸または異なる不飽和カルボン酸を用いて部分的にまたは完全にエステル化されていてよく、部分的エステルにおいて、遊離ヒドロキシル基は修飾されていてよく、例えば他のカルボン酸を用いてエーテル化またはエステル化されていてよい。

【0171】

エステルの例は：

トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ジペンタエリスリトールトリスーイタコネート、ジペンタエリスリトールペンタイタコネート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトール修飾トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレートおよびオリゴエステルメタクリレート、グリセロールジアクリレートおよびグリセロールトリアクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、200から1500の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレートおよびビスメタクリレート、またはそれらの混合物である。

【0172】

構成成分(a)としてその上適当であるのは、同一または異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは2個から6個、殊に2個から4個のアミノ基を有する芳香族ポリアミン、脂環式ポリアミンおよび脂肪族ポリアミンとのアミドである。こうしたポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-または1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-または1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ-β-アミノエチ

ルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジ（ β -アミノエトキシ）-またはジ（ β -アミノプロポキシ）エタンである。他の適当なポリアミンは、好ましくは側鎖に追加のアミノ基を持つポリマーおよびコポリマー、ならびにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。こうした不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス（メタクリルアミドプロポキシ）エタン、 β -メタクリルアミドエチルメタクリレートおよびN〔（ β -ヒドロキシエトキシ）-エチル〕アクリルアミドである。

【0173】

適当な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、例えば、マレイン酸からおよびジオールまたはジアミンから誘導される。マレイン酸の一部は、他のジカルボン酸によって置き換えることができる。それらは、エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に使用することができる。該ポリエステルおよびポリアミドは、ジカルボン酸からおよびエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンから、殊に、例えば6個から20個のC原子の相対的に長い鎖を持つものから誘導してもよい。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和ジイソシアネートで、および不飽和またはそれぞれ飽和のジオールで構成されているものである。

10

【0174】

側鎖に（メタ）アクリレート基を持つポリマーも同様に知られている。それらは、例えば、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であり得るか、または（メタ）アクリル酸でエステル化されているビニルアルコールもしくはそれらのヒドロキシアルキル誘導体のホモポリマーもしくはコポリマーであり得るか、またはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートでエステル化されている（メタ）アクリレートのホモポリマーおよびコポリマーであり得る。

20

【0175】

側鎖にアクリレート基またはメタクリレート基を持つ他の適当なポリマーは、例えば、溶媒可溶性またはアルカリ可溶性のポリイミド前駆体、例えば、主鎖または分子中のエステル基のいずれかに結合されている光重合性側基を有するポリ（アミド酸エステル）化合物、即ちEP624826によるポリ（アミド酸エステル）化合物である。こうしたオリゴマーまたはポリマーは、高感度のポリイミド前駆体レジストを製造するために、新たな光開始剤および任意で多官能性（メタ）アクリレートのような反応性希釈剤とともに配合することができる。

30

【0176】

該光重合性化合物は、単独でまたは任意の所望の混合物中で使用することができる。ポリオール（メタ）アクリレートの混合物を使用することが好ましい。

【0177】

構成成分（a）の例は、その上、分子構造内に少なくとも2個のエチレン性不飽和基および少なくとも1個のカルボキシル官能基を有するポリマーまたはオリゴマー、例えば、飽和または不飽和の多塩基酸無水物とエポキシ化合物および不飽和モノカルボン酸の反応の生成物との反応によって得られる樹脂、例えば、JP6-1638およびJP10301276に記載されている通りの感光性化合物、ならびに市販製品、例えばEB9696、UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025、Nippon Kayaku Co., LTD. など、あるいはカルボキシル基含有樹脂と α , β -不飽和二重結合およびエポキシ基を有する不飽和化合物との間に形成される付加生成物（例えば、ACA200M、Daicel Industries, Ltd.）などである。

40

【0178】

希釈剤として、単官能もしくは多官能エチレン性不飽和化合物、または前記化合物のいくつかの混合物は、組成物の固体部分に対して、重量により最大70%までの上記組成物中に含まれ得る。

【0179】

本発明の対象は、その上、構成成分（a）が、飽和または不飽和の多塩基酸無水物とエ

50

ポキシ樹脂および不飽和モノカルボン酸の反応の生成物との反応によって得られる樹脂である、上に記載されている通りの光重合性組成物である。

【0180】

こうした構成成分は、例えば、JP06-1938、JP08-278629、JP08-278630、JP10-301276、JP2001-40022、JP10-221843、JP11-231523、JP2002-206014-AまたはJP2006-53569-Aに記載されており、本明細書によるこれらの開示を参照により組み込む。

【0181】

不飽和化合物(a)は、非光重合性の膜形成構成成分との混合物としても使用することができる。これらは、例えば、物理的乾燥性ポリマーまたは有機溶媒中のそれらの溶液、例えばニトロセルロースまたはセルロースアセトブチレートであってよい。それらは、しかしながら、化学的および／または熱的に硬化性(熱硬化性)樹脂であってよく、例は、ポリイソシアネート、ポリエポキシドおよびメラミン樹脂、ならびにポリイミド前駆体である。熱硬化性樹脂の使用は、同時に、第1段階において光重合されるとともに第2段階において熱的後処理の手段によって架橋されるハイブリッド系として知られている系における使用に重要である。

【0182】

本発明は、構成成分(a)として、水中に乳化または溶解されている少なくとも1種のエチレン性不飽和光重合性化合物を含む組成物も提供する。

【0183】

こうした放射線硬化性水性プレポリマー分散液の多くの変形が市販されている。プレポリマー分散液は、水およびそこに分散されている少なくとも1種のプレポリマーの分散液であると理解される。これらの系における水の濃度は、例えば、5重量%から80重量%、特に30重量%から60重量%である。放射線硬化性プレポリマーまたはプレポリマー混合物の濃度は、例えば、95重量%から20重量%、特に70重量%から40重量%である。これらの組成物において、水およびプレポリマーについて与えられている百分率の和は各場合において100であり、助剤および添加剤は、意図される使用に依存して変動する分量で添加される。

【0184】

水中に分散されるとともにしばしば溶解もされる放射線硬化性の膜形成性プレポリマーは、それ自体知られているとともにフリーラジカルによって惹起することができ、かつ例えばプレポリマー100g当たり重合性二重結合0.01molから1.0molの含有量、および例えば少なくとも400、特に500から10,000の平均分子量を有する単官能性または多官能性エチレン性不飽和プレポリマーの水性プレポリマー分散液である。より高い分子量を持つプレポリマーは、しかしながら、意図される用途に依存して考えることもできる。使用されるのは、例えば、重合性C-C二重結合を含有するとともに10以下の酸価を有するポリエステル、重合性C-C二重結合を含有するポリエーテル、1分子当たり少なくとも2個のエポキシド基を含有するポリエポキシドと少なくとも1種の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸とのヒドロキシル含有反応生成物、ポリウレタン(メタ)アクリレート、およびEP12339に記載されている通りの α 、 β -エチレン性不飽和アクリルの基を含有するアクリルコポリマーである。これらのプレポリマーの混合物は、同様に使用することができる。その上適当であるのは、少なくとも600の平均分子量、0.2%から15%のカルボキシル基含有量およびプレポリマー100g当たり重合性C-C二重結合0.01molから0.8molの含有量を有する重合性プレポリマーのチオエーテル付加物である、EP33896に記載されている重合性のプレポリマーである。特定のアルキル(メタ)アクリレートポリマーに基づく他の適当な水性分散液は、EP41125に記載されており、ウレタンアクリレートの適当な水分散性放射線硬化性プレポリマーは、DE2936039において見出すことができる。これらの放射線硬化性水性プレポリマー分散液中に含まれ得るさらなる添加剤は、分散助剤、乳化剤、抗酸

10

20

30

40

50

化剤、例えば 2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)または 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、光安定剤、染料、顔料、充填剤、例えばガラスまたはアルミナなど、例えばタルク、石膏、ケイ酸、ルチル、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応加速剤、レベリング剤、潤滑剤、湿潤剤、増粘剤、つや消し剤、消泡剤、および塗料技術において通例の他の助剤である。適当な分散助剤は、高い分子質量であるとともに極性基を含有する水溶性有機化合物であり、例は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはセルロースエーテルである。使用することができる乳化剤は、非イオン性乳化剤、および所望であれば同様にイオン性乳化剤である。

【0185】

他の公知光開始剤(c)、例えば樟脳キノンとの混合物；ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、例えば増感剤として下記に与えられているものなど；ケタール化合物、例えばベンジルジメチルケタール(Irgacure(登録商標)651)として；アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトンまたは α -ヒドロキシアルキルフェニルケトン、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン(Darocur(登録商標)1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Irgacure(登録商標)184)、1-(4-ドデシルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、1-(4-イソプロピルベンゾイル)-1-ヒドロキシ-1-メチルエタン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(Irgacure(登録商標)2959)など；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン(Irgacure(登録商標)127)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)フェノキシ]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン；1-[4-(ベンゾイルフェニルチア)フェニル]-2-メチル-2-(p-トリルスルホニル)プロパン-1-オン(Esacure(登録商標)1001M)；オリゴマー α -ヒドロキシアルキルフェニルケトン、例えばEsacure(登録商標)ONE、Esacure(登録商標)KIP 100；ジアルコキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノン、例えば(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン(Irgacure(登録商標)907)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン(Irgacure(登録商標)369)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-(4-メチルベンジル)-1-ジメチルアミノプロパン(Irgacure(登録商標)379)、(4-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、(3, 4-ジメトキシベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン；4-アロイル-1, 3-ジオキサラン、ベンゾインアルキルエーテル、フェニルグリオキサールエステルおよびそれらの誘導体、例えばメチル α -オキソベンゼンアセテート、オキソフェニル酢酸2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステル、二量体フェニルグリオキサールエステル、例えばオキソフェニル酢酸1-メチル-2-[2-(2-オキソ-2-フェニルアセトキシ)プロポキシ]エチルエステル(Irgacure(登録商標)754)；他のオキシムエステル、例えば1, 2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム)(Irgacure(登録商標)OXE01)、エタン-オン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)(Irgacure(登録商標)OXE02)、9H-チオキサテン-2-カルボキシアルデヒド9-オキソ-2-(O-アセチルオキシム)、パーエステル、例えばベンゾフェノンテトラカルボンパーエステル、例えばEP126541に記載されている通り、モノアシルホスフィンオキシド、例えば(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド(Darocur(登録商標)TPO)、エチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニル)ホスフィン酸エステル；ビスアシルホスフィンオキシド、例えばビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-(2, 4, 4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシド、ビ

10

20

30

40

50

ス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド（Irgacure（登録商標）８１９）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－２，４－ジペントキシフェニルホスフィンオキシド、トリスアシルホスフィンオキシド、ハロメチルトリアジン、例えば２－〔２－（４－メトキシフェニル）－ビニル〕－４，６－ビスートリクロロメチル－〔１，３，５〕トリアジン、２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビスートリクロロメチル－〔１，３，５〕トリアゼン、２－（３，４－ジメトキシフェニル）－４，６－ビスートリクロロメチル－〔１，３，５〕トリアジン、２－メチル－４，６－ビスートリクロロメチル－〔１，３，５〕トリアジン、ヘキサアリールビスイミダゾール／共開始剤系、例えば２－メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルトクロロヘキサフェニルビスイミダゾール、フェロセニウム化合物、またはチタノセン、例えばビス（シクロペンタジエニル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－ピリル－フェニル）チタン（Irgacure（登録商標）７８４）を添加することも当然可能である。

10

【０１８６】

さらに、ボレート化合物が共開始剤として使用され得る。Darocur（登録商標）およびIrgacure（登録商標）化合物は、BASF SEから入手可能であり；Esacureは、Lamberti SPAから入手可能である。新規光開始剤系がハイブリッド系において用いられる場合、使用されるのは、該新規フリーラジカルハードナーに加えて、カチオン光開始剤、ペルオキシド化合物、例えば過酸化ベンゾイルなど（他の適当なペルオキシドは、US 4 950 581、１９欄、１７～２５行に記載されている）、例えばUS 4 950 581、１８欄６０行から１９欄１０行に記載されている通りの芳香族のスルホニウム塩、ホスホニウム塩もしくはヨードニウム塩、またはシクロペンタジエニルアレーン－鉄（１１）錯塩、例えば（ η^6 －イソプロピルベンゼン）（ η^5 －シクロペンタジエニル）鉄（１１）ヘキサフルオロホスフェート、ならびに例えばEP 7 807 29に記載されている通りのオキシムスルホン酸エステルである。例えばEP 4 975 31およびEP 4 412 32に記載されている通りのピリジニウム塩および（イソ）キノリニウム塩も、新たな光開始剤との組合せで使用することができる。

20

【０１８７】

該新たな光開始剤は、単独でまたは他の公知光開始剤および増感剤との混合物のいずれかで、水中における分散液もしくはエマルジョンまたは水溶液の形態でも使用することができる。化合物がエマルジョンまたは分散液で使用される場合において、好都合には通例の分散剤または乳化剤が、安定なエマルジョンまたは分散液を製造するために添加される。対応する適当な添加剤は、当業者に知られている。

30

【０１８８】

該光重合性組成物は、一般に、固体組成物に対して０．０５重量％から２５重量％、好ましくは０．０１重量％から１０重量％、特に０．０１重量％から５重量％の光開始剤を含む。開始剤の混合物が用いられるならば、該量は、添加される全ての光開始剤の和を指す。したがって、該量は、光開始剤（b）または光開始剤（b）＋（c）のいずれかを指す。

【０１８９】

光開始剤に加えて、光重合性混合物には、様々な添加剤（d）が含まれ得る。これらの例は、早期重合を予防することが意図される熱阻害剤であり、例は、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p－メトキシフェノール、 β －ナフトールまたは立体障害フェノール、例えば２，６－ジtert－ブチル－p－クレゾールなどである。暗闇での貯蔵に対する安定性を増加させるために、例えば、銅化合物、例えばナフテン酸銅、ステアリン酸銅もしくはオクタン酸銅など、リン化合物、例えばトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニルもしくは亜リン酸トリベンジル、第４級アンモニウム化合物、例えばテトラメチルアンモニウムクロリドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、またはヒドロキシルアミン誘導体、例えばN－ジエチルヒドロキシルアミンを使用することが可能である。重合中に大気酸素を除くため、

40

50

パラフィンまたは同様のワックス様物質を添加することが可能であり、これらは、ポリマー中に不十分な可溶性であるので、重合の始めに表面上を移動し、空気の侵入を予防する透明な表面層を形成する。コーティングの上に酸素不透過性層、例えばポリ（ビニルアルコール-c o o ビニルアセテート）を適用することも可能である。少量で添加することができる光安定剤は、紫外線吸収剤、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール型、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン型、オキササルアミド型またはヒドロキシーフェニル-s トリアジン型のものである。これらの化合物は、立体障害アミン（H A L S）の有無にかかわらず、個々にまたは混合物で使用することができる。こうした紫外線吸収剤および光安定剤の例は、W O O 4 / 0 7 4 3 2 8、1 2 ページ 9 行から 1 4 ページ 2 3 行に開示されており、本明細書による前記開示を参照により組み込む。

10

【0190】

光重合を加速するため、構成成分（d）としてアミンを、例えばトリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート、2-（ジメチルアミノ）エチルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾエート、オクチル-パラ-N，N-ジメチルアミノベンゾエート、N-（2-ヒドロキシエチル）-N-メチル-パラトルイジンまたはM i c h l e r ' s ケトンを追加することが可能である。アミンの作用は、ベンゾフェノン型芳香族ケトンの添加によって強化することができる。酸素スカベンジャーとして使用することができるアミンの例は、E P 3 3 9 8 4 1 に記載されている通り、置換N，N-ジアシルアニリンである。他の促進剤、補助開始剤および自動酸化剤は、例えば、E P 4 3 8 1 2 3、G B 2 1 8 0 3 5 8 および日本特許公開平6-68309に記載されている通りの、チオール、チオエーテル、ジスルフィド、ホスホニウム塩、ホスフィンオキシドまたはホスフィンである。

20

【0191】

当技術分野において通例である連鎖移動剤を本発明による組成物に構成成分（d）として追加することが、さらに可能である。例は、メルカプタン、アミンおよびベンゾチアゾールである。

【0192】

光重合は、スペクトル感受性をシフトまたは広幅化するさらなる光増感剤または共開始剤を（構成成分（d）として）追加することによって加速することもできる。これらは、特に、芳香族化合物、例えばベンゾフェノンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、クマリンおよびフェノチアジンならびにそれらの誘導体、ならびにその上3-（アロイルメチレン）チアゾリン、ロダニン、カンファキノ、尚その上エオシン、ローダミン、エリスロシン、キサントン、チオキサントン、アクリジン、例えば9-フェニルアクリジン、1，7-ビス（9-アクリジニル）ヘプタン、1，5-ビス（9-アクリジニル）ペンタン、シアニン染料およびメロシアニン染料である。適当な増感剤化合物（d）の例は、W O O 6 / 0 0 8 2 5 1、36 ページ 3 0 行から 3 8 ページ 8 行に開示されており、この開示を本明細書によって参照により組み込む。

30

【0193】

さらなる添加剤（d）として、ベンゾフェノンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、またはクマリンおよびその誘導体からなる群から選択される光増感剤化合物を含む光重合性組成物が好ましい。

40

【0194】

ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体およびクマリン誘導体の例は、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、4，4'-ジメチルベンゾフェノン、4，4'-ジクロロベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（メチルエチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（p-イソプロピルフェノキシ）ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2，4，6-トリメチルベンゾフェノン、4-（4-メチルチ

50

オフェニル)ーベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メ
 チル-2-ベンゾイルベンゾエート、4-(2-ヒドロキシエチルチオ)ーベンゾフェノ
 ン、4-(4-トリルチオ)ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイルーフェニルス
 ルファニル)ーフェニル]ー2-メチル-2-(トルエン-4-スルホニル)ープロパン
 ー1-オン、4-ベンゾイルーN, N, N-トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリ
 ド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルーフェノキシ)ーN, N, N-トリメチル
 ー1-プロパンアミニウムクロリド-水和物、4-(13-アクリロイル-1, 4, 7, 1
 0, 13-ペンタオキサトリデシル)ーベンゾフェノン、4-ベンゾイルーN, N-ジメ
 チル- N -[2-(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチル-ベンゼンメタンアミ
 ニウムクロリド;チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキ
 サントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、
 2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカル
 ボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエ
 トキシカルボニル)ーチオキサントン、4-ブトキシ-アルブニルチオキサントン、3-
 ブトキシカルボニル-7-メチルチオキサントン、1-シアノ-3クロロチオキサントン
 、1-エトキシカルボニル-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-
 エトキシチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-アミノチオキサントン、1-エ
 トキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3, 4-ジ- [2-(2-
 メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]ーチオキサントン、1, 3-ジメチル-2-ヒ
 ドロキシ-9Hチオキサントン-9-オン 2-エチルヘキシルエテル、1-エトキシ
 カルボニル-3-(1-メチル-1-モルホリノチル)ーチオキサントン、2-メチル-
 6-ジメトキシメチルチオキサントン、2-メチル-6-(1, 1-ジメトキシエンジ
 ル)ーチオキサントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホ
 リノエチルチオキサントン、 N -アリルチオキサントン-3, 4-ジカルボキシミド、 N -
 オクチルチオキサントン-3, 4-ジカルボキシミド、 N -(1, 1, 3, 3-テトラ
 メチルブチル)ーチオキサントン-3, 4-ジカルボキシミド、1-フェノキシチオキサ
 ントン、6-エトキシカルボニル-2メトキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル
 -2-メチルチオキサントン、チオキサントン-2-カルボン酸ポリエチレングリコール
 エステル、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサント
 ン-2-イルオキシ)ーN, N, N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリド、ク
 マリン1、クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン102、クマ
 リン106、クマリン138、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマ
 リン314、クマリン314T、クマリン334、クマリン337、クマリン500、3
 -ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,
 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジプロポキシクマリン、3-ベンゾ
 イル-6, 8-ジクロロクマリン、3-ベンゾイル-6-クロロクマリン、3, 3'-
 カルボニル-ビス [5, 7-ジ (プロポキシ) クマリン]、3, 3'-カルボニル-ビス
 (7-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニル-ビス (7-ジエチルアミノクマリ
 ン)、3-イソブチロイルクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、
 3-ベンゾイル-5, 7-ジエトキシクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジブトキシ
 クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジ (メトキシエトキシ) クマリン、3-ベンゾイ
 ル-5, 7-ジ (アリルオキシ) クマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリ
 ン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-イソブチロイル-7-ジメチル
 アミノクマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(1-ナフトイル)クマリン、5, 7-ジ
 エトキシ-3-(1-ナフトイル)クマリン、3-ベンゾイルベンゾ [f] クマリン、
 7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-
 ジメトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-ジプロポキシクマリン
 、7-ジメチルアミノ-3-フェニルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-フェニルクマ
 リン、JP09-179299-AおよびJP09-325209-Aに開示されている
 クマリン誘導体、例えば7-[{4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)ーS-トリアジン

10

20

30

40

50

ー２－イル} アミノ]ー３－フェニルクマリン、９，１０－アントラキノンおよびアントラセンである。

【０１９５】

硬化プロセスは、特に、（例えば二酸化チタンで）顔料系組成物中に光増感剤を添加することによって、およびその上熱条件下でフリーラジカルを形成する構成成分、例えばアゾ化合物、例えば２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）など、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタザジエン、またはペルオキシ化合物、例えばヒドロペルオキシドまたはペルオキシカーボネート、例えばＥＰ２４５６３９に記載されている通りの例えばｔ－ブチルヒドロペルオキシドを添加することによって、補助することができる。本発明による組成物は、さらなる添加剤（ｄ）として、光低減可能な染料、例えば、キサンテン染料、ベンゾキサンテン染料、ベンゾチオキサンテン染料、チアジン染料、ピロニン染料、ポルフィリン染料またはアクリジン染料、および／または照射によって開裂することができるトリハロゲンメチル化合物を含むことができる。同様の組成物が、例えばＥＰ４４５６２４に記載されている。

【０１９６】

当技術分野において知られているさらなる添加剤が、構成成分（ｄ）として、例えば流動改善剤として、付着促進剤、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび３－メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが添加され得る。界面活性剤、光学的光沢剤、顔料、染料、湿潤剤、レベリング助剤、分散剤、凝集防止剤、抗酸化剤または充填剤が、添加剤（ｄ）のためのさらなる例である。

【０１９７】

厚い顔料系コーティングを硬化するために、例えばＵＳ５０１３７６８に記載されている通り、ガラス微小球体または微粉碎ガラス繊維を添加することが適切である。

【０１９８】

さらなる適当な構成成分（ｄ）は、すでに上述されている通り、特に配合物における顔料または着色料の適用を支持するための界面活性剤および分散剤ならびに他の構成成分である。

【０１９９】

顔料を簡便に分散させ、その結果得られる顔料分散液を安定化するために、顔料に表面処理を適用することが好ましい。表面処理試薬は、例えば、界面活性剤、ポリマー分散剤、一般のテクスチャ改善剤、顔料誘導体およびそれらの混合物である。本発明による着色料組成物が少なくとも１種のポリマー分散剤および／または少なくとも顔料誘導体を含む場合は殊に好ましい。

【０２００】

適当な界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホネートまたはアルキルナフタレンスルホネート、アルキルスルホスクシネートまたはナフタレンホルムアルデヒドスルホネートなどのアニオン性界面活性剤；例えば、ベンジルトリブチル塩化アンモニウムなどの第４級塩を含めたカチオン性界面活性剤；あるいはそれぞれポリオキシエチレン界面活性剤およびアルキルベタインまたはアミドプロピルベタインなど非イオン性または両性界面活性剤が挙げられる。

【０２０１】

界面活性剤の例示的な例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルおよびポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルおよびポリ

10

20

30

40

50

オキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ポリエチレングリコールジラウレートおよびポリエチレングリコールジステアレートなどのポリエチレングリコールジエステル；ソルビタン脂肪酸エステル；脂肪酸修飾ポリエステル；第3級アミン修飾ポリウレタン；ポリエチレンイミン；ならびにKP（Shin-Etsu Chemical Co.、Ltdの生成物）、Polyflow（KYOEISHA CHEMICAL Co.、Ltdの生成物）、F-Top（Tochem Products Co.、Ltdの生成物）、MEGAFAC（Dainippō Ink & Chemicals、Inc.の生成物）、Fluorad（Sumitomo 3M Ltdの生成物）、Asahi GuardおよびSurflon（Asahi Glass Co.、Ltdの生成物）の商品名のもとで入手可能なもの；などが挙げられる。

10

【0202】

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上の添加混合物中で使用することができる。

【0203】

界面活性剤は、一般に、着色料組成物100重量部に対して50重量部以下、好ましくは0重量部から30重量部の量で使用される。

【0204】

ポリマー分散剤としては、顔料親和性基を持つ高分子量ポリマーが挙げられる。例は、例えば、スチレン誘導体、（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミドの中から構成される統計的コポリマー、ならびに後修飾によって修飾されたこうした統計的コポリマー；例えば、スチレン誘導体、（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミドの中から構成されるブロックコポリマーおよび／またはコームポリマー、ならびに後修飾によって修飾されたこうしたブロックコポリマーおよび／またはコームポリマー；例えばポリエステルでグラフトされたポリエチレンイミン；例えばポリエステルでグラフトされたポリアミン；および多くの種類の（修飾）ポリウレタンである。

20

【0205】

ポリマー分散剤も用いることができる。適当なポリマー分散剤は、例えば、BYK社のDISPERBYK（登録商標）101、115、130、140、160、161、162、163、164、166、168、169、170、171、180、182、2000、2001、2009、2020、2025、2050、2070、2090、2091、2095、2096、2150、2163、2164、BASF社のEFKA（登録商標）4008、4009、4010、4015、4020、4046、4047、4050、4055、4060、4061、4080、4300、4310、4320、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560、4570、4580、4585、4590、4800、Ajinomoto Fine Techno's Ajisper PB（登録商標）711、821、822、823、824、827、881、Lubrizol's SOLSPERSE（登録商標）1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、38500、39000、41000、41090、44000、53095、Kawaken Fine Chemicals' Hinoact KF-1300M、T-6000、T-8000、T-8000E、T-9050、Kusumoto Chemicals' Disparlon PW-36、DA-325、DA-375、DA-7301、Kyoheisha Chemical's Flowlen DOPA-15B、DOPA-15BHFS、DOPA-17HF、DOPA-22、DOPA-33、G-600、G-700、G-820、G-900、NC-500、KDG-2400およびそれらの組合せである。

30

40

【0206】

50

E F K A (登録商標) 4 0 4 6、4 0 4 7、4 0 6 0、4 0 6 1、4 3 0 0、4 3 1 0、4 3 2 0、4 3 3 0、4 3 4 0、4 5 8 5、D I S P E R B Y K (登録商標) 1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1 6 5、1 6 6、1 6 8、1 6 9、1 7 0、2 0 0 0、2 0 0 1、2 0 2 0、2 0 5 0、2 0 9 0、2 0 9 1、2 0 9 5、2 0 9 6、2 1 0 5、2 1 5 0、2 1 6 3、2 1 6 4、P B (登録商標) 7 1 1、8 2 1、8 2 2、8 2 3、8 2 4、8 2 7、8 8 1、S O L S P E R S E (登録商標) 2 4 0 0 0、3 1 8 4 5、3 2 5 0 0、3 2 5 5 0、3 2 6 0 0、3 3 5 0 0、3 4 7 5 0、3 6 0 0 0、3 6 6 0 0、3 7 5 0 0、3 9 0 0 0、4 1 0 9 0、4 4 0 0 0、5 3 0 9 5、H i n o a c t T-6 0 0 0、T-8 0 0 0 E、D i s p a r l o n P W-3 6、D A-7 3 0 1、およびそれらの組合せを分散剤として使用することが好ましい。

10

【0207】

適当なテクスチャ改善剤は、例えば、ステアリン酸またはベヘン酸などの脂肪酸、ならびにラウリルアミンおよびステアリルアミンなどの脂肪アミンである。加えて、脂肪アルコールまたはエトキシ化脂肪アルコール、ポリオール、例えば脂肪族1，2-ジオールまたはエポキシ化大豆油など、ワックス、樹脂酸および樹脂酸性塩がこの目的で使用され得る。

【0208】

適当な顔料分散剤は、例えば、銅フタロシアニン誘導体、例えばB A S F ' s E F K A (登録商標) 6 7 4 5、L u b r i z o l ' s S O L S P E R S E (登録商標) 5 0 0 0、1 2 0 0 0、B Y K ' s S Y N E R G I S T 2 1 0 0 など、ならびにアゾ誘導体、例えばE F K A (登録商標) 6 7 5 0、S O L S P E R S E (登録商標) 2 2 0 0 0 およびS Y N E R G I S T 2 1 0 5 などである。

20

【0209】

顔料のための上述されている分散剤および界面活性剤は、例えば、レジスト配合物として、特にカラーフィルター配合物において使用される本発明の組成物中に用いられる。

【0210】

本発明の対象は、その上、分散剤または分散剤の混合物を含むさらなる添加剤(d)として上に記載されている通りの光重合性組成物、ならびに顔料もしくは顔料の混合物、または1種もしくは複数の顔料と1種もしくは複数の染料との混合物を含むさらなる添加剤(d)として上に記載されている通りの光重合性組成物である。

30

【0211】

特にカラーフィルター用途のための適当な顔料および染料を下に記載する。

【0212】

添加剤(単数または複数)(d)の選択は、用途の分野およびこの分野に必要とされる特性に依存してなされる。上に記載されている添加剤は当技術分野において通例であり、したがって、それぞれの用途に通常である量で添加される。

【0213】

バインダー(e)も同様に、該新規組成物に添加することができる。これは、光重合性化合物が液体または粘稠な物質である場合に特に得策である。バインダーの分量は、例えば、全体的固体含有量に対して2~98重量%、好ましくは5~95重量%および殊に20~90重量%であってよい。バインダーの選択は、用途の分野およびこの分野に必要とされる特性、例えば水性溶媒系および有機溶媒系における現像のための能力、基板への付着および酸素に対する感受性などに依存してなされる。

40

【0214】

適当なバインダーの例は、約2,000から2,000,000、好ましくは3,000から1,000,000の分子量を有するポリマーである。アルカリ現像可能なバインダーの例は、ペンダント基としてカルボン酸官能基を有するアクリルポリマー、例えば、エチレン不飽和カルボン酸、例えば(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリル酸、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリル酸イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸およびω-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートな

50

どと、(メタ)アクリル酸のエステル、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレートなど；ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ビニルベンジルグリシジルエーテルなど；アミド型不飽和化合物、(メタ)アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメタクリルアミド；およびポリオレフィン型化合物、例えばブタジエン、イソプレン、およびクロロプレンなど；メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、モノ-2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチルスクシネート、N-フェニルマレイミド、無水マレイン酸、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ポリスチレンマクロモノマー、またはポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーから選択される1種もしくは複数のモノマーとを共重合することによって得られる従来から知られているコポリマーなどである。コポリマーの例は、アクリレートおよびメタクリレートと、アクリル酸またはメタクリル酸との、およびスチレンまたは置換スチレン、フェノール樹脂、例えばノボラック、(ポリ)ヒドロキシスチレンとのコポリマー、ならびにヒドロキシスチレンとアクリル酸アルキル、アクリル酸および／またはメタクリル酸とのコポリマーである。コポリマーの好ましい例は、メチルメタクリレート／メタクリル酸のコポリマー、ベンジルメタクリレート／メタクリル酸のコポリマー、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマー、ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／スチレンのコポリマー、ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー、メチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／メタクリル酸／スチレンのコポリマー、メチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／ヒドロキシフェニルメタクリレートのコポリマーである。溶媒現像可能なバインダーポリマーの例は、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(アルキルアクリレート)、ポリ(ベンジルメタクリレート-c o-ヒドロキシエチル-メタクリレート-c o-メタクリル酸)、ポリ(ベンジルメタクリレート-c o-メタクリル酸)；セルロースエステルおよびセルロースエーテル、例えばセルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、メチルセルロース、エチルセルロースなど；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよびポリテトラヒドロフランなど；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル／ビニリデンコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよびビニルアセテートとのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、コポリ(エチレン／ビニルアセテート)、ポリマー、例えばポリカプロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジポアミド)など、ならびにポリエステル、例えばポリ(エチレングリコールテレフタレート)およびポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネート)など、およびポリイミドバインダー樹脂である。

10

20

30

40

【0215】

本発明のポリイミドバインダー樹脂は、溶媒可溶性ポリイミドまたはポリイミド前駆体のいずれか、例えばポリ(アミド酸)であってよい。

【0216】

好ましいのは、バインダーポリマー(e)として、メタクリレートとメタクリル酸のコポリマーを含む光重合性組成物である。

【0217】

興味深いのはさらに、特にカラーフィルターにおける使用のための、例えばJP10-171119-Aに記載されている通りのポリマーバインダー構成成分である。

【0218】

50

本発明の対象はさらに、構成成分（a）が飽和または不飽和の多塩基酸無水物と、エポキシ樹脂および不飽和モノカルボン酸の反応の生成物との反応によって得られる樹脂である上に記載されている通りの光重合性組成物である。

【0219】

光重合性組成物は、様々な目的で、例えば印刷インク、例えばスクリーン印刷インク、オフセット印刷またはフレキソ印刷用インクとして、透明仕上げとして、例えば木材または金属用の白色または着色仕上げとして、粉末コーティングとして、とりわけ紙、木材、金属またはプラスチック用のコーティング材として、建物標示および道路標示用、写真再生技法用、ホログラフィック記録材料用、画像記録技法用、または有機溶媒もしくは水性アルカリを用いて現像することができる印刷プレートの生成用、スクリーン印刷用のマスクの生成用の昼光硬化性コーティングとして、歯科用充填組成物として、接着剤として、圧力感受性接着剤として、積層樹脂として、エッチレジスト、はんだレジスト、電気めっきレジスト、または永久レジスト、液体膜および乾燥膜の両方として、印刷回路板および電子回路用光構造化性誘電体として、様々なディスプレイ用途のためのカラーフィルターの製造用またはプラズマディスプレイパネルおよびエレクトロルミネッセンスディスプレイの製造プロセスにおける構造の発生用（例えば、US 5 8 5 3 4 4 6、EP 8 6 3 5 3 4、JP 0 9 - 2 4 4 2 3 0 - A、JP 1 0 - 6 2 9 8 0 - A、JP 0 8 - 1 7 1 8 6 3 - A、US 5 8 4 0 4 6 5、EP 8 5 5 7 3 1、JP 0 5 - 2 7 1 5 7 6 - A、JP 0 5 - 6 7 4 0 5 - Aに記載されている通り）、ホログラフィックデータ記憶（HDS）材料の生成用、光学スイッチ、光格子（干渉格子）、光回路の生成用、複合材料（例えば、所望であればガラス繊維および／または他の繊維ならびに他の助剤を含有することができるスチレン性ポリエステル）および他の厚層状組成物を生成するための例えばUS 4 5 7 5 3 3 0に記載されている通りに塊硬化（透明鑄型内でUV硬化）することによるまたはステレオリソグラフィー技法による三次元物品の生成用、電子部品および集積回路のコーティングまたは接合用のレジストとして、あるいは光ファイバー用または光レンズ、例えばコンタクトレンズもしくはフレネルレンズの生成用のコーティングとして使用することができる。本発明による組成物は、さらに、医療機器、補助物またはインプラントの製造に相当である。さらに、本発明による組成物は、例えばDE 1 9 7 0 0 0 6 4およびEP 6 7 8 5 3 4に記載されている通り、サーモトロピック特性を持つゲルの製造に相当である。

【0220】

該新規光開始剤は、追加として、乳化重合、パール重合もしくは懸濁重合用の開始剤として、液体結晶性モノマーおよびオリゴマーの秩序状態の固定用重合開始剤として、または有機材料上への染料の固定用開始剤として用いることができる。

【0221】

コーティング材料において、頻繁に活用されるのは、プレポリマーとポリ不飽和モノマーとの混合物であり、これには追加として一価不飽和モノマーが同様に含まれ得る。コーティング膜の特性を主に決定づけるのは本発明においてプレポリマーであり、それを変動することによって、熟練者は硬化膜の特性に影響を及ぼすことができる。ポリ不飽和モノマーは、膜を不溶性の状態にする架橋剤として機能する。一価不飽和モノマーは、溶媒を用いる必要なく粘度を低減するために使用される反応性希釈剤として機能する。

【0222】

不飽和ポリエステル樹脂は、一価不飽和モノマー、好ましくはスチレンと一緒に2構成成分系において通常使用される。フォトレジストには、特定の1構成成分系、DE 2 3 0 8 8 3 0に記載されている通りの例えばポリマレイミド、ポリカルコンまたはポリイミドがしばしば使用される。

【0223】

該新規光開始剤は、放射線硬化性粉末コーティングの重合のために使用することもできる。粉末コーティングは、固体樹脂、ならびに反応性二重結合を含有するモノマー、例えばマレエート、ビニルエーテル、アクリレート、アクリルアミドおよびそれらの混合物に

基づることができる。フリーラジカル的UV硬化性粉末コーティングは、不飽和ポリエステル樹脂と、固体アクリルアミド（例えばメチルメチルアクリルアミドグリコレート）および新規フリーラジカル光開始剤とを混合することによって配合することができ、こうした配合物は、例えばM. WittigおよびTh. Gohmannによる論文「Radiation Curing of Powder Coating」、Conference Proceedings、Radtech Europe 1993に記載されている通りである。粉末コーティングは、例えばDE 4 2 2 8 5 1 4およびEP 6 3 6 6 6 9に記載されている通りのバインダーを含有することもできる。フリーラジカル的UV硬化性粉末コーティングは、不飽和ポリエステル樹脂と、固体のアクリレート、メタクリレートまたはビニルエーテルと、新規光開始剤（または光開始剤混合物）とを混合することによって配合することもできる。粉末コーティングは、例えばDE 4 2 2 8 5 1 4およびEP 6 3 6 6 6 9に記載されている通りのバインダーを含むこともできる。UV硬化性粉末コーティングは、追加として、白色または着色顔料を含むことができる。例えば、好ましくは、ルチルチタンジオキシドは、最大50重量%までの濃度で用いられることで、良好な隠ぺい力の硬化粉末コーティングを与えることができる。手順は、正常には、基板、例えば金属または木材上へ該粉末を静電氣的または摩擦静電氣的にスプレーすること、加熱することによって該粉末を溶融すること、ならびに滑らかな膜が形成された後に、例えば中圧水銀ランプ、メタルハライドランプまたはキセノンランプを使用して紫外線および/または可視光で該コーティングを放射線硬化することを含む。放射線硬化性粉末コーティングの、それらの熱硬化性対応物をしのぐ特別な利点は、粉末粒子を溶融した後の流下時間が遅延されることで、滑らかな高光沢コーティングの形成を確実にすることができることである。熱硬化性系とは対照的に、放射線硬化性粉末コーティングが配合されることで、それらの寿命を縮めるという望まれない効果がなく、より低い温度で溶融することができる。この理由により、それらは、熱感受性基板、例えば木材またはプラスチックのためのコーティングとしても適当である。該新規光開始剤系に加えて、粉末コーティング配合物には、紫外線吸収剤が含まれ得る。適切な例は、上記に1. - 8欄で列挙されている。

【0224】

該新規光硬化性組成物は、例えば、全ての種類の基板、例えば木材、織物、紙、セラミックス、ガラス、プラスチック、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィンまたは酢酸セルロースなど、殊に膜の形態のもの、ならびにその上保護層を適用することかまたは画像状露光の手段によって画像を発生させることが意図される金属、例えばAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgまたはCoおよびGaAs、SiまたはSiO₂などのためのコーティング材料として適当である。

【0225】

該新規放射線感受性組成物は、さらに、光に対する非常に高い感受性を有するとともに膨潤することなく水性アルカリ性媒体中で現像することができるネガ型レジストとしての用途が見出される。それらは、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷のための印刷形態もしくはスクリーン印刷形態の生成に、凸版複写物の生成に、例えば点字におけるテキストの生成に、切手の生成に、ケミカルミリングにおける使用に、または集積回路の生成におけるマイクロレジストとして適当である。該組成物は、さらに、光パターン化可能な誘電体層またはコーティング、カプセル化材料、ならびにコンピューターチップ、プリント板および他の電気部品または電子部品の生成における絶縁コーティングとして使用することができる。可能な層支持体、およびコーティング基板の加工条件は、まさに多様である。

【0226】

該新規組成物は、その上、感光性熱硬化型樹脂組成物およびその使用によってはんだレジストパターンを形成する方法に関係し、より特別には、印刷回路板の生成、金属物品の高精度な製作、ガラスおよび石製物品のエッチング、プラスチック物品のレリーフ、ならびに印刷プレートの製造のための材料として有用な、ならびに特に印刷回路板のためのはんだレジストとして有用な新規感光性の熱硬化型樹脂組成物に関係し、パターンを有する

フォトマスクを介する化学線に選択的に樹脂組成物の層を露光するステップ、および層の未露光部分を現像するステップによってはんだレジストパターンを形成する方法に係る。

【0227】

はんだレジストは、溶融はんだが無関係部分に付着するのを防止するとともに回路を保護する目的で、印刷回路板へ所定部分のはんだ付け中に使用される物質である。したがって、高い付着、耐絶縁性、はんだ温度に対する耐性、溶媒に対する耐性、アルカリに対する耐性、酸に対する耐性、およびメッキに対する耐性のような特性を保有することが必要とされる。

【0228】

本発明による光硬化性組成物は良好な熱安定性を有し、酸素による阻害に対して十分に耐性であるので、それらは、カラーフィルターまたは色モザイク系、例えばEP320264に記載されているものなどの生成に特に適当である。カラーフィルターは、通常、フラットパネルディスプレイ、例えばLCD、PDP（プラズマパネルディスプレイ）、EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイおよび投射システムなど、画像センサー、CCD（電荷結合素子）、ならびにスキャナー、デジタルカメラおよびビデオカメラのためのCMOS（相補型金属酸化物半導体）センサーの製造において用いられる。

【0229】

カラーフィルターは、通常、ガラス基板上に赤色、緑色および青色のピクセルならびにブラックマトリックスを形成することによって製造される。これらのプロセスにおいて、本発明による光硬化性組成物が用いられ得る。特に好ましい使用法は、本発明の光感受性樹脂組成物に赤色、緑色および青色の着色剤、染料および顔料を添加すること、該組成物で基板をコーティングすること、短い熱処理でコーティングを乾燥させること、化学放射線にコーティングをパターン露光すること、ならびにそれに続いてアルカリ性現像剤水溶液中でパターンを現像することおよび任意で熱処理することを含む。したがって、このプロセスを用いて、赤色、緑色および青色の顔料コーティングを任意の所望の順序で互いの上に続けて適用することによって、赤色、緑色および青色のピクセルを持つカラーフィルター層が生成され得る。

【0230】

現像は、適当なアルカリ現像溶液で重合化されなかった部位を洗浄することによって実施される。このプロセスは、複数の色を有する画像を形成するために反復される。

【0231】

本発明の光感受性樹脂組成物において、少なくとも1つもしくは複数の画素が透明基板上に形成され、次いで透明基板の上記画素が形成されていない側から露光が与えられるプロセスを用いて、上記画素は、光遮蔽マスクとして利用することができる。この場合において、例えば、全体的露光が与えられる場合において、マスクの位置調整は不必要になり、その位置ずれに対する懸念が取り除かれる。そして、上記画素が形成されていない部分の全てを硬化することが可能である。さらに、この場合において、光遮蔽マスクを部分的に使用することによって、上記画素が形成されていない部分の一部を現像および取り除くことが同様に可能である。

【0232】

いずれの場合においても、先に形成された画素と、後に形成された画素との間にギャップが形成されないので、本発明の組成物は、例えばカラーフィルターのための形成材料に適当である。具体的には、赤色、緑色および青色の着色剤、染料および顔料が本発明の光感受性樹脂組成物に添加され、画像を形成するためのプロセスが反復されることで、赤色、緑色および青色の画素を形成する。次いで、例えば黒の着色材料、染料および顔料が添加される光感受性樹脂組成物が全体面に提供される。全体的露光（または光遮蔽マスクを介する部分的露光）がその上に提供されることで、赤色、緑色および青色の画素間のスペース全体（または光遮蔽マスクの部分的領域以外全て）に黒色の画素を形成することができる。

10

20

30

40

50

【0233】

光感受性樹脂組成物が基板上にコーティングされ、乾燥されるプロセスに加えて、本発明の光感受性樹脂組成物は、層転写材料のために同様に使用することができる。つまり、光感受性樹脂組成物は、一時的な支持体上に、好ましくはポリエチレンテレフタレート膜上に、あるいは酸素遮蔽層および剥離層、または剥離層および酸素遮蔽層が提供されるポリエチレンテレフタレート膜上に直接、層状に提供される。通常、合成樹脂で作製されている除去可能なカバーシートが、取扱いにおける保護のためにその上に積層される。さらに、アルカリ可溶性の熱可塑性樹脂層および中間層が一時的な支持体上に提供されており、さらに光感受性樹脂組成物層がその上に提供されている層構造が同様に適用され得る（JP 5-173320-A）。

10

【0234】

上記カバーシートは、使用時に除去され、光感受性樹脂組成物層が永久的な支持体上に積層される。引き続き、酸素遮蔽層および剥離層が提供されている場合にはそれらの層と一時的な支持体との間で、剥離層および酸素遮蔽層が提供されている場合には剥離層と酸素遮蔽層との間で、ならびに剥離層または酸素遮蔽層のいずれかも提供されていない場合には一時的な支持体と光感受性樹脂組成物層との間で剥離が実施され、一時的な支持体が除去される。

【0235】

金属支持体、ガラス、セラミックス、および合成樹脂膜は、カラーフィルターのための支持体として使用することができる。透明であり、優れた寸法安定性を有するガラスおよび合成樹脂膜が特に好ましい。

20

【0236】

光感受性樹脂組成物層の厚さは、通常0.1マイクロメートルから50マイクロメートル、特に0.5マイクロメートルから5マイクロメートルである。

【0237】

本発明の光感受性樹脂組成物がアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性のモノマーもしくはオリゴマーを含有し、さらに少量の水混和性有機溶媒をそこに添加することによって製造された現像剤溶液が同様に含まれるならば、アルカリ性物質の希釈水溶液が、本発明の光感受性樹脂組成物のための現像剤溶液として使用され得る。

【0238】

適当なアルカリ性材料の例としては、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩（例えば、重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩（例えば、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩（例えば、メタケイ酸ナトリウムおよびメタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、水酸化テトラアルキルアンモニウム（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム）、またはリン酸三ナトリウムが挙げられる。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%から30重量%であり、pHは、好ましくは8から14である。

30

【0239】

水混和性の適当な有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、メチルー3-メトキシプロピオネート、n-酢酸ブチル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イブシロン-カプロラクトン、ガンマー-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、イブシロン-カプロラクタム、およびN-メチルーピロリジノンが挙げられる。水混和性有機溶媒の濃度は、0.1重量

40

50

%から30重量%である。

【0240】

さらに、表面活性剤が添加され得る。表面活性剤の濃度は、好ましくは0.001重量%から10重量%である。こうした添加剤は当技術分野において知られている。

【0241】

本発明の光感受性樹脂組成物は、アルカリ性化合物を含有しない2種以上の溶媒のブレンドを含めて、有機溶媒で現像することもできる。適当な溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-酢酸ブチル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イブシロン-カプロラクトン、ガンマー-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸アミド、乳酸エチル、乳酸メチル、イブシロン-カプロラクタム、およびN-メチルピロリジノンが挙げられる。任意で、なお透明な溶液が得られるとともに光感受性組成物の未露光部位の十分な可溶性が維持されるレベルまで、これらの溶媒に水が添加され得る。

【0242】

現像剤溶液は、当業者に知られている全ての形態で、例えば浴溶液、パドル、またはスプレー溶液の形態で使うことができる。光感受性樹脂組成物層の非硬化部分を除去するために、回転式ブラシで擦ることおよび湿ったスポンジで擦ることなどの方法を組み合わせることができる。通常、現像剤溶液の温度は、好ましくは室温から40℃くらいである。現像時間は、光感受性樹脂組成物の特定の種類、現像剤溶液のアルカリ度および温度、ならびに有機溶媒が添加される場合においては有機溶媒の種類および濃度に従って変更できる。通常、それは10秒から2分である。現像加工の後に濯ぎステップを設けることが可能である。

【0243】

最終熱処理は、好ましくは現像加工の後に実施される。したがって、露光することによって光重合される層（後文において、光硬化層と称される）を有する支持体は、電気炉および乾燥器内で加熱されるか、あるいは光硬化層が赤外ランプを照射されるかまたはホットプレート上で加熱される。加熱の温度および時間は、使用される組成物および形成層の厚さに依存する。一般に、加熱は、好ましくは、約120℃から約250℃で約5分から約60分の間で施される。

【0244】

顔料系カラーフィルターレジスト組成物を含めて、本発明による組成物中に含むことができる顔料は、好ましくは加工顔料、例えば、アクリルの樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、マレイン酸樹脂およびエチルセルロース樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂中に顔料を微細分散することによって製造された粉末状またはペースト状の生成物である。

【0245】

赤色顔料は、例えば、単独でアントラキノン型顔料、単独でジケトピロロピロール型顔料、それらの混合物、またはそれらの少なくとも1種およびジスアゾ型黄色顔料もしくはイソインドリン型黄色顔料からなる混合物、特に、C. I. Pigment Red 177単独、C. I. Pigment Red 254単独、C. I. Pigment Red 177およびC. I. Pigment Red 254の混合物、またはC. I. Pigment Red 177およびC. I. Pigment Red 254の少なくとも1つのメンバーならびにC. I. Pigment Yellow 83もしくはC. I. Pigment Yellow 139からなる混合物（「C. I.」は、当業者に知られているとともに公的に利用可能なColor Indexを指す）を含む。

【0246】

顔料についてのさらなる適当な例は、C. I. Pigment Red 9、97、105、122、123、144、149、168、176、179、180、185、202、207、209、214、222、242、244、255、264、272、およびC. I. Pigment Yellow 12、13、14、17、20、24、31、53、55、93、95、109、110、128、129、138、139、150、153、154、155、166、168、185、199、213、およびC. I. Pigment Orange 43である。

【0247】

赤色用の染料の例は、C. I. Solvent Red 25、27、30、35、49、83、89、100、122、138、149、150、160、179、218、230、C. I. Direct Red 20、37、39、44、ならびにC. I. Acid Red 6、8、9、13、14、18、26、27、51、52、87、88、89、92、94、97、111、114、115、134、145、151、154、180、183、184、186、198、C. I. Basic Red 12、13、C. I. Disperse Red 5、7、13、17および58である。

【0248】

赤色染料は、黄色および／またはオレンジ色の染料との組合せで使用するすることができる。緑色顔料は、例えば、単独でハロゲン化フタロシアニン型顔料、またはジスアゾ型黄色顔料、キノフタロン型黄色顔料もしくは金属錯体とのその混合物、特に、C. I. Pigment Green 7単独、C. I. Pigment Green 36単独、またはC. I. Pigment Green 7、C. I. Pigment Green 36の少なくとも1つのメンバーおよびC. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 138もしくはC. I. Pigment Yellow 150からなる混合物を含む。他の適当な緑色顔料は、C. I. Pigment Green 15、25および37である。

【0249】

適当な緑色染料のための例は、C. I. Acid Green 3、9、16、C. I. Basic Green 1および4である。

【0250】

適当な青色顔料のための例は、単独またはジオキサジン型すみれ色顔料との組合せのいずれかで使用されるフタロシアニン型顔料、例えば、C. I. Pigment Blue 15：6単独、C. I. Pigment Blue 15：6およびC. I. Pigment Violet 23の組合せである。青色顔料のためのさらなる例は、C. I. Pigment Blue 15：3、15：4、16、22、28および60のようなものである。他の適当な顔料は、C. I. Pigment Violet 14、19、23、29、32、37、177およびC. I. Orange 73である。

【0251】

適当な青色染料のための例は、C. I. Solvent Blue 25、49、68、78、94、C. I. Direct Blue 25、86、90、108、C. I. Acid Blue 1、7、9、15、103、104、158、161、C. I. Basic Blue 1、3、9、25、およびC. I. Disperse Blue 198である。

【0252】

ブラックマトリックスのための光重合体組成物の顔料は、好ましくは、カーボンブラック、チタンブラックおよび酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1つのメンバーを含む。しかしながら、全体で黒い外観を与える他の顔料の混合物も使用することができる。例えば、C. I. Pigment Black 1、7および31も、単独または組合せで使用するすることができる。

【0253】

10

20

30

40

50

カラーフィルタのために使用される染料の他の例は、C. I. Solvent Yellow 2、5、14、15、16、19、21、33、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162、C. I. Disperse Yellow 3、4、7、31、54、61、201、C. I. Direct Yellow 1、11、12、28、C. I. Acid Yellow 1、3、11、17、23、38、40、42、76、98、C. I. Basic Yellow 1、C. I. Solvent Violet 13、33、45、46、C. I. Disperse Violet 22、24、26、28、C. I. Acid Violet 49、C. I. Basic Violet 2、7、10、C. I. Solvent Orange 1、2、5、6、37、45、62、99、C. I. Acid Orange 1、7、8、10、20、24、28、33、56、74、C. I. Direct Orange 1、C. I. Disperse Orange 5、C. I. Direct Brown 6、58、95、101、173、C. I. Acid Brown 14、C. I. Solvent Black 3、5、7、27、28、29、35、45 および 46 である。

10

【0254】

カラーフィルタを製造する一部の特殊の場合において、補色である黄、マゼンタ、シアンおよび任意で緑が、赤色、緑色および青色の代わりに使用される。カラーフィルタのこの型のための黄色として、上述されている黄色の顔料および染料が用いられ得る。マゼンタ色に適当な着色料の例は、C. I. Pigment Red 122、144、146、169、177、C. I. Pigment Violet 19 および 23 である。シアンの例は、アルミニウムフタロシアニン顔料、チタンフタロシアニン顔料、コバルトフタロシアニン顔料、およびスズフタロシアニン顔料である。

20

【0255】

任意の色のため、2 種超の顔料の組合せも使用することができる。カラーフィルタ用途において殊に適当であるのは、上述されている顔料を樹脂中に微細分散することによって製造される粉末状の加工顔料である。

【0256】

合計固体構成成分中における顔料（様々な色の顔料および樹脂）の濃度は、例えば、5 重量%から 80 重量%の範囲、特に 20 重量%から 45 重量%の範囲である。

30

【0257】

カラーフィルタレジスト組成物中における顔料は、好ましくは、可視光の波長（400 nm から 700 nm）より小さい平均粒子径を有する。特に好ましいのは、<100 nm の平均顔料直径である。

【0258】

必要ならば、顔料は、液配合物中における顔料の分散安定性を改善するための分散剤を用いる顔料の予備処理によって、感光性組成物中で安定化させることができる。適当な添加剤は上に記載されている。

【0259】

好ましくは、本発明によるカラーフィルタレジスト組成物は、追加として少なくとも 1 種の付加重合性のモノマー化合物を構成成分（a）として含有する。

40

【0260】

カラーフィルタレジスト用途のためのエチレン性不飽和化合物（a）も、上に記載されている通りである。

【0261】

ポリオールに基づく構成成分（a）としてのエステル of 適当な例は、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレー

50

ト、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートモノオキサレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートモノ（2-ヒドロキシエチル）エーテル、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレートおよびトリ（メタ）アクリレート、200から1500の分子量を持つポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ジペンタエリスリトールトリイタコネート、ジペンタエリスリトールペンタイタコネート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、エチレングリコールジマレエート、ジエチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート、ソルビトールテトラマレエート、またはそれらの混合物である。

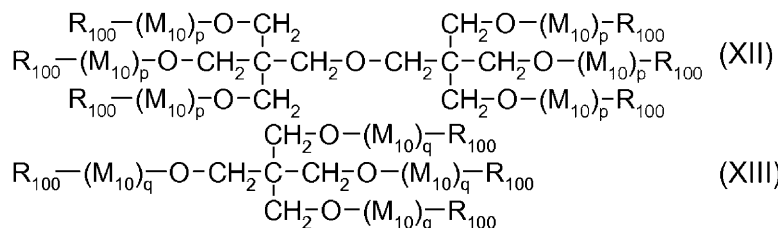
10

20

【0262】

他の例は、以下の式（XII）および（XIII）：

【化132】



30

に示されているペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトール誘導体であり、式中、
 M_{10} は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ または $-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]-$ であり、
 R_{100} は、 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ または $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、
 p は、0 から 6（ p の合計：3～24）であり、 q は、0 から 6（ q の合計：2～16）である。

40

【0263】

ポリエポキシドの例は、上述されているポリオールおよびエピクロロヒドリンに基づくものである。典型例は、ビス（4-グリシジルオキシフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）フルオレン、ビス〔4-（2-グリシジルオキシエトキシ）フェニル〕メタン、2, 2-ビス〔4-（2-グリシジルオキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（2-グリシジルオキシエトキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス〔4-（2-グリシジルオキシエトキシ）フェニル〕フルオレン、ビス〔4-（2-グリシジルオキ

50

シプロポキシ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(2-グリシジルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(2-グリシジルオキシプロポキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス[4-(2-グリシジルオキシプロポキシ)フェニル]フルオレン、ならびにフェノールノボラックおよびクレゾールノボラックのグリシジルエーテルである。

【0264】

ポリエポキシドに基づく構成成分(a)の典型例は、2, 2-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリロキシ)プロポキシ}フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリロキシ)プロポキシエトキシ}フェニル]プロパン、9, 9-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリロキシ)プロポキシ}フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリロキシ)プロポキシエトキシ}フェニル]フッ素、およびノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物である。

【0265】

上述されているポリオールまたはポリエポキシドと、ヒドロキシ基を持つ不飽和化合物、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコールなどとの反応から得られるポリエーテルも、構成成分(a)として使用することができる。

【0266】

適当な構成成分(a)のための他の例は、ポリイソシアネート、およびヒドロキシ基を有する不飽和化合物から、またはポリイソシアネート、ポリオール、およびヒドロキシ基を有する不飽和化合物から誘導される不飽和ウレタンである。

【0267】

他の例は、鎖にエチレン性不飽和基を有するポリエステル、ポリアミドまたはポリウレタンである。適当な不飽和のポリエステルおよびポリアミドは、例えばマレイン酸およびジオールまたはジアミンからも誘導される。マレイン酸の一部は、他のジカルボン酸によって置き換えることができる。ポリエステルおよびポリアミドは、ジカルボン酸およびエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンから、殊に、例えば6個から20個のC原子の相対的に長鎖を持つものから誘導することもできる。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和ジイソシアネートで、および不飽和またはそれぞれ飽和のジオールで構成されるものである。

【0268】

側鎖にアクリレート基またはメタクリレート基を持つ他の適当なポリマーは、例えば、溶媒可溶性またはアルカリ可溶性のポリイミド前駆体、例えば、主鎖または分子中のエステル基のいずれかに結合されている光重合性側基を有するポリ(アミド酸エステル)化合物、即ちEP624826によるポリ(アミド酸エステル)化合物である。こうしたオリゴマーまたはポリマーは、高感度のポリイミド前駆体レジストを製造するために、任意で、多官能性(メタ)アクリレートのような反応性希釈剤とともに配合することができる。

【0269】

構成成分(a)のさらなる例は、その上、分子構造内に少なくとも1個のカルボキシル官能基および少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有するポリマーまたはオリゴマー、例えば飽和または不飽和の多塩基酸無水物と、フェノールノボラックまたはクレゾールノボラックエポキシ樹脂および不飽和モノカルボン酸の反応の生成物との反応によって得られる樹脂など、例えば、EB9696、UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025、Nippon Kayaku Co.、LTDなどの市販製品である。多塩基酸無水物の例は、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、イタコン酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、グルタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、ジグリコール酸無水物、イミノ二酢酸無水物、1, 1-シクロペンタン二酢酸無水物、3, 3-ジメチルグルタル酸無水物、3-エチル-3-メチルグルタル酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、ホモフタル酸無水物、トリメリト酸無水物、クロレンド酸無水物

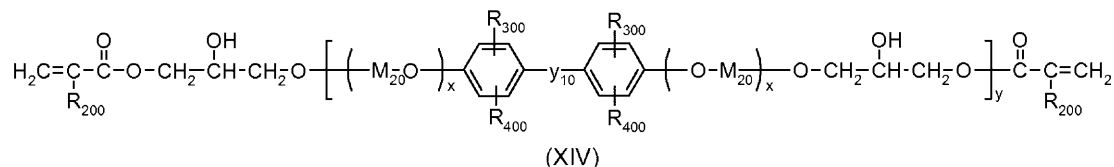
、ピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物である。

【0270】

他の例は、式(XIV)の化合物と1種もしくは複数の上述の多塩基酸無水物との重縮合反応および／または付加反応からの生成物である。

【0271】

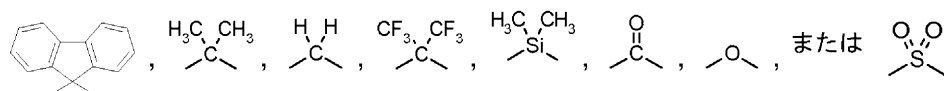
【化133】



10

式中、Y₁₀は、

【化134】



であり、

20

R₂₀₀は、水素またはメチルであり、

R₃₀₀およびR₄₀₀は、互いに独立して、水素、メチル、ClまたはBrであり、M₂₀は、1個から10個の炭素原子を有する置換または非置換アルキレンであり、xは、0から5であり、yは、1から10である。構成成分(a)としてのこうした化合物の例は、JP2002-206014A、JP2004-69754A、JP2004-302245A、JP2005-77451A、JP2005-316449A、JP2005-338328AおよびJP3754065B2に記載されている。

【0272】

上述されている通りのポリマーまたはオリゴマーは、例えば、約1,000から1,000,000、好ましくは2,000から200,000の分子量、および約10mg KOH/gから200mg KOH/g、好ましくは20mg KOH/gから180mg KOH/gの酸値を有する。

30

【0273】

好ましい光重合性組成物は、構成成分(a)として、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合および少なくとも1個のカルボン酸基を有する化合物、特に、カルボン酸基含有ポリマーのカルボキシル基の一部にエポキシ基含有不飽和化合物を付加することによって得られる反応生成物、または下記に示される化合物と1種もしくは複数の多塩基酸無水物との反応生成物を含む。さらに好ましい構成成分(a)は、式XIVの化合物と1種もしくは複数の多塩基酸無水物との反応から得られる化合物を含む。

【0274】

40

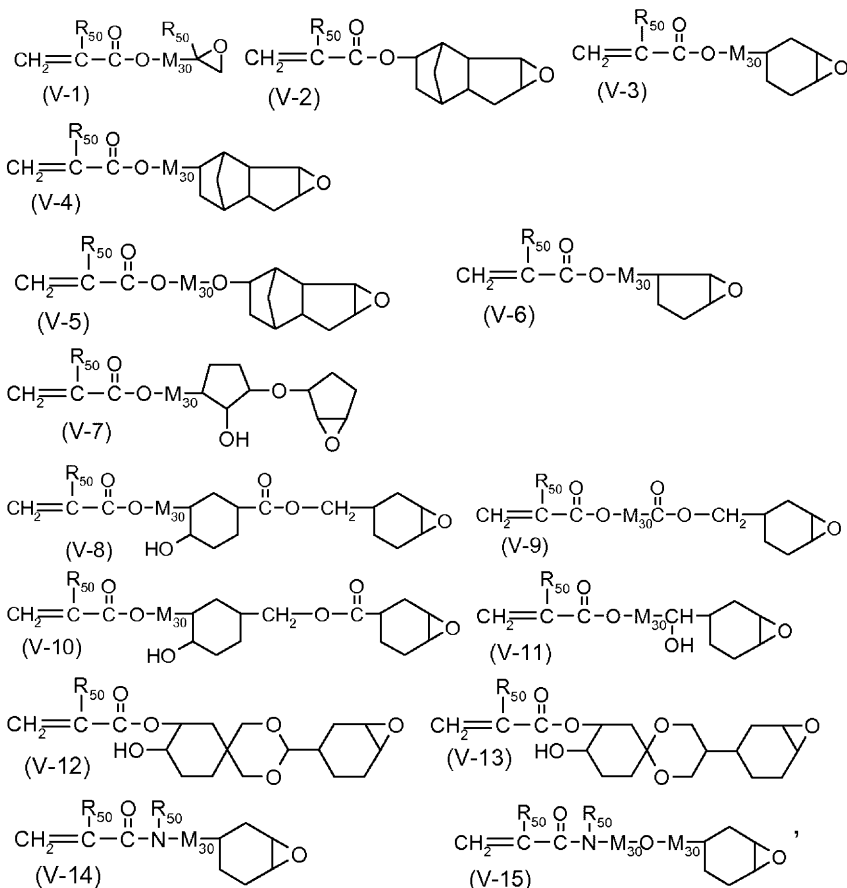
さらなる例は、カルボン酸基含有ポリマーのカルボキシル基の一部にエポキシ基含有不飽和化合物を付加することによって得られる反応生成物である。カルボン酸含有ポリマーとして、不飽和カルボン酸化合物と1種もしくは複数の重合性化合物との反応から結果として得られる上述のバインダーポリマーは、例えば、(メタ)アクリル酸、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレンおよび2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのコポリマー、(メタ)アクリル酸、スチレンおよびα-メチルスチレンのコポリマー、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、スチレンおよびベンジル(メタ)アクリレートのコポリマー、(メタ)アクリル酸およびスチレンのコポリマー、(メタ)アクリル酸およびベンジル(メタ)アクリレートのコポリマー、ならびにテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、スチレンおよび(メタ)アクリル酸のコポリマーなどである。

50

【0275】

エポキシ基を有する不飽和化合物の例は、下記で式（V-1）～（V-15）；

【化135】



10

20

30

において与えられており、式中、 R_{50} は、水素またはメチル基であり、 M_{30} は、1 個から 10 個の炭素原子を有する置換または非置換アルキレンである。

【0276】

これらの化合物の中で、脂環式エポキシ基を有する化合物が特に好ましく、なぜならば、これらの化合物がカルボキシ基含有樹脂との高い反応性を有しており、したがって反応時間が短縮され得るからである。これらの化合物は、さらに、反応のプロセスにおいてゲル化を引き起こさず、反応を安定して実施することを可能にする。他方では、アクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルは、感受性および耐熱性の観点から有利であり、なぜならば、それらは低分子量を有し、エステル化の高い変換を与えることができるからである。

【0277】

上述されている化合物の具体例は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンおよびアクリル酸のコポリマーまたはメチルメタクリレートおよびアクリル酸のコポリマーと、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートとの反応生成物である。

40

【0278】

ヒドロキシ基を有する不飽和化合物、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびグリセロールモノ（メタ）アクリレートなどは、上述されているエポキシ基含有不飽和化合物の代わりに、カルボン酸基含有ポリマーのための反応物として使用することができる。

【0279】

他の例は、無水物含有ポリマーの半エステル、例えば無水マレイン酸および1種もしくは複数の他の重合性化合物のコポリマーと、アルコール性ヒドロキシ基を有する（メタ）

50

アクリレート、例えば 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなど、またはエポキシ基を有する（メタ）アクリレート、例えば、式（V-1）-（V-15）に記載されている化合物などとの反応生成物である。

【0280】

アルコール性ヒドロキシ基を有するポリマー、例えば 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ベンジルメタクリレートおよびスチレンのコポリマーなどと、（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリルクロリドとの反応生成物も、構成成分（a）として使用することができる。

【0281】

他の例は、二塩基酸無水物および少なくとも 2 個のエポキシ基を有する化合物の反応に続いて不飽和化合物とのさらなる反応から得られる末端不飽和基を持つポリエステルと、多塩基酸無水物との反応生成物である。

【0282】

さらなる例は、飽和または不飽和の多塩基酸無水物と、上に記述されている通りのカルボン酸含有ポリマーのカルボキシル基の全てにエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物を付加することによって得られる反応生成物との反応によって得られる樹脂である。

【0283】

光重合性化合物は、単独でまたは任意の所望の混合物中で使用することができる。

【0284】

カラーフィルターレジスト組成物において、光重合性組成物に含有されるモノマーの全体の量は、組成物の全体の固形分に対して好ましくは 5 重量%から 80 重量%、特に 10 重量%から 70 重量%、即ち溶媒（単数または複数）を除く全ての構成成分量である。

【0285】

アルカリ性水溶液に可溶性および水に不溶性である、カラーフィルターレジスト組成物中で使用されるバインダーとして、例えば、分子中に 1 個もしくは複数の酸基および 1 個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する重合性化合物のホモポリマー、またはそれらの 2 つ以上の種類のコポリマー、ならびに 1 種もしくは複数の重合性化合物であってこれらの化合物と共重合性の 1 個もしくは複数の不飽和結合を有するとともに酸基を含有しない 1 種もしくは複数の重合性化合物のコポリマーが使用され得る。こうした化合物は、分子中に 1 個もしくは複数の酸基および 1 個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する低分子化合物の 1 つもしくは複数の種類と、1 種もしくは複数の重合性化合物であってこれらの化合物と共重合性の 1 個もしくは複数の不飽和結合を有するとともに酸基を含有しない 1 種もしくは複数の重合性化合物とを共重合させることによって得ることができる。酸基の例は、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-SO_2NHCO-$ 基、フェノール性ヒドロキシ基、 $-SO_2NH-$ 基、および $-CO-NH-CO-$ 基である。それらの中で、 $-COOH$ 基を有する高分子化合物は特別に好ましい。

【0286】

好ましくは、カラーフィルターレジスト組成物中における有機ポリマーバインダーは、付加重合性のモノマー単位として、少なくとも不飽和有機酸化合物、例えばアクリル酸、およびメタクリル酸などを含むアルカリ可溶性コポリマーを含む。ポリマーバインダーのためのさらなるコモノマーとして、不飽和有機酸エステル化合物、例えばアクリル酸メチル、エチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、およびスチレンなどを使用することで、特性、例えばアルカリ可溶性、付着剛性、耐化学性などのバランスをとることが好ましい。

【0287】

有機ポリマーバインダーは、例えば、US 5368976 に記載されている通りのような、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーのいずれかであってよい。

【0288】

分子中に 1 個もしくは複数の $-COOH$ 基および 1 個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する重合性化合物の例は、（メタ）アクリル酸、2-カルボキシエチル（メタ）アク

10

20

30

40

50

リル酸、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕スクシネート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕アジペート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕フタレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ヘキサヒドロフタレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕マレエート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕スクシネート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕アジピテート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕フタレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕ヘキサヒドロフタレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕マレエート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕スクシネート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕アジピテート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕フタレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕ヘキサヒドロフタレート、モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕マレエート、3-（アルキルカルバモイル）アクリル酸、 α -クロロアクリル酸、マレイン酸、モノエステル化マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸、および ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートである。

10

【0289】

ビニルベンゼンスルホン酸および2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸は、1個もしくは複数の $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および1個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する重合性化合物例である。

20

【0290】

N-メチルスルホニル（メタ）アクリルアミド、N-エチルスルホニル（メタ）アクリルアミド、N-フェニルスルホニル（メタ）アクリルアミド、およびN-（p-メチルフェニルスルホニル）（メタ）アクリルアミドは、1個もしくは複数の $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ 基および1個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する重合性化合物の例である。

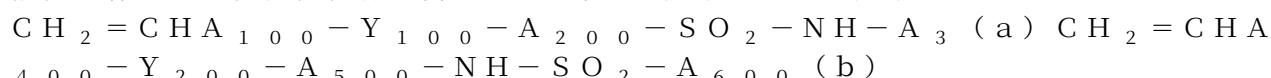
【0291】

分子中に1個もしくは複数のフェノール性ヒドロキシ基および1個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する重合性化合物の例としては、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、ジヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニルチオエチル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、およびジヒドロキシフェニルチオエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

30

【0292】

分子中に1個もしくは複数の $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 基および1個もしくは複数の重合性不飽和結合を有する重合性化合物の例としては、式（a）または（b）：



によって表される化合物が挙げられ、式中、 Y_{100} および Y_{200} は各々、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONA}_{700}-$ 、または単結合を表し； A_{100} および A_{400} は各々、Hまたは CH_3 を表し； A_{200} および A_{500} は各々、置換基を任意で有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、もしくはアラルキレンを表すか、またはエーテル基およびチオエーテル基が挿入されている $\text{C}_2\sim\text{C}_{12}$ アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、もしくはアラルキレンを表し； A_{300} および A_{600} は各々、Hを表すか、置換基を任意で有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表し；および A_{700} は、Hを表すか、置換基を任意で有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。

40

【0293】

1個もしくは複数の $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基および1個もしくは複数の重合性不飽和結

50

合を有する重合性化合物としては、マレイミドおよびN-アクリロイル-アクリルアミドが挙げられる。これらの重合性化合物は、環が重合によって主要鎖と一緒に形成されている-CO-NH-CO-基を含む高分子化合物になる。さらに、各々が-CO-NH-CO-基を有するメタクリル酸誘導体およびアクリル酸誘導体が同様に使用され得る。こうしたメタクリル酸誘導体およびアクリル酸誘導体としては、例えば、メタクリルアミド誘導体、例えばN-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-ブタノイルメタクリルアミド、N-ペンタノイルメタクリルアミド、N-デカノイルメタクリルアミド、N-ドデカノイルメタクリルアミド、N-ベンゾイルメタクリルアミド、N-(p-メチルベンゾイル)メタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド、N-(ナフチル-カルボニル)メタクリルアミド、N-(フェニルアセチル)-メタクリルアミド、および4-メタクリロイルアミノフタルイミドなど、ならびにこれらと同じ置換基を有するアクリルアミド誘導体が挙げられる。これらの重合性化合物は、側鎖中に-CO-NH-CO-基を有する化合物に重合する。

10

【0294】

1個もしくは複数の重合性不飽和結合を有し、酸基を含有しない重合性化合物の例としては、(メタ)アクリル酸のエステル、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、イソボルニルメタ(アクリレート)、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレートなど；ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ポリクロロスチレン、フルオロスチレン、プロモスチレン、エトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレン、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、インデン、1-メチルインデンなど；ビニルエステルまたはアリルエステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレート、ビニルベンゾエート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバーレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニルフェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、ビニルサリチレート、ビニルクロロベンゾエート、ビニルテトラクロロベンゾエート、ビニルナフトエート、アリルアセテート、アリルプロピオネート、アリルブチレート、アリルピバレート、アリルベンゾエート、アリルカプロエート、アリルステアレート、アリルアセトアセテート、アリルラクテートなど；ビニルエーテルまたはアリルエーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルヘキシルエーテル、ビニルオクチルエーテル、ビニルエチルヘキシルエーテル、ビニルメトキシエチルエーテル、ビニルエトキシエチルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、ビニルヒドロキシエチルエーテ

20

30

40

50

ル、ビニルエチブチルエーテル、ビニルヒドロキシエトキシエチルエーテル、ビニルジメチルアミノエチルエーテル、ビニルジエチルアミノエチルエーテル、ビニルブチルアミノエチルエーテル、ビニルベンジルエーテル、ビニルテトラヒドロフルフリルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、ビニルジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントリルエーテル、アリルグリシジルエーテルなど；アミド型不飽和化合物、例えば（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジブチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルヘキシル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジシクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジフェニル（メタ）アクリルアミド、N－メチル－N－フェニル（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル－N－メチル（メタ）アクリルアミド、N－メチル（メタ）－アクリルアミド、N－エチル（メタ）アクリルアミド、N－プロピル（メタ）アクリルアミド、N－ブチル（メタ）－アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N－ヘブチル（メタ）アクリルアミド、N－オクチル（メタ）アクリルアミド、N－エチヘキシル（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドシクロヘキシル、N－ベンジル（メタ）アクリルアミド、N－フェニル（メタ）アクリルアミド、N－トリル（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、N－ナフチル（メタ）アクリルアミド、N－フェニルスルホニル（メタ）アクリルアミド、N－メチルフェニルスルホニル（メタ）アクリルアミドおよびN－（メタ）アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、N－ブトキシアクリルアミドなど；ポリオレフィン型化合物、例えばブタジエン、イソプレン、およびクロロプレンなど；（メタ）アクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、マレイミド、N－フェニルマレイミド、N－メチルフェニルマレイミド、N－メトキシフェニルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド、N－アルキルマレイミド、マレイン酸無水物、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリブチル（メタ）アクリレートマクロモノマー；クロトネート、例えばブチルクロトネート、ヘキシルクロトネート、グリセリンモノクロトネートなど；およびイタコネート、例えばジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネートなど；ならびにマレエートまたはフマレート、例えばジメチルマレエート、ジブチルフマレートなどから選択される、重合性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。

10

20

30

【0295】

コポリマーの好ましい例は、メチル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸のコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸のコポリマー、メチル（メタ）アクリレート／、エチル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸のコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびスチレンのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸および2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのコポリマー、メチル（メタ）アクリレート／、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびスチレンのコポリマー、メチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートのコポリマー、メチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマーのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマーのコポリマー、テトラ－ヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、スチレンおよび（メタ）アクリル酸のコポリマー、メチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートおよびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2－ヒドロキシ－3－

40

50

フェノキシプロピル（メタ）アクリレートおよびポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマーのコポリマー、メチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマーのコポリマー、N-フェニルマレイミド、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸およびスチレンのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、N-フェニルマレイミド、モノー〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕スクシネートおよびスチレンのコポリマー、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、N-フェニルマレイミド、モノー〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕スクシネートおよびスチレンのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、N-フェニルマレイミド、グリセロールモノ（メタ）アクリレートおよびスチレンのコポリマー、ベンジル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、N-フェニルマレイミド、グリセロールモノ（メタ）アクリレートおよびスチレンのコポリマー、ならびにベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、N-シクロヘキシルマレイミドおよびスチレンのコポリマーである。

【0296】

ヒドロキシスチレンのホモポリマーもしくはコポリマーまたはノボラック型フェノール樹脂、例えば、ポリ（ヒドロキシスチレン）およびポリ（ヒドロキシスチレン-c o-ビニルシクロヘキサノール）、ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、およびハロゲン化フェノールノボラック樹脂が同様に使用され得る。より具体的に、それとしては、例えば、メタクリル酸コポリマー、アクリル酸コポリマー、イタコン酸コポリマー、クロトン酸コポリマー、例えばコモノマーとしてスチレンを持つ無水マレイン酸コポリマー、およびマレイン酸コポリマー、ならびに部分エステル化マレイン酸コポリマーが挙げられ、各々、例えば、JP 59-44615-B4（「JP-B4」という用語は、本明細書で使用される場合、審査された日本特許公報を指す）、JP 54-34327-B4、JP 58-12577-B4、およびJP 54-25957-B4、JP 59-53836-A、JP 59-71048-A、JP 60-159743-A、JP 60-258539-A、JP 1-152449-A、JP 2-199403-A、ならびにJP 2-199404-Aに記載されており、これらのコポリマーは、例えばUS 5650263に開示されている通り、アミンとさらに反応させることができ；さらに、側鎖上にカルボキシル基を有するセルロース誘導体を使用することができ、特に好ましいのは、例えばUS 4139391、JP 59-44615-B4、JP 60-159743-AおよびJP 60-258539-Aに記載されている通りの、ベンジル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸のコポリマーならびにベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸および他のモノマーのコポリマーである。

【0297】

上記の有機バインダーポリマーの中でカルボン酸基を有するものに関して、感光性、コーティング膜強度、耐コーティング溶媒性および耐化学性、ならびに基板への付着を改善する目的で、カルボン酸基の一部または全てとグリシジル（メタ）アクリレートまたはエポキシ（メタ）アクリレートとを反応させることで光重合性有機バインダーポリマーを得ることが可能である。例は、JP 50-34443-B4およびJP 50-34444-B4、US 5153095、T. KudohらによるJ. Appl. Phys.、37巻（1998）、3594～3603ページ、US 5677385、ならびにUS 5650233に開示されている。

【0298】

バインダーの重量平均分子量は、好ましくは500から1,000,000、例えば3,000から1,000,000、より好ましくは5,000から400,000である。

【0299】

10

20

30

40

50

これらの化合物は、単一でまたは2つ以上の種類の混合物として使用することができる。光感受性樹脂組成物中におけるバインダーの含有量は、全体の固体物に対して好ましくは10重量%から95重量%、より好ましくは15重量%から90重量%である。

【0300】

さらに、カラーフィルターにおいて、各色の合計固体構成成分は、イオン性不純物スカベンジャー、例えばエポキシ基を有する有機化合物を含有することができる。合計固体構成成分におけるイオン性不純物スカベンジャーの濃度は、一般に、0.1重量%から10重量%の範囲である。

【0301】

カラーフィルターの例は、殊に顔料およびイオン性不純物スカベンジャーの上記組合せに関して、EP320264に与えられている。本発明による光開始剤、即ち式I、II、III、IVまたはVの化合物は、EP320264に記載されているカラーフィルター配合物において、トリアジン開始剤化合物と置き換えることができると理解される。

【0302】

この発明による組成物は、追加として、例えばJP10-221843Aに記載されている通り酸によって活性化される架橋剤、ならびに熱的にまたは化学放射線によって酸を発生させるとともに架橋反応を活性化させる化合物を含むことができる。

【0303】

この発明による組成物は、感光性のパターンまたはコーティングを含有する潜在顔料の熱処理中に微細分散顔料に転換される潜在顔料を含むこともできる。熱処理は、潜在顔料含有光撮像性層の露光後または現像後に行うことができる。こうした潜在顔料は、例えばUS5879855に記載されている通り化学的方法、熱的方法、光分解的方法、または放射線誘発される方法の手段によって不溶性顔料に転換することができる可溶性顔料前駆体である。こうした潜在顔料のこの転換は、化学線露光でまたは酸性化合物を添加することによって酸を発生させる化合物を該組成物に添加することによって増強することができる。そのため、この発明による組成物中に潜在顔料を含むカラーフィルターレジストも製造することができる。

【0304】

カラーフィルターレジスト、こうしたレジストの組成物および加工条件のための例は、T. Kudoら、Jpn. J. Appl. Phys. 37巻(1998)3594; T. Kudoら、J. Photopolym. Sci. Technol. 9巻(1996)109; K. Kobayashi、Solid State Technol. 1992年11月、S15~S18ページ; US5368976; US5800952; US5882843; US5879855; US5866298; US5863678; JP06-230212A; EP320264; JP09-269410A; JP10-221843A; JP01-090516A; JP10-171119A、US5821016、US5847015、US5882843、US5719008、EP881541、またはEP902327によって与えられている。

【0305】

本発明の光開始剤は、カラーフィルターレジスト中、例えば、上記に例として与えられているものなどに使用することができるか、またはこうしたレジストにおける公知光開始剤と部分的もしくは全体的に置き換えることができる。本発明の新たな光開始剤の使用は、特定のバインダー樹脂、架橋剤、および前文に与えられているカラーフィルターレジスト例の配合物に限定されずに、染料または色顔料または潜在顔料との組合せにおいて任意のラジカル重合性構成成分と併せて使用することで、感光性カラーフィルターインクまたはカラーフィルターレジストを形成することができることが当業者によって理解される。

【0306】

したがって、本発明の対象はさらに、全てが感光性樹脂および顔料を含む、赤色、緑色および青色(RGB)の色要素ならびに任意でブラックマトリックスを透明基板上に設けることによって、ならびに透明電極を基板の表面上またはカラーフィルター層の表面上の

10

20

30

40

50

いずれかに設けることによって製造されるカラーフィルターであり、ここで、前記感光性樹脂は、多官能性アクリレートモノマー、有機ポリマーバインダー、および上に記載されている通りの式 I、I I、I I I、I V または V の光重合開始剤を含む。モノマーおよびバインダー構成成分、ならびに適当な顔料は、上に記載されている通りである。カラーフィルターの製造において、透明電極層は、透明基板の表面上に適用され得るか、または赤色、緑色および青色の画素およびブラックマトリックスの表面上に提供され得るかのいずれかである。透明基板は、例えば、その表面上に電極層を追加として有することができるガラス基板である。

【0307】

カラーフィルターのコントラストを改善するために異なる色の色部位間にブラックマトリックスを適用するのが好ましい。

10

【0308】

本発明の感光性組成物は、上記で明記されている通り、カラーフィルターのブラックマトリックスの製造にも適当である。前記ブラックマトリックス組成物は、例えば、本発明の式 I、I I、I I I、I V または V の光開始剤化合物、有機バインダー、特に、カルボキシ基を有する、エポキシアクリレート樹脂である有機バインダー

黒い着色材料、

ポリマー分散剤、特に、塩基性官能基を含有するポリマー分散剤を含む。

20

【0309】

当業者は、こうした配合物に精通している。上に記載されている通りの適当なブラックマトリックス組成物および構成成分（光開始剤以外）の例は、日本特許第 3 7 5 4 0 6 5 号に与えられており、本明細書によってこの開示を参照により組み込む。

【0310】

感光性組成物を使用するブラックマトリックスを形成することおよびパターン露光（即ち、適当なマスクを介する）によってフォトリソグラフィー的に黒色感光性組成物をパターン化することで赤色、緑色および青色の部位を透明基板上で分離させている黒色パターンを形成する代わりに、別法として、無機ブラックマトリックスを使用することが可能である。こうした無機ブラックマトリックスは、適当な撮像プロセス、例えばエッチレジストの手段によるフォトリソグラフィーパターンニングを利用し、エッチレジストによって保護されていない部位における無機層をエッチングし、次いで残留しているエッチレジストを除去することによって、透明基板上の堆積（即ちスパッタ）金属（即ちクロミウム）膜から形成することができる。

30

【0311】

カラーフィルター製造プロセスにおいてブラックマトリックスがどのようにおよびどのステップで適用され得るかについて知られている異なる方法がある。それは、上ですでに記述されている通り赤色、緑色および青色（RGB）のカラーフィルターの形成より前に透明基板上に直接適用され得るか、またはそれは、RGB カラーフィルターが基板上に形成された後で適用され得るかのいずれかである。

40

【0312】

液晶ディスプレイのためのカラーフィルターの異なる実施形態において、US 6 2 6 7 9 6 によると、ブラックマトリックスは、RGB カラーフィルター要素担持基板の反対側の基板上に適用することもでき、RGB カラーフィルター要素担持基板は液晶層によって前者から分離されている。

【0313】

RGB カラーフィルター要素および任意でブラックマトリックスを適用した後に透明電極層が堆積されるならば、保護層として追加のオーバーコート膜が、例えば US 5 6 5 0 2 6 3 に記載されている通りに、電極層の堆積より前にカラーフィルター層上に適用され得る。

50

【0314】

カラーフィルターのオーバーコート層を形成するため、感光性樹脂組成物または熱硬化型樹脂組成物が用いられる。本発明の感光性組成物は、こうしたオーバーコート層を形成するために使用することもでき、なぜならば、該組成物の硬化膜が、平坦性、硬さ、耐化学性および耐熱性、殊に可視領域における透過性、基板に対する付着、ならびに透明導電性膜、例えばITO膜をその上に形成するための適合性に優れているからである。保護層の製造において、保護層の、例えば基板を切断するためのスクライプ線上および固体画像センサーの結合パッド上の不必要な部分は、JP57-42009A、JP1-130103AおよびJP1-134306Aに記載されている通り、基板から除去するべきであるという要求があった。これに関して、上述の熱硬化型樹脂を使用してかなり高精度に保護層を選択的に形成することは困難である。該感光性組成物は、しかしながら、フォトリソグラフィーによって保護層の不必要な部分を簡便に除去することを可能にする。

10

【0315】

本発明の感光性組成物は、加工における上記差異にかかわらず、適用され得る追加層にかかわらず、およびカラーフィルターの設計における差異にかかわらず、カラーフィルターの製造のための赤色、緑色および青色のピクセルおよびブラックマトリックスを発生させるために使用することができることは、当業者には明白である。着色要素を形成するための本発明による組成物の使用は、こうしたカラーフィルターの異なる設計および製造プロセスによって限定されるとみなしてはならない。

20

【0316】

本発明の光感受性組成物は、適当には、カラーフィルターを形成するために使用することができるが、この用途に限定されない。それは同様に、記録材料、レジスト材料、保護層、ディスプレイ用途およびディスプレイ要素における誘電体層、塗料、ならびに印刷インクに有用である。

【0317】

本発明による感光性組成物は、液晶ディスプレイにおける、およびさらに特に、スイッチング装置として薄膜トランジスタ(TFT)を有するアクティブマトリックス型ディスプレイ、およびスイッチング装置がないパッシブマトリックス型を含めた反射型液晶ディスプレイにおける層間絶縁層または誘電体層を製造するのにも適当である。

【0318】

近年において、液晶ディスプレイは、例えば、その小さい厚みおよび軽量のおかげで、ポケット型TVセットおよびコミュニケーション用末端装置のために広く使用されている。バックライトを使用する必要性がない反射型液晶ディスプレイは特に需要があり、なぜならば、それが極薄および軽量であるからであり、それが電力消費を有意に低減することができるからである。しかしながら、バックライトが現在利用可能な透過型カラー液晶ディスプレイから除去され、光反射プレートがディスプレイのより低い表面に加えられても、それは、光を利用する効率が低いことにおける問題を引き起こし、実用的輝度を有することは可能でない。この問題の解決法として、光を利用する効率を増強するための様々な反射型液晶ディスプレイが提案されている。例えば、特定の反射型液晶ディスプレイは、反射機能を有するピクセル電極が含まれるように設計されている。

30

40

【0319】

反射型液晶ディスプレイには、絶縁基板および該絶縁基板からスペースが空いている反対側の基板が含まれる。基板間のスペースには、液晶が充填されている。ゲート電極が絶縁基板上に形成され、ゲート電極および絶縁基板の両方が、ゲート絶縁膜で覆われている。半導体層が次いで、ゲート電極の上方のゲート絶縁膜上に形成される。ソース電極およびドレイン電極も、半導体層と接触してゲート絶縁膜上に形成される。ソース電極、ドレイン電極、半導体層およびゲート電極は互いに連携し、それによって、スイッチング装置として底部ゲート型TFTを構成する。

【0320】

層間絶縁膜は、ソース電極、ドレイン電極、半導体層およびゲート絶縁膜をそれで覆っ

50

て形成されている。接触ホールが、ドレイン電極上の層間絶縁膜の全体にわたって形成されている。アルミニウムで作製されたピクセル電極が、層間絶縁膜および接触ホールの内側壁の両方の上に形成されている。TFTのドレイン電極は、最終的に、層間絶縁膜を介してピクセル電極と接触している。層間絶縁層は、一般に、ピクセル電極が光を拡散する反射プレートとして作用する粗面を有することで、見るためのより広い角度（視野角）を得るように設計されている。

【0321】

反射型液晶ディスプレイは、ピクセル電極が光反射プレートとして作用するおかげで、光を使用する効率を著しく増強する。

【0322】

上述されている反射型液晶ディスプレイにおいて、層間絶縁膜は、フォトリソグラフィによって凸凹を有するように設計されている。表面粗さのためのマイクロメートルオーダーにおける凸凹の微細形状形成および制御ため、および接触ホールを形成するため、ポジ型およびネガ型フォトリソグリストを使用するフォトリソグラフィ方法が使用される。これらのレジストには、本発明による組成物が殊に適当である。

【0323】

本発明による感光性組成物は、さらに液晶ディスプレイパネルにおける液晶部分のセルギャップを制御するスペーサーを製造するために使用することができる。液晶ディスプレイにおける液晶層を介して透過または反射された光の特性はセルギャップに依存するので、ピクセルアレイにわたる厚みの正確性および均一性は、液晶ディスプレイユニットの性能のための決定的なパラメータである。液晶セルにおいて、該セルの基板間のスペーシングは、基板間のスペーサーとして直径約数マイクロメートルのガラス球またはポリマー球を低密度で分布させることによって一定に維持される。スペーサーはしたがって、基板間の距離を一定値に維持するために基板間に保持される。距離はスペーサーの直径によって決定される。スペーサーは基板間に最小スペーシングを確保し；即ち、それらは基板間の距離における減少を防止する。しかしながら、それらは、基板が互いから離れて分離されること、即ち、基板間の距離における増加を防止することはできない。追加として、スペーサービーズを使用するこの方法は、スペーサービーズの直径における均一性およびパネル上のスペーサービーズの様な分散における困難性、ならびにピクセルアレイ領域上のスペーサーの位置に依存する不均一の配向、および輝度および／または光学的開口における減少の問題を有する。大きな画像ディスプレイ面積を有する液晶ディスプレイが、近年多くの注目を引いている。しかしながら、液晶セルの面積における増加は、一般に、該セルを構成する基板の歪みを生み出す。液晶の層構造は、基板の変形により破壊される傾向がある。したがって、基板間のスペーシングを一定に維持するためにスペーサーが使用されている場合でも、大きな画像ディスプレイ面積を有する液晶ディスプレイは実現不可能であり、なぜならば、ディスプレイが障害に遭うからである。上記のスペーサー球体分散方法の代わりに、スペーサーとしてのセルギャップに柱を形成する方法が提案された。この方法において、樹脂の柱が、ピクセルアレイ領域と対電極との間の領域におけるスペーサーとして形成されることで、規定のセルギャップを形成する。フォトリソグラフィで接着剤特性を有する感光性材料は、一般的に、例えばカラーフィルターの製造プロセスにおいて使用される。この方法は、スペーサーの位置、数および高さが自由に制御され得るという点で、スペーサービーズを使用する従来の方法と比較して有利である。近年において、可動性オーディオプレーヤーおよび携帯ゲームプラットフォームなどのタッチパネル型液晶ディスプレイの普及につれて、液晶パネルに対する機械的応力が増大する傾向がある。セルギャップを制御することで機械的強度を上昇させるスペーサーに対する需要は強くなり、したがって、マルチスペーサー方法が使用される。マルチスペーサー方法によると、セルギャップが外側からの圧力によって狭くなる場合、通常セルギャップを制御するメインスペーサーに、より低いサブスペーサーを添加することで、外部応力に対してセルギャップを支持する。マルチスペーサーは、メインスペーサーによる低温状態での液晶の収縮に続き、液晶の内側で泡を発生させるのを防止することができる。

10

20

30

40

50

【0324】

メインスペーサーおよびサブスペーサーを含有するマルチスペーサーは、例えば、JP A-2011065133に記載されている通りのハーフトーンマスクを使用する同じステップで形成される。本発明による感光性組成物は、ハーフトーンマスクを使用する製造プロセスに適合である。

【0325】

カラー液晶ディスプレイパネルにおいて、こうしたスペーサーは、カラーフィルター要素のブラックマトリックス下の非撮像部位内に形成される。そのため、感光性組成物を使用して形成されるスペーサーは、輝度および光学的開口を減少させない。

【0326】

カラーフィルターのためのスペーサーを持つ保護層を生成するための感光性組成物は、JP 2000-81701Aに開示されており、スペーサー材料のための乾燥膜型フォトレジストも、JP 11-174459AおよびJP 11-174464Aに開示されている。該文書に記載されている通り、感光性組成物、液体および乾燥膜フォトレジストは、少なくともアルカリまたは酸可溶性バインダーポリマー、ラジカル重合性モノマー、およびラジカル反応開始剤を含んでいる。一部の場合において、エポキシドおよびカルボン酸などの熱架橋性構成成分が追加として含まれ得る。

【0327】

感光性組成物を使用するスペーサーを形成するためのステップは、以下の通りである：感光性組成物を基板、例えばカラーフィルターパネルに適用し、基板を予備焼成した後、マスクを介してそれを光に露光する。次いで、基板を現像剤で現像し、パターン化することで、所望のスペーサーを形成する。該組成物が一部の熱硬化型構成成分を含有する場合、通常、後焼成を実施することで、組成物を熱硬化する。

【0328】

本発明による光硬化性組成物は、それらの高い感受性により、液晶ディスプレイのためのスペーサー（上に記載されている通り）を生成するのに適合である。

【0329】

本発明による感光性組成物は、液晶ディスプレイパネル、および画像センサーなどにおいて使用されるマイクロレンズアレイを製造するのに適合である。

【0330】

マイクロレンズは、検出器、ディスプレイ、および発光デバイス（発光ダイオード、横断および垂直キャビティレーザー）などの活性光電子デバイスに取り付けることで、それらの光入力または光出力品質を改善する微視的受動光学構成成分である。用途の分野は広く、遠距離通信、情報技術、視聴覚サービス、太陽電池、検出器、固体光源、および光相互接続などの分野をカバーする。

【0331】

現在の光学系は、マイクロレンズとマイクロ光学デバイスとの間の効果的なカップリングを得るための様々な技法を使用する。

【0332】

マイクロレンズアレイは、液晶ディスプレイ装置などの非発光ディスプレイ装置の画素領域上の照明光を集光することでディスプレイの輝度を増加させるために使用され、入射光を集光するため、または例えば、ファクシミリなどにおいてこれらの装置の感受性を改善するために使用される線画像センサーの光電変換領域上に画像を形成するための手段として使用され、かつ液晶プリンターまたは発光ダイオード（LED）プリンターにおいて使用される感光性手段上に印刷されるべき画像を形成するために使用される。

【0333】

最も一般的な用途は、電荷結合素子（CCD）などの固体画像感知装置の光検出器アレイの効率を改善するためのそれらの使用である。検出器アレイにおいて、各検出器素子またはピクセルの中にできるだけ多くの光を収集することが望まれる。マイクロレンズが各ピクセルの上に置かれるならば、レンズは、入っている光を収集し、レンズのサイズより

10

20

30

40

50

小さい活性部位にその焦点を合わせる。

【0334】

従来技術によると、マイクロレンズアレイは、様々な方法によって生成することができ；それらの各々のため、本発明による組成物が用いられ得る。

【0335】

(1) 平面配置におけるレンズのパターンが、従来のフォトリソグラフィーの技法などによって熱可塑性樹脂上に描かれ、次いで熱可塑性樹脂が、樹脂の軟化点を超える温度に加熱されることで流動性を有し、それによって、パターンエッジにおいて垂れ（いわゆる「リフロー」）を引き起こす、凸レンズを得るための方法（例えば、JP 60-38989 A、JP 60-165623 A、JP 61-67003 A、および JP 2000-39503 A を参照されたい）。この方法において、使用される熱可塑性樹脂が感光性である場合、レンズのパターンは、この樹脂を光に露光することによって得ることができる。

【0336】

(2) 鋳型またはスタンパーの使用によってプラスチックまたはガラスの材料を形成するための方法。レンズ材料として、光硬化性樹脂および熱硬化型樹脂が、この方法において使用され得る（例えば、WO 99/38035 を参照されたい）。

【0337】

(3) 感光性樹脂がアライナーの使用によって所望のパターンにおいて光に露光される場合、未反応モノマーは未露光領域から露光領域に移動して、露光領域の膨張をもたらす現象に基づいて凸レンズを形成するための方法（例えば、Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics、5巻、2号、118～123ページ（1987）および6巻、2号、87～92ページ（1988）を参照されたい）。

【0338】

支持基板の上部表面上に、感光性樹脂層が形成される。その後、別々の遮光マスクを使用して、感光性樹脂層の上部表面が水銀ランプなどからの光で照明され、それで感光性樹脂層が光に露光される。結果として、感光性樹脂層の露光された部分が凸レンズの形状に膨張し、複数のマイクロレンズを有する光集光層を形成する。

【0339】

(4) フォトマスクを樹脂と接触させない近接露光技法によって、感光性樹脂が光に露光されることで、パターンエッジでかすれを引き起こし、それで光化学反応生成物の量がパターンエッジでのかすれ程度に依存して分布される、凸レンズを得るための方法（例えば、JP 61-153602 A を参照されたい）。

【0340】

(5) 感光性樹脂が特別な強度分布で光に露光されることで、光強度に依存して屈折率の分布パターンを形成する、レンズ効果を発生させるための方法（例えば、JP 60-72927 A および JP 60-166946 A を参照されたい）。

【0341】

本発明による感光性組成物は、光硬化性樹脂組成物を使用するマイクロレンズアレイを形成するための、上述されている方法の任意の1つにおいて使用することができる。

【0342】

特別な部類の技法は、フォトレジストのような熱可塑性樹脂中におけるマイクロレンズを形成することに集中している。Popovicらによる文献SPIE 898、23～25ページ（1988）に、例が公表されている。リフロー技法と名付けられた技法は、例えばフォトレジストのような感光性樹脂におけるフォトリソグラフィーによって熱可塑性樹脂中におけるレンズのフットプリントを画定するステップ、および引き続いて、この材料をそのリフロー温度より高く加熱するステップを含む。表面張力が、フォトレジストの島をリフロー前の元の島に等しい体積を持つ球状キャップに引き込む。このキャップが平凸マイクロレンズである。該技法の利点は、中でも、単純性、再現性、および発光ま

10

20

30

40

50

たは光検出光電子デバイスの上に直接集積するのが可能であることである。

【0343】

一部の場合において、オーバーコート層が、リフローより前に長方形状を持つパターン化レンズユニット上に形成されることで、リフローステップにおいて中央の樹脂の島がリフローせずに球状キャップに垂れることを回避する。オーバーコートは永久保護層として作用する。コーティング層は感光性組成物でも作製される。マイクロレンズアレイは、例えばEP0932256に開示されている通り鋳型またはスタンプの使用によって製作することもできる。平面マイクロレンズアレイを製造するプロセスは以下の通りである：凸状部分が密集して配列されているスタンプの成形表面上に剥離剤をコーティングし、高屈折率を有する光硬化性合成樹脂材料をスタンプの成形表面上に設置する。次に、ベースガラスプレートを合成樹脂材料に押し付けて、それによって合成樹脂材料を広げ、合成樹脂材料を紫外放射線で照射することによってまたは加熱することによって硬化し、形状化することで、凸マイクロレンズを形成する。その後、スタンプを剥がす。次いで、低屈折率を有する光硬化性合成樹脂材料を、追加として、接着剤層としての凸マイクロレンズにコーティングし、カバーガラスプレートに作製されるガラス基板を合成樹脂材料に押し付け、それによって、該材料を広げる。合成樹脂材料を次いで硬化し、最終的に平面マイクロレンズアレイが形成される。

10

【0344】

US5969867に開示されている通り、鋳型を使用する同様の方法が、輝度を増強するためのカラー液晶ディスプレイパネル用バックライトユニットの一部として使用されるプリズムシートの生成のために適用される。一方の側にプリズム列を形成するプリズムシートを、バックライトの発光表面上に載せる。プリズムシートを製作するため、活性エネルギー線硬化性組成物を、金属、ガラスまたは樹脂で作製されているレンズ鋳型に鋳込み、広げ、プリズム列などのレンズ形状を形成し、この後、透明基板シートをその上に置き、活性エネルギー線発生源からの活性エネルギー線を、硬化用該シートを介して照射する。製造されたレンズシートを次いでレンズ鋳型から剥離させることで、レンズシートを得る。

20

【0345】

レンズセクションを形成するために使用される活性エネルギー線硬化性組成物は、透明基板への付着性を含めて様々な特性および適当な光学的特徴を有していなければならない。

30

【0346】

従来技術におけるいくつかのフォトリソレジストを少なくとも持つレンズは、一部の用途に望ましくないが、というのは、光学スペクトルの青端における光透過率が乏しいからである。本発明による光硬化性組成物は、熱的および光化学的の両方で低い黄変特性を有するので、それらは、上に記載されている通りのマイクロレンズアレイの生成に適当である。

【0347】

該新規放射線感受性組成物は、プラズマディスプレイパネル(PDP)の生成プロセスにおけるフォトリソグラフィのステップにも、特にバリアリブ、蛍光体層および電極の撮像形成プロセスにも適当である。

40

【0348】

PDPは、ガス放電による光の発生のおかげで画像および情報をディスプレイするための平面ディスプレイである。パネルの構築および操作の方法によって、それは、2つの型、即ちDC(直流)型およびAC(交流)型で知られている。

【0349】

例として、DC型カラーPDPの原理を簡潔に説明する。DC型カラーPDPにおいて、2つの透明基板(一般にガラスプレート)間に介在するスペースは、透明基板間に挿入されている格子バリアリブによって多数の微小セルに分割されている。個々のセルにおいて、HeまたはXeなどの放電ガスが密封されている。各セルの後壁上に蛍光体層があり、これは、放電ガスの放電によって発生される紫外線によって励起されると、三原色の可

50

視光を発する。2つの基板の内面上に、電極が関連セルを横断して互いに向かい合って配置されている。一般に、カソードは、NE SA ガラスなどの透明な導電性材料の膜で形成されている。高電圧が、前壁および後壁上に形成されているこれらの電極間に印加される場合、セル内に密封されている放電ガスはプラズマ放電を誘発し、その結果として放射される紫外線のおかげで赤色、青色および緑色の蛍光素子を刺激することで光を発し、画像のディスプレイを生じさせる。フルカラーディスプレイシステムにおいて、上に記述されている赤色、青色および緑色の三原色の別々の3つの蛍光素子が1つの画素と一緒に形成する。

【0350】

DC型PDPにおけるセルは、格子の構成成分バリアリブによって分割され、一方、AC型PDPにおけるセルは、基板の面上で互いに平行して配列されているバリアリブによって分割されている。いずれの場合においても、セルはバリアリブによって分割されている。これらのバリアリブが発光放電を固定部位内に制限することで、誤った放電または隣接する放電セル間のクロストークを防ぎ、理想的ディスプレイを確保することが意図されている。

【0351】

本発明による組成物は、単色または多色であってよい画像記録または画像再生（コピー、リプログラフィー）のための一層または多層状の材料の生成のための用途も見出す。さらに、該材料はカラー校正システムに相当である。この技術において、マイクロカプセルを含有する配合物を適用することができ、画像生成のため、放射線硬化の後に熱処理を続けることができる。こうしたシステムおよび技術ならびにそれらの用途は、例えばUS 5 376 459に開示されている。

【0352】

式I、II、III、IVまたはVの化合物は、ホログラフィックデータ記憶用途における光開始剤としても適当である。前記光開始剤はラジカルを発生させ、ホログラフィックデータ記憶に適当な青色レーザー放射線での照射時にモノマーの重合を惹起する。青色レーザーの波長領域は390～420 nm、好ましくは400～410 nmおよび特に405 nmである。ホログラフィック記憶システム（ホログラフィック記録媒体）は、例えば、大量のデータを速いアクセス時間で記録および検索するために使用される。本発明の光開始剤は、例えば、例えばWO 03/021 358に記載されている通りのシステムに特に適当である。

【0353】

ホログラフィックデータ記憶システムは、好ましくは、低屈折率マトリックス前駆体および高屈折率光重合性モノマーのマトリックスネットワークで構成される。

【0354】

マトリックス前駆体および光活性モノマーは、（a）マトリックス前駆体が硬化中に重合される反応は、光活性モノマーがパターン、例えばデータの書込み中に重合される反応から非依存性であるように、ならびに（b）マトリックスポリマーおよび光活性モノマー（光重合体）の重合から結果として得られたポリマーは、互いに適合性であるように選択される。マトリックスは、光記録材料、即ちマトリックス材料プラス光活性モノマー、光開始剤および／または添加剤が、少なくとも約 10^5 Pa、一般に約 10^5 Paから約 10^9 Paの弾性係数を呈する場合に形成され则认为られる。

【0355】

媒体マトリックスは、「溶解」および未反応のままである光重合性モノマーの存在下で架橋ネットワークとして生じるその場での重合によって形成される。未反応の光重合性モノマーを含有するマトリックスは、他の手段によって、例えば光反応性の液体モノマーが均質に分布されている固体樹脂マトリックス材料を使用することによって形成することもできる。次いで、単色露光が、光強度分布に従って固体予備形成マトリックスにおける光反応性モノマーを重合するホログラフィックパターンを発生させる。未反応モノマー（光強度が最小であった場合）はマトリックスを介して拡散して、モノマーおよびマトリックス

スの屈折率間の差異によってならびにモノマーの相対体積画分によって決定される屈折率の変調を生成する。記録層の厚さは、数マイクロメートルから最大1ミリメートルの厚さまでの範囲である。こうした厚いホログラフィックデータ記憶層により、光開始剤は高い光反応性と低い吸光度とを組み合わせることが必要とされるが、記録層への露光深度に依存して光重合の限度が確実にできるだけ小さいようにレーザー波長で層を透明な状態にするためである。

【0356】

本発明の光開始剤は、高い反応性と低い吸光度とを405nmで組み合わせ、この用途に相当であることが見出された。染料および増感剤も該配合物に添加することができる。青色レーザー放射線のための適当な染料および増感剤は、例えばクマリン、キサントン、チオキサントンであり、上記の列举を参照されたい。

10

【0357】

特に関連があるのは、上記に与えられている列举における項目1.、2. および3. のもとで記述されている通りのチオキサントン、クマリンおよびベンゾフェノンである。

【0358】

該光開始剤は、高い感受性を持つホログラフィックデータ記憶に必要とされるような厚い層におけるモノマーの光重合を可能にし、青色レーザー放射線に感受性である記録層を生じさせることが見出された。該光開始剤は、20ミクロン厚さの感光性層において2~8wt%の濃度で適用される場合、レーザー波長で0.4未満、好ましくは0.2未満の、光開始剤を含む層の吸光度を生じさせる。

20

【0359】

該光開始剤は、屈折率コントラスト調節感受性が $3 \times 10^{-6} \Delta n / (mJ/cm^2)$ より大きい340~450nmの範囲のUV波長で最大吸収を有する、例えば上に記載されている通りのポリマーおよび有機光開始剤を含む光学物品（例えば光導波管）またはホログラフィック記録媒体の製造に特に適当である。例えば、該ポリマーは、構成成分1および構成成分2を含む材料を重合することによって形成され、ここで、構成成分1はNC末端プレポリマーを含み、構成成分2はポリオールを含む。構成成分1は、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネートの誘導体である。構成成分2は、例えば、プロピレンオキシドのポリオールである。好ましくは、該光活性モノマーはアクリレートモノマーである。こうした媒体において、書込みによって誘発される収縮は、通常0.25%未満である。

30

【0360】

光硬化はさらに、印刷に非常に重要であり、というのは、インクの乾燥時間がグラフィック生成物の生成速度の決定的な要因であり、ほんの数秒分の一であるべきであるからである。UV硬化性インクは、スクリーン印刷およびオフセットインクに特に重要である。

【0361】

すでに上に記述されている通り、該新規混合物は、印刷プレートを生成するのにも非常に適当である。この用途には、例えば、可溶性線状ポリアミドまたはスチレン/ブタジエンおよび/もしくはスチレン/イソプレングムの混合物、カルボキシル基を含有するポリアクリレートまたはポリメチルメタクリレートの混合物、ポリビニルアルコールまたはウレタンアクリレートと光重合性モノマーとの混合物、例えばアクリルアミドおよび/もしくはメタクリルアミドの混合物、またはアクリレートおよび/またはメタクリレートの混合物、ならびに光開始剤の混合物を使用する。これらの系の膜およびプレート（湿式または乾式）は、印刷された原本のネガ（またはポジ）上で露光され、非硬化部分は引き続き、適切な溶媒または水溶液を使用して洗浄される。

40

【0362】

光硬化が用いられる別の分野は、例えば、金属プレートおよびチューブ、缶または瓶の蓋のコーティングの場合における金属のコーティングであり、ポリマーコーティング、例

50

えばPVCに基づく床または壁のカバーリングの光硬化である。

【0363】

紙コーティングの光硬化の例は、ラベル、レコードジャケットおよびブックカバーの無色ワニスかけである。

【0364】

その上興味深いのは、複合組成物から作製されている造形品を硬化するための該新規光開始剤の使用である。該複合化合物は、自立マトリックス材料、例えばガラス繊維織物から、または別法として、例えば植物繊維からなり[K. - P. M i e c k, T. R e u s s m a n n i n K u n s t s t o f f e 85 (1995)、366~370を参照のこと]、これに光硬化型配合物を含浸させる。複合化合物を含む形状化部分は、該新規化合物を使用して生成されると、高いレベルの機械的安定性および抵抗性を達成する。該新規化合物は、例えばEP7086に記載されている通り、成形用、含浸用およびコーティング用組成物における光硬化剤として用いることもできる。こうした組成物の例は、硬化活性および耐黄変性に関して厳しい要求にさらされるゲルコート樹脂、ならびに繊維補強成形物、例えば、平面であるかまたは縦にまたは横に波形を有する光拡散パネルである。ハンドレイアップ、スプレーレイアップ、遠心鑄型またはフィラメントワインディングなどのこうした成形物を生成するための技法は、例えば、P. H. S e l d e nによって「G l a s f a s e r v e r s t a r k t e K u n s t s t o f f e」、610ページ、Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967に記載されている。これらの技法によって生成することができる物品の例は、ポート、ガラス繊維補強プラスチックの両側コーティングを持つファイバーボードまたはチップボードパネル、パイプ、容器などである。成形用、含浸用およびコーティング用組成物のさらなる例は、波形シートおよびラミネート紙などガラス繊維(GRP)を含有する成形物のためのUP樹脂ゲルコートである。ラミネート紙は、尿素樹脂またはメラミン樹脂に基づくことができる。ラミネートの生成より前に、ゲルコートが支持体(例えば膜)上で生成される。該新規光硬化性組成物は、鑄型樹脂のために、または物品、例えば電子部品などを埋め込むために使用することもできる。

【0365】

本発明による組成物および化合物は、照射部位と非照射部位との間の屈折率に差異の現象が活用されるホログラフィー、導波管、光学スイッチの生成のために使用することができる。

【0366】

撮像技術のためのおよび情報担体の光学的生成のための光硬化性組成物の使用も重要である。こうした用途において、すでに上に記載されている通り、支持体に適用された層(湿式または乾式)は、例えばフォトマスクを介してUVまたは可視光で画像状に照射され、層の未露光部位は現像剤での処理によって除去される。金属缶への光硬化性層の適用は、電着によっても実施され得る。露光部位は、架橋を介してポリマー状であり、そのため不溶性であり、支持体上に残留する。適切な着色は可視画像を生成する。支持体が金属化層である場合、金属は、露光および現像に続いて、未露光部位でエッチング除去することができるか、または電気メッキすることによって補強することができる。このやり方で、電子回路およびフォトレジストを生成することが可能である。画像形成材料において使用される場合、該新規光開始剤は、いわゆるプリントアウト画像を発生させる際に優れた性能を提供し、それによって、色変化が照射により誘発される。こうしたプリントアウト画像を形成するため、異なる染料および／またはそれらのロイコ形態が使用され、こうしたプリントアウト画像系のための例は、例えばWO96/41240、EP706091、EP511403、US3579339およびUS4622286で見出すことができる。

【0367】

該新規光開始剤は、順次ビルドアッププロセスによって生成される多層回路板の誘電体層を形成するための光パターン化可能な組成物にも適当である。

【0368】

本発明は、上に記載されている通り、顔料系および非顔料系の塗料およびワニス、粉末コーティング、印刷インク、印刷プレート、接着剤、圧力感受性接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子機器用フォトレジスト、エッチングレジスト、液体膜および乾燥膜の両方、はんだレジスト、様々なディスプレイ用途のためのカラーフィルターを製造するためのレジスト（カラーフィルターレジストは、顔料、顔料および染料（即ちハイブリッド系）、または染料を単独で含有する）、プラズマディスプレイパネルの製造プロセスにおいて構造を発生させるためのレジスト（例えばバリアリブ、蛍光体層、電極）、エレクトロルミネッセンスディスプレイおよびLCD（例えば層間絶縁層、スペーサー、マルチスペーサー、マイクロレンズアレイ）を生成するための、電気部品および電子部品をカプセル封入するための、磁気記録用材料、微小機械部品、導波管、光学スイッチ、メッキ用マスキング、カラー校正システム、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、ステレオリソグラフィーの手段による三次元物体、ホログラフィック記録（例えば、ホログラフィックデータ記憶（HDS））用の画像記録用材料、マイクロエレクトロニクス回路、脱色用材料、マイクロカプセルを含有する配合物、UVおよび可視レーザー直接撮像システム用のフォトレジスト材料を生成するための、および印刷回路板の順次ビルドアップ層における誘電体層を形成するための組成物ならびにプロセスを提供し；ここで、該プロセスは、上に記載されている通りの組成物に、150nmから600nmの範囲の電磁放射線を、または電子ビームもしくはX線を照射することを含む。

【0369】

写真情報記録のために使用される基板としては、例えば、ポリエステルの膜、酢酸セルロースまたはポリマーコーティング紙が挙げられ；オフセット印刷用フォームのための基板は特殊処理アルミニウムであり、印刷回路を生成するための基板は銅被覆ラミネートであり、集積回路を生成するための基板は、例えばシリコンウェハである。写真材料およびオフセット印刷用フォームのための感光性層の層厚は、一般に、約0.5μmから10μmであり、一方印刷回路には、それは0.1μmから約100μmである。基板のコーティングに続いて、一般に乾燥させることによって溶媒が除去されることで、基板上にフォトレジストのコートを残す。

【0370】

基板のコーティングは、液体組成物、溶液または懸濁液を基板に適用することによって実施することができる。溶媒の選択および濃度は、組成物の型におよびコーティング技法に専ら依存する。溶媒は不活性であるべきであり、即ちそれは構成成分との化学反応を受けるべきではなく、コーティングの後、乾燥の過程において再び除去され得るべきである。適当な溶媒の例は、ケトン、エーテルおよびエステル、例えばメチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、n-酢酸ブチル、エチル3-エトキシプロピオネート、2-メトキシプロピルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、および乳酸エチルなどである。該溶液は、公知コーティング技術の手段によって、例えばスピニング、ディップコーティング、ナイフコーティング、カーテンコーティング、ブラッシング、スプレーすることによって、殊に静電スプレー、およびリバースロールコーティングすることによって、およびその上電気泳動蒸着の手段によって、基板に均一に適用される。一時的なフレキシブル支持体に感光性層を適用し、次いでラミネートを介して層を移動させることによって最終基板、例えば銅被覆回路板、またはガラス基板をコーティングすることも可能である。

【0371】

適用される分量（コート厚）および基板（層支持体）の性質は、所望の用途分野に依存する。コート厚の範囲は、一般に、約0.1μmから100μm超、例えば0.1μmから1cm、好ましくは0.5μmから1000μmの値を含む。

【0372】

基板のコーティングに続いて、一般には乾燥させることによって溶媒が除去されることで、基板上にフォトレジストの本質的に乾燥なレジスト膜を残す。

【0373】

該新規組成物の感光性は、一般に約150nmから600nm、例えば190～600nm（UV吸収領域）に達することができる。適当な放射線は、例えば、日光または人工光源からの光の中に存在する。その結果として、多数の非常に異なる型の光源が用いられる。点光源およびアレイ（「ランプカーペット」）の両方が適当である。例は、炭素アークランプ、キセノンアークランプ、おそらく金属ハロゲン化物ドープ（金属ハロゲンランプ）を有する低圧、中圧、高圧および超高圧水銀ランプ、マイクロ波刺激金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線蛍光管、蛍光ランプ、アルゴン白熱ランプ、電子フラッシュライト、写真投光ランプ、発光ダイオード（LED）、電子ビームおよびX線である。ランプと本発明に従って露光される基板との間の距離は、意図される用途ならびにランプの型および出力に依存して変動してよく、例えば、2cmから150cmであってよい。レーザー光源、例えば、157nm露光でのF₂エキシマレーザー、248nmでの露光のためのKrFエキシマレーザー、および193nmでの露光のためのArFエキシマレーザーなどのエキシマレーザーも適当である。可視領域におけるレーザーも用いることができる。

【0374】

「画像状」露光という用語には、所定のパターンを含むフォトマスク、例えばスライド、クロミウムマスク、ステンシルマスクまたはレチクルを介する露光、ならびに例えばコンピュータ制御下でコーティング基板の表面上を移動され、このやり方で画像を生成するレーザーまたは光ビームの手段による露光の両方が含まれる。該目的のための適当なUVレーザー露光システムは、例えば、EtecおよびOrbotechによって提供されている（DP-100（商標）直接撮像システム）である。レーザー光源の他の例は、例えば、157nm露光でのF₂エキシマレーザー、248nmでの露光のためのKrFエキシマレーザー、および193nmでの露光のためのArFエキシマレーザーなどのエキシマレーザーである。さらに適当なのは、固体状態UVレーザー（例えば、Mania BarcoからのGemini、PENTAXからのDI-2050）および405nm出力を持つバイオレットレーザーダイオード（PENTAXからのDI-2080、DI-PDP）である。可視領域におけるレーザーも用いることができる。そしてコンピュータ制御照射は、電子ビームによって達成することもできる。例えばA. Bertsch、J. Y. Jezequel、J. C. AndreによってJournal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997、107、275～281ページに、およびK. -P. NicolayによってOffset Printing 1997、6、34～37ページに記載されている通り、ピクセルごとにアドレス指定することができる液晶で作製されたマスクを使用することで、デジタル画像を発生させることも可能である。

【0375】

材料の画像状露光に続くとともに現像より前に、短時間の間熱処理を実施することが有利であり得る。現像後、熱後焼成が行われることで、組成物を硬化し、全ての痕跡量の溶媒を除去することができる。用いられる温度は、一般に50～250℃、好ましくは80～220℃であり；熱処理の持続期間は、一般に0.25分から60分の間である。

【0376】

光硬化性組成物は、追加として、例えばDE4013358に記載されている通り印刷プレートまたはフォトレジストを生成するためのプロセスにおいて使用することができる。こうしたプロセスにおいて、該組成物は、画像状照射より前に、同時にまたは続いて、マスクなしで少なくとも400nmの波長を持つ可視光に短時間の間露光される。

【0377】

露光後、および実行されているならば熱処理後に、感光性コーティングの未露光部位は、それ自体知られている方式において現像剤で除去される。

【0378】

すでに記述されている通り、該新規組成物は、水性アルカリまたは有機溶媒によって現像することができる。特に適当な水性アルカリ性現像剤溶液は、水酸化テトラアルキルアンモニウムの水溶液、またはアルカリ金属ケイ酸塩、ホスフェート、水酸化物およびカーボネートの水溶液である。少分量の湿潤剤および／または有機溶媒も、所望であれば、これらの溶液に添加することができる。小分量で現像剤液体に添加することができる典型的有機溶媒の例は、シクロヘキサノン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトン、およびこうした溶媒の混合物である。基板に依存して、溶媒、例えば有機溶媒も、現像剤としてまたは水性アルカリとこうした溶媒との上述の混合物として使用することができる。溶媒現像のための特に有用な溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-酢酸ブチル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イブシロン-ε-カプロラクトン、ガンマー-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、イブシロン-ε-カプロラクタム、およびN-メチル-ピロリジノンが挙げられる。任意で、水は、なお清澄な溶液が得られるとともに光感受性組成物の未露光部位の十分な可溶性が維持されるレベルまで、これらの溶媒に添加することができる。

10

20

【0379】

本発明は、そのため、エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、即ち、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を含有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーの化合物の光重合のためのプロセスも提供し、該プロセスは、上に記載されている通りの式I、II、III、IVまたはVの少なくとも1種の光開始剤をこれらの化合物に添加すること、および結果として得られた組成物に、電磁放射線、特に波長150nmから600nm、特に190~600nmの光を、電子ビームをまたはX線を照射することを含む。

【0380】

言い換えると、エチレン性不飽和二重結合を含有するこれらの化合物に、上に記載されている通りの式I、II、III、IVまたはVの少なくとも1種の光開始剤を添加すること、および結果として得られた組成物に、電磁放射線、特に、波長150nmから600nm、特に190~600nmの光を、電子ビームをまたはX線を照射すること。

30

【0381】

本発明はさらに、上に記載されている通りの組成物で少なくとも1つの表面にコーティングされたコーティング基板を提供し、コーティング基板が画像状露光にかけられるとともに次いで未露光部分が現像剤で除去されるレリーフ画像の写真生成のためのプロセスを記載する。画像状露光は、マスクを介してまたはすでに上に記載されている通りのレーザーもしくは電子ビームの手段によって照射することにより果たすことができる。この文脈において特別に有利なのは、すでに上に記述されているレーザービーム露光である。

40

【0382】

本発明の化合物は、良好な熱安定性、低い揮発性、良好な貯蔵安定性および高い可溶性を有し、空気（酸素）の存在下での光重合にも適当である。さらに、それらは、光重合後の組成物において低い黄変しか引き起こさない。

【0383】

続く実施例で本発明をより詳細に例示するが、範囲を前記実施例だけに制限するものではない。部および百分率は、記載の残りおよび請求項における場合、別段に明記されていない限り重量による。3個超の炭素原子を有するアルキル基が、特定の異性体の任意の記述がない実施例において言及される場合、各場合においてn異性体が意味される。

【実施例】

50

【0384】

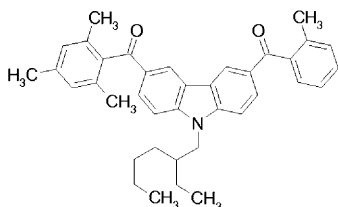
[実施例1]

[9-(2-エチルヘキシル)-6-(アセトキシイミノ-オトリル-メチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチルフェニル)-メタノンの合成

1. a

[9-(2-エチルヘキシル)-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチルフェニル)-メタノンの合成

【化136】



10

【0385】

CH_2Cl_2 (50 mL) 中の 9-(2-エチルヘキシル)-9H-カルバゾール (1.40 g; 5.00 mmol) に、2,4,6-トリメチルベンゾイルクロリド (0.91 g; 5.00 mmol) および AlCl_3 (0.69 g; 5.15 mmol) を 0°C で添加する。3時間の間 0°C で攪拌した後、 AlCl_3 (0.69 g; 5.15 mmol) および オートルオイルクロリド (0.80 g; 5.15 mmol) を 0°C で添加し、混合物を室温で終夜攪拌する。反応混合物を冷水に注ぎ、粗製生成物を CH_2Cl_2 で2回抽出する。合わせた有機層を H_2O およびブラインで洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥させ、濃縮し、真空中で乾燥させることで、ベージュ色の固体を粗製生成物として与える (2.08 g)。該生成物を、さらに精製することなく、次の反応のために使用する。構造を $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 0.81 (t, 3H)、0.92 (t, 3H)、1.21~1.42 (m, 8H)、2.05 (m, 1H)、2.13 (s, 6H)、2.34 (s, 3H)、4.20 (m, 2H)、6.94 (s, 2H)、7.27~7.37 (m, 4H)、7.41~7.45 (m, 3H)、7.98~8.02 (m, 2H)、8.56 (br, 1H)、8.57 (s, 1H) によって確認する。

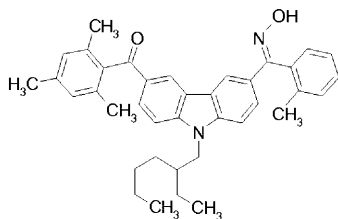
20

30

1. b

[9-(2-エチルヘキシル)-6-(ヒドロキシイミノ-オトリル-メチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチルフェニル)-メタノンの合成

【化137】



40

【0386】

ピリジン (10 mL) 中の [9-(2-エチルヘキシル)-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチルフェニル)-メタノン (2.00 g; 3.78 mmol) に、塩化ヒドロキシルアンモニウム (0.52 g; 7.55 mmol) を 120°C で添加し、次いで混合物を 120°C で終夜攪拌する。それを室温で冷却した後、反応混合物を水中に注ぎ、粗製生成物を CH_2Cl_2 で2回

50

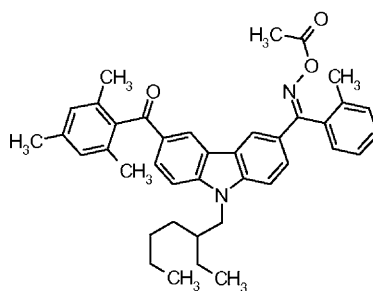
抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥させる。 CH_2Cl_2 を濃縮によって除去した後、粗製生成物を CH_2Cl_2 (2 mL) および n -ヘキサン (10 mL) の混合溶媒で再結晶化させることで、ベージュ色の固体を与える。それを濾過によって回収し、 n -ヘキサンで洗浄し、次いでそれを乾燥させることで、ベージュ色の固体を与える (0.66 g; 31%)。該生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 0.82 (m)、1.25 (m)、2.02 (m)、2.12 (s)、2.25 (s)、2.36 (s)、4.20 (m)、6.92 (s)、7.20 (d)、7.33~7.745 (m)、7.65 (br)、7.89 (br)、8.16 (s)、8.55 (br) によって確認する。

10

1. c

[9-(2-エチル-ヘキシル)-6-(アセトキシイミノ- α -トリル-メチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチル-フェニル)-メタノンの合成

【化138】



20

【0387】

AcOEt (酢酸エチル) (5 mL) 中の [9-(2-エチル-ヘキシル)-6-(ヒドロキシイミノ- α -トリル-メチル)-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチル-フェニル)-メタノンに、トリエチルアミン (0.36 g; 3.54 mmol) および塩化アセチル (0.28 g; 3.54 mmol) を 0°C で添加する。次いで、混合物を 0°C で1時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物を AcOEt で抽出する。合わせた有機層を H_2O およびブラインで洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥させ、濃縮し、真空中で乾燥させることで、黄色の樹脂を粗製生成物として与える。粗製生成物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによると異性体混合物で構成されている。 CH_2Cl_2 および n -ヘキサン (4:1) の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、淡黄色の固体を得る (0.49 g、69%)。構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 0.82 (t, 3H)、0.92 (t, 3H)、2.02 (m, 1H)、2.06 (s, 3H)、2.12 (s, 6H)、2.19 (s, 3H)、2.36 (s, 3H)、4.20 (m, 2H)、6.93 (s, 2H)、7.14 (dd, 1H)、7.30~7.43 (m, 5H)、7.71 (br, 1H)、8.00 (br, 1H)、8.32 (br, 1H)、8.52 (br, 1H) によって確認する。

30

40

[実施例2~11]

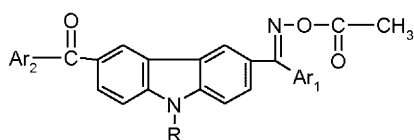
実施例2~5の化合物の場合において、対応するジケトン中間体を、実施例1. aに記載されている通りの手順に従って、対応する塩化アロイルを用いて、9-(2-エチル-ヘキシル)-9H-カルバゾールまたは9-エチル-9H-カルバゾールを出発材料として使用して製造し、次いで、オキシムおよびオキシムエステルを、実施例1. bおよび1. cに開示されている通りの手順に従って製造する。実施例6の化合物の場合において、対応するジケトン、[6-(2-クロロメチル-ベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチル-フェニル)-メタノンとエチルメルカプトアセテートとの反応によって製造し、次いで、オキシムおよびオキシムエス

50

テルを実施例 1. b および 1. c に開示されている通りの手順に従って製造する。実施例 7～11 の化合物の対応するジケトン中間体を、一または二フッ化ジケトン中間体と対応する求核試薬とを反応させることによって製造する。次いで、オキシムおよびオキシムエステルを、実施例 1. b および 1. c に開示されている通りの手順に従って製造する。実施例 2、3、5、6、7、9 および 11 の化合物は異性体混合物として得られるが、他の実施例の化合物は単一構成成分として得られる。

【表 1 - 1】

表 1



実施例	Ar ₁	Ar ₂	R	¹ H-NMR δ [ppm]
2				1.48 (t, 3H), 2.12 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.38 (q, 2H), 6.93 (s, 2H), 7.13 (d, 1H), 7.28-7.45 (m, 5H), 7.73 (br, 1H), 7.99 (br, 1H), 8.34 (br, 1H), 8.52 (br, 1H)
3				0.80-0.98(m), 1.18-1.48(m), 2.01(s), 2.05(m), 2.16(s), 2.18(s), 2.22(s), 3.72(s), 4.17(m), 6.67(d), 7.14(d), 7.20-7.44(m), 7.59(d), 7.66(d), 7.97(d), 8.05(d), 8.21(s), 8.33(s), 8.54(s), 8.61(s)
4				0.78-0.96(m), 1.18-1.45(m), 2.03(m), 2.10(s), 2.12(s), 2.35(s), 4.19(m), 6.93(s), 7.37-7.44(m), 7.56(d), 7.68(br), 8.00(br), 8.24(br), 8.40(d), 8.52(br)
5				0.82-0.98(m), 1.20-1.48(m), 2.05(s), 2.06(s), 2.13(s), 2.16(s), 2.23(s), 2.36(s), 4.22(m), 6.93(s), 7.15(d), 7.23-7.45(m), 7.46-7.59(m), 7.95(br), 8.20(s), 8.41(br), 8.56(br)

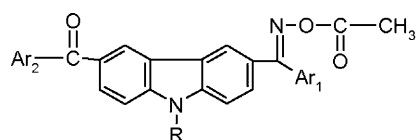
10

20

30

40

【表 1 - 2】



実施例	Ar ₁	Ar ₂	R	¹ H-NMR δ [ppm]
6				1.21 (t), 1.46 (t), 2.05 (s), 2.12 (s), 2.36 (s), 3.06 (d), 3.71 (d), 4.09 (q), 4.40 (m), 6.93 (s), 7.20 (d), 7.36-7.42 (m), 7.50 (t), 7.61 (d), 7.73 (br), 8.00 (br), 8.22 (s), 8.35 (br), 8.52 (br)
7				0.81-1.02(m), 1.10-1.52(m), 2.04(m), 2.08(s), 2.12(s), 2.16(s), 2.35(s), 3.24(m), 3.32(m), 3.86(m), 3.89(m), 4.19(m), 4.22(m), 6.84(d), 6.92(s), 6.96(d), 6.96(d), 7.34-7.54(m), 7.74(br), 7.98(s), 8.04(br), 8.25(s), 8.48(br)
8				1.46(t), 2.08(s), 2.12(s), 2.36(s), 3.18(s), 3.48(t), 3.50(s), 3.81(t), 4.04(t), 4.21(t), 4.38(q), 6.60(d), 6.67(s), 6.93(s), 7.04(d), 7.36(d), 7.40(d), 7.74(br), 8.04(br), 8.33(s), 8.50(br)
9				1.48(t), 2.12(s), 2.19(s), 2.36(s), 4.11(t), 4.42(q), 5.03(m), 6.88(d), 6.93(s), 7.18(t), 7.41(d), 7.48(d), 7.49(d), 7.61(d), 7.72(d), 7.93(br), 8.08(s), 8.55(br)

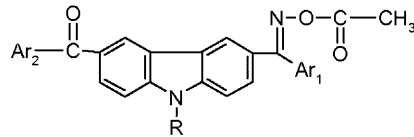
10

20

30

40

【表 1 - 3】



実施例	Ar ₁	Ar ₂	R	¹ H-NMR δ [ppm]
10				1.46(t), 2.07(s), 2.09(s), 2.12(s), 2.36(s), 4.38- 4.45(m), 6.93(s), 7.07(d), 7.20(d), 7.38(d), 7.53(m), 7.78(br), 7.96(br), 8.25(br), 8.55(br)
11				1.44(t), 2.06(s), 2.11(s), 2.19(s), 2.36(s), 3.90(t), 4.20-4.50(m), 6.93(s), 7.07(d), 7.20(d), 7.30- 7.56(m), 7.60(d), 7.63(d), 7.82(br), 8.12(br), 8.25(br), 8.56(br)

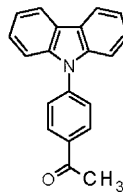
【実施例 1 2】

[1 - [4 - [3 - [N - アセトキシ - C - フェニル - カルボンイミドイル] - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール - 9 - イル] フェニル] エチリデンアミノ] アセテート

1 2 . a

1 - (4 - カルバゾール - 9 - イルフェニル) エタノン

【化 1 3 9】



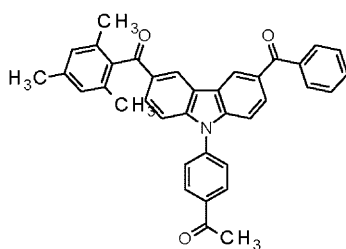
【0 3 8 8】

DMSO (50 mL) 中のカルバゾール (5.02 g; 30.0 mmol) に、4-フルオロアセトフェノン (3.45 g; 25.0 mmol) および K₂CO₃ (10.4 g; 75.2 mmol) を添加し、混合物を 135℃ で終夜攪拌する。混合物を水中に注ぐことで沈殿物が生成され、これを濾過によって単離し、水で洗浄する。こうして得られた粗製生成物を、TBME (tert-ブチルメチルエーテル) からの再結晶化によってさらに精製して、生成物を薄茶色の固体として与える。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm] : 2.71 (s)、7.32 (d)、7.41 ~ 7.50 (m)、7.72 (d)、8.15 (d)、8.21 (d) によって確認する。

1 2 . b

1 - [4 - [3 - ベンゾイル - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール

－９－イル] フェニル] エタノン
【化１４０】



10

【０３８９】

CH₂Cl₂（５０ｍＬ）中の１－（４－カルバゾール－９－イルフェニル）エタノン（５．７３ｇ；２０．０ｍｍｏｌ）に、２，４，６－トリメチルベンゾイルクロリド（３．８４ｇ；２１．０ｍｍｏｌ）およびAlCl₃（５．６０ｇ、４２．０ｍｍｏｌ）を０℃で添加する。終夜室温で攪拌した後、AlCl₃（２．８０ｇ、２１．０ｍｍｏｌ）および塩化ベンゾイル（２．９５ｇ、２１．０ｍｍｏｌ）を０℃で添加し、混合物を室温で終夜攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物をCH₂Cl₂で２回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させる。CH₂Cl₂を濃縮によって除去した後、CH₂Cl₂およびn－ヘキサン（１：１）の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、青白色の固体を得る（２．２５ｇ、２１％）。構造を、¹H－NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：２．１４（s）、２．３９（s）、２．７２（s）、６．９４（s）、７．４３～７．５８（m）、７．５８～７．６８（m）、７．７０～７．８０（m）、７．８２～７．８９（m）、７．９７（d）、８．０２（d）、８．１１（d）、８．２６（d）、８．２８（d）、８．６０（br）、８．６４（s）によって確認する。

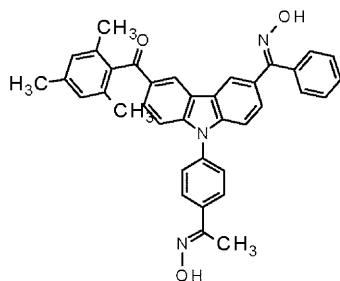
20

12. c

[９－[４－[N－ヒドロキシ－C－メチルーカルボニイミドイル]フェニル]－６－[N－ヒドロキシ－C－フェニルーカルボニイミドイル]カルバゾール－３－イル]－（２，４，６－トリメチルフェニル）メタノン

【化１４１】

30



【０３９０】

40

ピリジン（５ｍＬ）中の１－[４－[３－ベンゾイル－６－（２，４，６－トリメチルベンゾイル）カルバゾール－９－イル]フェニル]エタノン（１．１０ｇ；２．００ｍｍｏｌ）に、塩化ヒドロキシルアンモニウム（０．８１ｇ；１２．０ｍｍｏｌ）を１００℃で添加し、次いで混合物を１００℃で終夜攪拌する。それを室温で冷却した後、反応混合物を水中に注ぎ、粗製生成物をAcOEt（酢酸エチル）で２回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させる。AcOEtを濃縮によって除去した後、AcOEtおよびn－ヘキサン（１：２）の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、青白色の固体を得る（２．４８ｇ、２２％）。該生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、¹H－NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：２．１２（s）、２．３３（s）、２

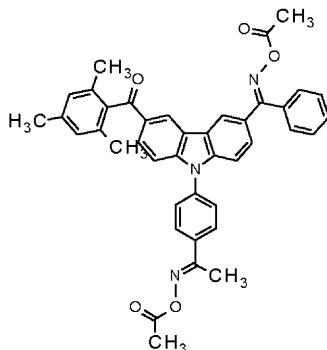
50

． 40 (s)、6.88 (s)、7.30～7.66 (m)、7.88 (d)、7.90 (d)、7.99 (br)、8.20 (s)、8.55 (br) によって確認する。

12. d

[1- [4- [3- [N-アセトキシ-C-フェニル-カルボンイミドイル]-6- (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) カルバゾール-9-イル] フェニル] エチリデンアミノ] アセテート

【化142】



10

【0391】

AcOEt (5 mL) 中の [9- [4- [N-ヒドロキシ-C-メチル-カルボンイミドイル] フェニル]-6- [N-ヒドロキシ-C-フェニル-カルボンイミドイル] カルバゾール-3-イル]- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) メタノン (0.24 g; 0.42 mmol) に、トリエチルアミン (0.43 g; 4.24 mmol) および塩化アセチル (0.34 g; 4.24 mmol) を 0℃ で添加する。次いで混合物を 0℃ で 3 時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物を AcOEt で抽出する。合わせた有機層を H₂O およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させ、濃縮する。AcOEt および n-ヘキサン (1:1) の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、淡黄色の固体を得る (0.28 g、74%)。生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm]: 2.11 (s)、2.13 (s)、2.31 (s)、2.32 (s)、2.35 (s)、2.36 (s)、2.50 (s)、2.51 (s)、6.93 (s)、6.94 (s)、7.31～7.54 (m)、7.58～7.69 (m)、7.98 (br)、8.01～8.08 (m)、8.41 (s)、8.55 (br) によって確認する。

20

30

【実施例 13】

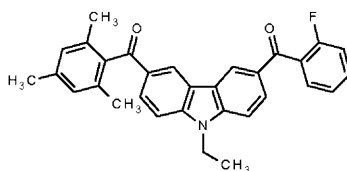
[[2- [6- [2- [N-アセトキシ-C- [9-エチル-6- (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) カルバゾール-3-イル]-カルボンイミドイル] フェノキシ]-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-ヘキソキシ] フェニル]- [9-エチル-6- (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) カルバゾール-3-イル] メチレン] アミノアセテート

40

13. a

[9-エチル-6- (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) カルバゾール-3-イル]- (2-フルオロフェニル) メタノン

【化143】



50

【0392】

CH₂Cl₂ (200 mL) 中の 9-エチル-9H-カルバゾール (8.50 g; 43.5 mmol) に、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルクロリド (8.35 g; 45.7 mmol) および AlCl₃ (6.37 g; 47.8 mmol) を 0℃ で添加する。20 分間攪拌した後、AlCl₃ (6.53 g; 48.9 mmol) を添加し、2-フルオロベンゾイルクロリド (7.26 g; 45.7 mmol) を滴下により添加し、次いで、混合物を室温で 5 時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物を CH₂Cl₂ で 2 回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させる。n-ヘキサン 100 mL をそこに添加し、CH₂Cl₂ を濃縮によって除去することで、白色の固体を与える。それを濾過によって回収し、n-ヘキサンで洗浄し、次いで、それを乾燥させることで、白色の固体を与える (17.82 g; 88%)。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。□δ [ppm] : 1.49 (t)、2.13 (s)、2.38 (s)、4.42 (q)、6.94 (s)、7.21 (t)、7.32 (t)、7.44 (d)、7.46 (d)、7.53~7.62 (m)、8.25 (br)、8.04 (d)、8.56 (br)、8.60 (s) ; ¹⁹F-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm] : -111.75 によって確認する。

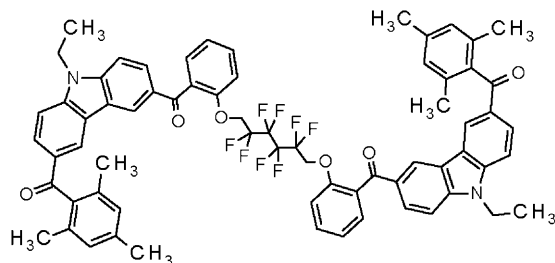
10

13. b

[2-[6-[2-[9-エチル-6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)カルバゾール-3-カルボニル]フェノキシ]-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキソキシ]フェニル]-[9-エチル-6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-カルバゾール-3-イル]メタノン

20

【化144】



30

【0393】

ピリジン (10 mL) 中の [9-エチル-6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)カルバゾール-3-イル]-(2-フルオロフェニル)メタノン (1.86 g; 4.01 mmol) に、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール (0.47 g; 1.8 mmol) および水酸化ナトリウム (0.24 g; 6.0 mmol) を 80℃ で添加する。混合物を終夜攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物を AcOEt で 2 回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させる。AcOEt を濃縮によって除去した後、粗製生成物を CH₂Cl₂ (2 mL) および n-ヘキサン (10 mL) の混合溶媒で再結晶化させることで、ベージュ色の固体を与える。それを濾過によって回収し、n-ヘキサンで洗浄し、次いでそれを乾燥させることで、ベージュ色の固体を与える (0.44 g; 21%)。生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm] : 1.42 (t)、2.10 (s)、2.37 (s)、4.22 (t)、4.35 (q)、6.92 (s)、7.19 (t)、7.34~7.50 (m)、7.92 (s)、7.94 (br)、8.50 (s)、8.51 (br) によって確認する。

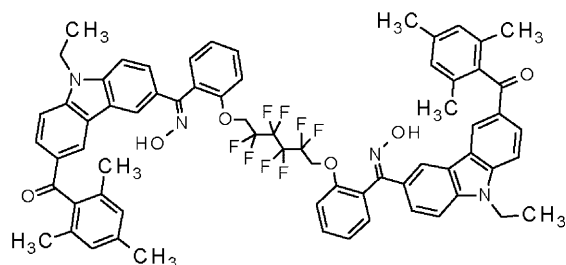
40

13. c

[9-エチル-6-[C-[2-[6-[2-[C-[9-エチル-6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)カルバゾール-3-イル]-N-ヒドロキシーカルボニイミドイル]フェノキシ]-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキソキシ]フ

50

エニル] - N - ヒドロキシ - カルボンイミドイル] カルバゾール - 3 - イル] - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) メタノン
【化 1 4 5】



10

【0 3 9 4】

ピリジン (5 mL) 中の [2 - [6 - [2 - [9 - エチル - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール - 3 - カルボニル] フェノキシ] - 2, 2, 3, 3, - 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - ヘキソキシ] フェニル] - [9 - エチル - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール - 3 - イル] メタノン (0.44 g; 0.38 mmol) に、塩化ヒドロキシルアンモニウム (0.16 g; 2.30 mmol) を 100 °C で添加し、次いで、混合物を 100 °C で終夜撹拌する。それを室温で冷却した後、反応混合物を水中に注ぎ、粗製生成物を AcOEt (酢酸エチル) で 2 回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させる。AcOEt を濃縮によって除去した後、AcOEt および n - ヘキサン (1 : 1) の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、青白色の固体を得る (0.28 g, 63%)。生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm] : 1.23 (t)、2.11 (m)、2.32 (s)、2.35 (s)、4.32 ~ 4.64 (m)、6.91 (s)、7.06 ~ 7.42 (m)、7.42 (d)、7.46 ~ 7.56 (m)、7.75 (br)、7.80 ~ 7.91 (m)、7.93 (s)、8.00 (s)、8.37 (s)、8.63 (br) によって確認する。

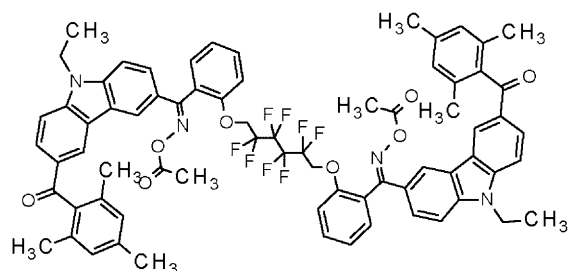
20

30

1 3. d

[[2 - [6 - [2 - [N - アセトキシ - C - [9 - エチル - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール - 3 - イル] カルボンイミドイル] フェノキシ] - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - ヘキソキシ] フェニル] - [9 - エチル - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール - 3 - イル] メチレン] アミノアセテート

【化 1 4 6】



40

【0 3 9 5】

AcOEt (5 mL) 中の [9 - エチル - 6 - [C - [2 - [6 - [2 - [C - [9 - エチル - 6 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) カルバゾール - 3 - イル] - N - ヒドロキシ - カルボンイミドイル] フェノキシ] - 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - ヘキソキシ] フェニル] - N - ヒドロキシ - カルボンイミドイル] カルバゾ

50

ールー３－イル]－(2, 4, 6－トリメチルフェニル)メタノン(0.28 g; 0.24 mmol)に、トリエチルアミン(0.24 g; 2.4 mmol)および塩化アセチル(0.19 g; 2.4 mmol)を0℃で添加する。次いで、混合物を0℃で4時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物をAcOEtで抽出する。合わせた有機層をH₂Oおよびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、濃縮する。AcOEtおよびn－ヘキサン(1:1)の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、淡黄色の固体を得る(0.16 g、54%)。生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC l₃)。δ [ppm]: 1.22 (m)、2.01 (s)、2.08 (s)、2.11 (s)、2.16 (s)、2.34 (s)、2.35 (s)、4.05 (t)、4.33 (m)、6.80 (m)、6.92 (s)、6.98 (m)、7.16 (s)、7.28～7.54 (m)、7.60 (d)、7.64 (d)、7.71 (br)、7.95 (br)、8.02 (s)、8.28 (br)、8.52 (br)によって確認する。

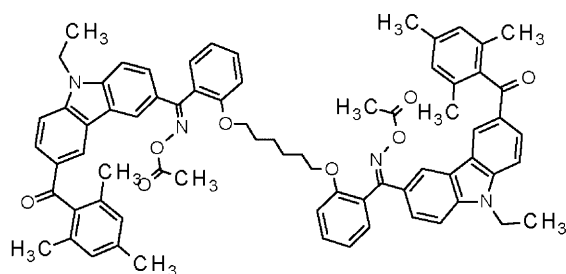
10

【実施例14】

[[2－[6－[2－[N－アセトキシ－C－[9－エチル－6－(2, 4, 6－トリメチルベンゾイル)カルバゾール－3－イル]カルボンイミドイル]フェノキシ]ヘキソキシ]フェニル]－[9－エチル－6－(2, 4, 6－トリメチルベンゾイル)－カルバゾール－3－イル]メチレン]アミノアセテート

【化147】

20



【0396】

ジケトンの対応する二量体中間体を、実施例13. bに開示されている通りの手順に従って、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, －オクタフルオロ－1, 6－ヘキサンジオールに代わって1, 6－ヘキサンジオールを用いて製造し、次いで、オキシムおよびオキシムエステルを、それぞれ13. cおよび13. dと同じ手順に従って製造する。構造を、¹H-NMRスペクトル(CDC l₃)。δ [ppm]: 0.78 (m)、1.15 (m)、1.39 (t)、2.00 (s)、2.10 (s)、2.35 (s)、3.60 (m)、4.31 (q)、6.85 (d)、6.92 (s)、7.03 (t)、7.12 (d)、7.28 (d)、7.32～7.42 (m)、7.65 (br)、7.96 (br)、8.30 (br)、8.50 (br)によって確認する。

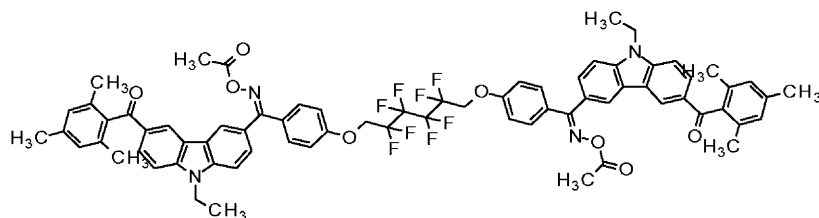
30

【実施例15】

[[4－[6－[4－[N－アセトキシ－C－[9－エチル－6－(2, 4, 6－トリメチルベンゾイル)カルバゾール－3－イル]－カルボンイミドイル]フェノキシ]－2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5－オクタフルオロ－ヘキソキシ]フェニル]－[9－エチル－6－(2, 4, 6－トリメチルベンゾイル)カルバゾール－3－イル]メチレン]アミノアセテート

40

【化 1 4 8】



【0 3 9 7】

対応するジケトン中間体を、実施例 1 3. a に開示されている通りの手順に従って、2-フルオロベンゾイルクロリドの代わりに 4-フルオロベンゾイルクロリドを用いて製造し、次いで、ジケトンの二量体、オキシムおよびオキシムエステルを、それぞれ 1 3. b、1 3. c および 1 3. d と同じ手順に従って製造する。生成物は異性体混合物で構成されており、構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 1. 47 (t)、1. 52 (t)、2. 10 (s)、2. 12 (s)、2. 34 (s)、3. 38 (t)、4. 36~4. 66 (m)、6. 90~6. 98 (m)、7. 04~7. 12 (m)、7. 14~7. 48 (m)、7. 50 (s)、7. 60 (d)、7. 72 (br)、8. 01 (s)、8. 04 (br)、8. 28 (br)、8. 52 (br) によって確認する。

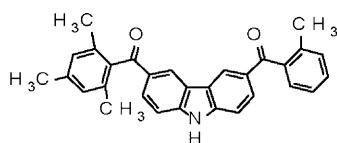
[実施例 1 6]

[[9- [2- [2- [2- [3- [N-アセトキシ-C-(o-トリル) カルボンイミドイル]-6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) カルバゾール-9-イル] エトキシ] エトキシ] エチル]-6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) カルバゾール-3-イル]- (o-トリル) メチレン] アミノアセテート

1 6. a

o-トリル-[6-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル] メタノン

【化 1 4 9】

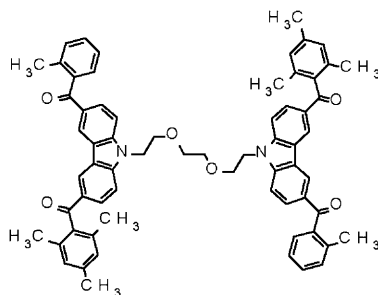


【0 3 9 8】

CH_2Cl_2 (50 mL) 中の 9-ベンジル-9H-カルバゾール (2. 50 g ; 9. 72 mmol) に、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルクロリド (1. 86 g ; 10. 2 mmol) および AlCl_3 (1. 48 g ; 11. 1 mmol) を 0°C で添加する。2 時間の間攪拌した後、 AlCl_3 (1. 55 g ; 11. 6 mmol) を添加し、o-トリルオイルクロリド (1. 58 g ; 10. 2 mmol) を滴下により添加し、次いで混合物を室温で終夜攪拌する。混合物に、 AlCl_3 (1. 51 g ; 11. 3 mmol) を添加し、反応混合物を 1 時間の間 50°C で攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物を CH_2Cl_2 で 2 回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥させる。 CH_2Cl_2 を濃縮によって除去した後、 CH_2Cl_2 で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る (2. 23 g、53%)。構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 2. 00 (s)、2. 22 (s)、2. 31 (s)、6. 96 (s)、7. 25 (t)、7. 31 (d)、7. 36 (d)、7. 41 (t)、7. 43 (t)、7. 45 (t)、7. 61 (t)、7. 63 (d)、7. 73 (br)、7. 78 (d)、7. 79 (d)、8. 54 (s)、8. 55 (s) によって確認する。

1 6. b

〔9-〔2-〔2-〔2-〔3-（2-メチルベンゾイル）-6-（2，4，6-トリメチルベンゾイル）カルバゾール-9-イル〕エトキシ〕-エトキシ〕エチル〕-6-（2，4，6-トリメチルベンゾイル）カルバゾール-3-イル〕-（o-トリル）メタノン
【化150】



10

【0399】

DMA（20 mL）中のo-トリル-〔6-（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-9H-カルバゾール-3-イル〕メタノン（1.62 g；3.76 mmol）に、トリエチレングリコールビス（p-トルエンスルホネート）（0.90 g；2.0 mmol）および炭酸カリウム（1.11 g；8.39 mmol）を添加する。終夜室温で攪拌した後、反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物をAcOEtで2回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させる。AcOEtを濃縮によって除去した後、CH₂Cl₂で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る（1.60 g、87%）。構造を、¹H-NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：2.01（s）、2.24（s）、2.33（s）、3.33（s）、3.72（t）、4.37（t）、6.92（s）、7.16～7.44（m）、7.86～8.04（m）、8.50（s）、8.53（s）によって確認する。

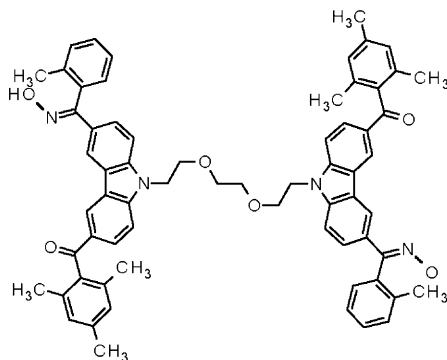
20

16. c

〔6-〔N-ヒドロキシ-C-（o-トリル）カルボンイミドイル〕-9-〔2-〔2-〔2-〔3-〔N-ヒドロキシ-C-（o-トリル）カルボンイミドイル〕-6-（2，4，6-トリメチルベンゾイル）カルバゾール-9-イル〕エトキシ〕エトキシ〕エチル〕カルバゾール-3-イル〕-（2，4，6-トリメチルフェニル）メタノン

30

【化151】



40

【0400】

ピリジン（10 mL）中の〔9-〔2-〔2-〔2-〔3-（2-メチルベンゾイル）-6-（2，4，6-トリメチルベンゾイル）カルバゾール-9-イル〕エトキシ〕エトキシ〕エチル〕-6-（2，4，6-トリメチルベンゾイル）カルバゾール-3-イル〕-（o-トリル）メタノン（1.50 g；1.53 mmol）に、塩化ヒドロキシルアンモニウム（7.32 g；12.0 mmol）を120℃で添加し、次いで、混合物を120℃で終夜攪拌する。それを室温で冷却した後、反応混合物を水中に注ぎ、粗製生成物を

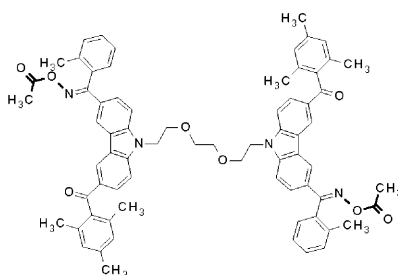
50

AcOEt（酢酸エチル）で2回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させる。AcOEtを濃縮によって除去した後、CH₂Cl₂およびAcOEt（5：1）の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る（0.50g、33%）。構造を、¹H-NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：2.07（s）、2.21（s）、2.35（s）、3.33（s）、3.68（t）、4.32（t）、6.90（s）、7.15（d）、7.26～7.40（m）、7.69（br）、7.87（br）、8.07（s）、8.53（br）によって確認する。

16. d

[[9-[2-[2-[2-[3-[N-アセトキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]-6-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-カルバゾール-9-イル]エトキシ]エトキシ]エチル]-6-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)カルバゾール-3-イル]-(オトリル)メチレン]アミノアセテート
【化152】

10



20

【0401】

THF（5mL）中の[6-[N-ヒドロキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]-9-[2-[2-[2-[3-[N-ヒドロキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]-6-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)カルバゾール-9-イル]エトキシ]エトキシ]エチル]カルバゾール-3-イル]-(2,4,6-トリメチルフェニル)メタノン（0.50g；0.50mmol）に、トリエチルアミン（0.20g；2.0mmol）および塩化アセチル（0.15g；1.9mmol）を0℃で添加する。次いで、混合物を0℃で1.5時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物をAcOEtで抽出する。合わせた有機層をH₂Oおよびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、濃縮する。AcOEtで溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る（0.36g、67%）。構造を、¹H-NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：2.09（s）、2.15（s）、2.17（s）、2.35（s）、3.31（s）、3.69（t）、4.32（t）、6.91（s）、7.09（d）、7.26～7.41（m）、7.66（br）、7.96（br）、8.31（br）、8.49（br）によって確認する。

30

【実施例17】

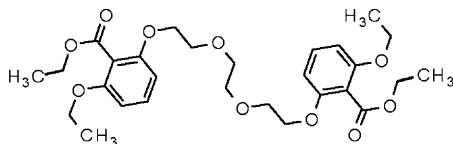
[[6-[2-[2-[2-[2-[2-[2-[6-[N-アセトキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]-9-エチル-カルバゾール-3-カルボニル]-3-エトキシ-フェノキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]-6-エトキシ-ベンゾイル]-9-エチル-カルバゾール-3-イル]-(オトリル)メチレン]アミノアセテート

40

17. a

エチル2-エトキシ-6-[2-[2-[2-(3-エトキシ-2-エトキシカルボニル-フェノキシ)エトキシ]-エトキシ]エトキシ]ベンゾエート

【化 1 5 3】



【0 4 0 2】

DMA (50 mL) 中のエチル 6-エトキシ-2-ヒドロキシベンゾエート (5.00 g; 23.8 mmol) に、トリエチレングリコールビス (p-トルエンスルホネート) (5.48 g; 12.0 mmol) および炭酸カリウム (9.86 g; 71.4 mmol) を添加する。80℃で3時間の間攪拌した後、反応混合物を水中に注ぎ、粗製生成物を AcOEt で2回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させる。AcOEt を濃縮によって除去し、真空下で乾燥させた後、白色の固体が得られる (2.62 g、34%)。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm] : 1.30~1.39 (m)、3.68 (s)、3.81 (t)、4.04 (q)、4.14 (t)、4.36 (q)、6.53 (d)、7.22 (t) によって確認する。

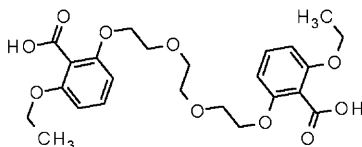
10

17. b

2-[2-[2-[2-(2-カルボキシ-3-エトキシフェノキシ)エトキシ]エトキシ]エトキシ]-6-エトキシ安息香酸

20

【化 1 5 4】



【0 4 0 3】

メタノール (30 mL) および H₂O (60 mL) の混合溶媒中のエチル 2-エトキシ-6-[2-[2-[2-(3-エトキシ-2-エトキシカルボニルフェノキシ)エトキシ]エトキシ]エトキシ]ベンゾエート (2.60 g; 4.89 mmol) に、水酸化ナトリウム (4.08 g; 102 mmol) を添加する。100℃で終夜を攪拌した後、反応混合物を室温で冷却する。混合物を濃塩酸で pH=3.0 に酸性化し、粗製生成物を AcOEt で2回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させる。AcOEt を濃縮によって除去した後、AcOEt で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る (0.83 g、35%)。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm] : 1.44 (t)、3.88 (s)、3.91 (t)、4.09~4.20 (m)、6.53 (d)、6.59 (d)、7.28 (t) によって確認する。

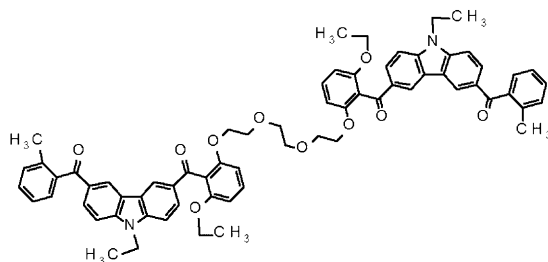
30

40

17. c

[6-[2-エトキシ-6-[2-[2-[2-[3-エトキシ-2-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)カルバゾール-3-カルボニル]フェノキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]ベンゾイル]-9-エチルカルバゾール-3-イル]-(オトリル)メタノン

【化 1 5 5】



【0 4 0 4】

10

CH₂Cl₂ (10 mL) 中の 2- [2- [2- [2- (2-カルボキシ-3-エトキシフェノキシ) エトキシ] エトキシ] エトキシ] -6-エトキシ安息香酸 (0.83 g; 1.7 mmol) に、塩化オキサリル (0.68 g; 5.36 mmol) および 1 滴の DMF を添加する。2 時間の間攪拌した後、CH₂Cl₂ を濃縮によって除去し、粗製生成物を真空下で乾燥させる。CH₂Cl₂ 中の 9-エチル-9H-カルバゾール (0.68 g, 3.5 mmol) に、AlCl₃ (0.51 g; 3.8 mmol) および o-トリルオイルクロリド (0.56 g; 3.6 mmol) を 0℃ で添加する。1 時間の間を攪拌した後、AlCl₃ (0.58 g; 4.3 mmol) および上記で製造された酸塩化物物を 0℃ で添加し、次いで、混合物を室温で 3 時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物を CH₂Cl₂ で 2 回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させる。CH₂Cl₂ を濃縮によって除去した後、CH₂Cl₂ および AcOEt (5:1) の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る (1.04 g, 56%)。構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃)。δ [ppm]: 1.13 (t)、1.43 (t)、2.31 (s)、2.93 (s)、3.30 (t)、3.88 (t)、4.00 (q)、4.35 (q)、6.54 (d)、6.63 (d)、7.24~7.44 (m)、7.94 (d)、7.97 (d)、8.53 (s) によって確認する。

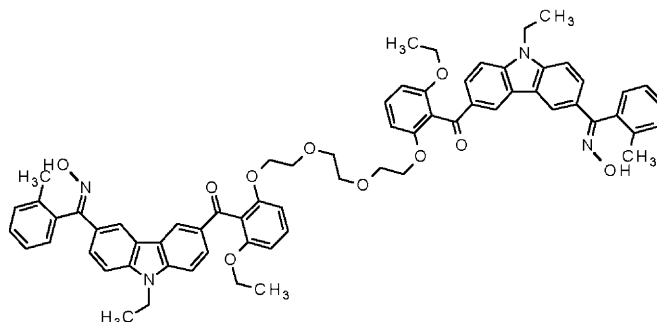
20

17. d

[2-エトキシ-6- [2- [2- [2- [3-エトキシ-2- [9-エチル-6- [N-ヒドロキシ-C-(o-トリル) カルボンイミドイル] カルバゾール-3-カルボニル] フェノキシ] エトキシ] エトキシ] エトキシ] フェニル] - [9-エチル-6- [N-ヒドロキシ-C-(o-トリル) カルボンイミドイル] カルバゾール-3-イル] メタノン

30

【化 1 5 6】



40

【0 4 0 5】

ピリジン (10 mL) 中の [6- [2-エトキシ-6- [2- [2- [2- [3-エトキシ-2- [9-エチル-6- (2-メチルベンゾイル) カルバゾール-3-カルボニル] フェノキシ] エトキシ] エトキシ] エトキシ] ベンゾイル] -9-エチルカルバゾール-3-イル] - (o-トリル) メタノン (1.03 g; 0.935 mmol) に、塩化ヒドロキシルアンモニウム (0.41 g; 5.8 mmol) を 120℃ で添加し、次いで

50

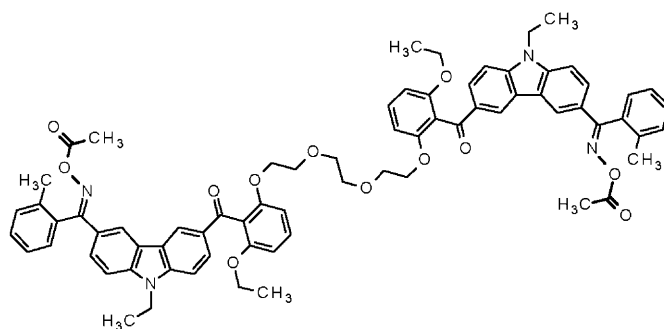
、混合物を120℃で終夜攪拌する。それを室温で冷却した後、反応混合物を水中に注ぎ、粗製生成物をAcOEt（酢酸エチル）で2回抽出する。合わせた有機層を水およびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させる。AcOEtを濃縮によって除去した後、CH₂Cl₂およびAcOEt（3：1）の混合溶媒で溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る（0.45g、44%）。構造を、¹H-NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：1.12（t）、1.37（t）、2.22（s）、2.92（s）、3.29（t）、3.88（t）、3.97（q）、4.27（q）、6.53（d）、6.61（d）、7.17（d）、7.24～7.40（m）、7.58（d）、7.88（d）、8.16（s）、8.54（s）によって確認する。

10

17. e

[[6-[2-[2-[2-[2-[2-[6-[N-アセトキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]-9-エチル-カルバゾール-3-カルボニル]-3-エトキシフェノキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]-6-エトキシベンゾイル]-9-エチル-カルバゾール-3-イル]-（オトリル）メチレン]アミノアセテート

【化157】



20

【0406】

THF（10mL）中の[2-エトキシ-6-[2-[2-[2-[3-エトキシ-2-[9-エチル-6-[N-ヒドロキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]カルバゾール-3-カルボニル]フェノキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]フェニル]-[9-エチル-6-[N-ヒドロキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]カルバゾール-3-イル]メタノン（0.42g；0.38mmol）に、トリエチルアミン（0.12g；1.2mmol）および塩化アセチル（0.15g；1.9mmol）を0℃で添加する。次いで、混合物を0℃で2時間の間攪拌する。反応混合物を冷水中に注ぎ、粗製生成物をAcOEtで抽出する。合わせた有機層をH₂Oおよびブラインで洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、濃縮する。AcOEtで溶出するシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗製生成物を精製することで、白色の固体を得る（0.38g、84%）。構造を、¹H-NMRスペクトル（CDCl₃）。δ [ppm]：1.13（t）、1.39（t）、2.04（s）、2.17（s）、2.92（s）、3.30（t）、3.88（t）、3.98（q）、4.30（q）、6.53（d）、6.62（d）、7.11（d）、7.26～7.42（m）、7.70（d）、7.92（d）、8.27（s）、8.52（s）によって確認する。

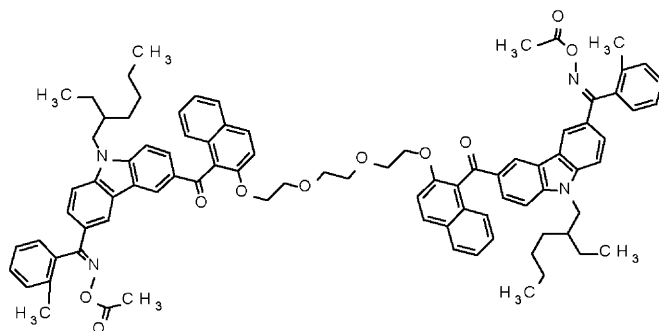
30

40

【実施例18】

[[6-[2-[2-[2-[2-[2-[1-[6-[N-アセトキシ-C-(オトリル)カルボンイミドイル]-9-(2-エチルヘキシル)-カルバゾール-3-カルボニル]-2-ナフチル]オキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]ナフタレン-1-カルボニル]-9-(2-エチルヘキシル)カルバゾール-3-イル]-（オトリル）メチレン]アミノアセテート

【化 1 5 8】



10

【0 4 0 7】

ジケトンの対応する二量体中間体を、実施例 1 7. c に開示されている通りの手順に従って、対応するジケトンを用いて製造し、次いで、オキシムおよびオキシムエステルを、それぞれ 1 7. d および 1 7. e と同じ手順に従って製造する。

【0 4 0 8】

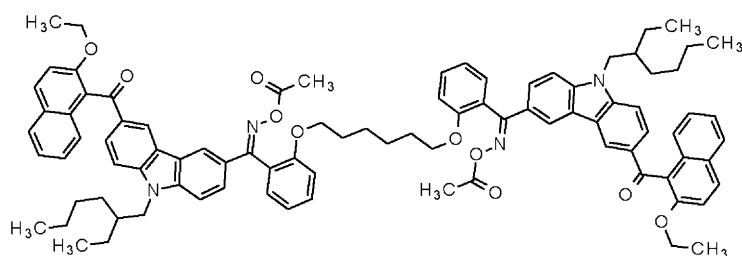
構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 0.82 (t)、0.85 (t)、1.14~1.40 (m)、1.85 (s)、1.95 (m)、2.04 (s)、3.13 (s)、3.39 (t)、4.06 (t)、4.10 (d)、7.10 (d)、7.26~7.42 (m)、7.53 (d)、7.74 (d)、7.82 (d)、7.89 (d)、7.90 (d)、8.19 (s)、8.56 (s) によって確認する。

20

[実施例 1 9]

[[2- [6- [2- [N-アセトキシ-C- [6- (2-エトキシナフタレン-1-カルボニル)-9- (2-エチルヘキシル) カルバゾール-3-イル] カルボンイミドイル] フェノキシ] ヘキソキシ] フェニル] - [6- (2-エトキシナフタレン-1-カルボニル)-9- (2-エチルヘキシル) カルバゾール-3-イル] メチレン] アミノアセテート

【化 1 5 9】



30

【0 4 0 9】

ジケトンの対応する二量体中間体を、実施例 1 3. b に開示されている通りの手順に従って、対応するジケトンを用いて製造し、次いで、オキシムおよびオキシムエステルを、それぞれ 1 3. c および 1 3. d と同じ手順に従って製造する。

40

【0 4 1 0】

構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)。 δ [ppm] : 0.82 (t)、0.85 (t)、1.09 (t)、1.22~1.40 (m)、1.95 (m)、2.05 (s)、3.63 (t)、4.08 (t)、4.13 (d)、6.85 (d)、7.04 (t)、7.11 (d)、7.26~7.42 (m)、7.54 (d)、7.73 (d)、7.84 (d)、7.94 (d)、7.95 (d)、8.18 (s)、8.57 (s) によって確認する。

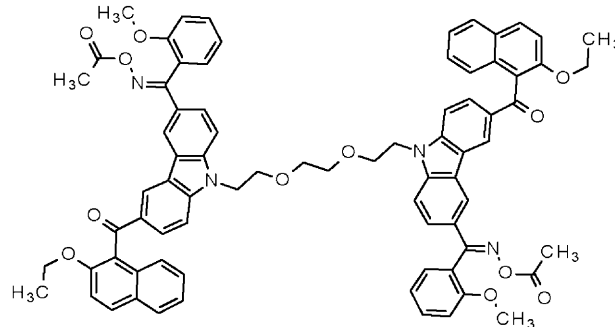
[実施例 2 0]

[[9- [2- [2- [2- [3- [N-アセトキシ-C- (2-メトキシフェニル) カ

50

ルボンイミドイル] - 6 - (2-エトキシナフタレン-1-カルボニル)カルバゾール-9-イル] エトキシ] エトキシ] エチル] - 6 - (2-エトキシナフタレン-1-カルボニル)カルバゾール-3-イル] - (2-メトキシフェニル)メチレン] - アミノアセテート

【化160】



10

【0411】

ジケトンの対応する二量体中間体を、実施例16. bに開示されている通りの手順に従って、対応するジケトンを用いて製造し、次いで、オキシムおよびオキシムエステルを、それぞれ16. cおよび16. dと同じ手順に従って製造する。

【0412】

20

構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(CDCl_3)。 δ [ppm] : 1.10 (t)、2.05 (s)、3.25 (s)、3.62 (t)、3.70 (s)、4.09 (q)、4.26 (t)、7.02 (d)、7.03 (t)、7.08 (d)、7.26~7.34 (m)、7.46 (t)、7.49 (d)、7.76 (d)、7.80 (d)、7.88 (d)、7.92 (d)、8.20 (s)、8.57 (s) によって確認する。

【0413】

適用実施例

実施例A1：感受性試験

感受性試験のための光硬化性組成物を、以下の構成成分を混合することによって製造する：

30

- ・REGAL（登録商標）400顔料黒色（CABOTによって提供される）11.0重量部、
- ・EFKA（登録商標）4046、顔料のための分散剤（BASFによって提供される）11.0重量部、
- ・Ripoxy（登録商標）SPC1000、アルカリ性可溶性ポリマー（SHOWA DENKOによって提供される）10.3重量部、
- ・ジペンタエリスリトールペンター／ヘキサアクリレート（（DPHA）、SIGMA-ALDRICHによって提供される）3.6重量部
- ・光開始剤1.0重量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）48.5重量部
- ・シクロヘキサノン15.6重量部

40

全ての操作を黄色光下で実施する。スピンコーターを使用して該組成物をガラスプレートに適用する。溶媒を80℃で10分間、対流オーブン内で加熱することによって除去する。乾燥膜の厚さはおよそ1.2 μm である。異なる光学濃度の9つの線形ステップおよび9つの対数ステップを持つステップウェッジパターンマスク（Edmund Optics、EIA Gray Scale Pattern Slide）を、レジスト上に直接に置く。250Wの超高圧水銀ランプ（USH-IO、USH-250BY）を使用して15cmの距離で露光を実施する。光パワーメーター（UV-35検出器を持つORC UV Light Measure Model UV-M02）によってガラスフィルター上で測定された合計露光用量は、500 mJ/cm^2 である。露光後、露光され

50

た膜は、アルカリ溶液（DL-A 4、YOKOHAMA OILS & FATS の 5 % 水溶液）を用いて中断時間後に 10 秒間 28 °C で、スプレー型現像機（AD-1200、MIKASA）を使用することによって現像する。中断時間は、未露光領域の現像時間である。全硬化する（即ち、パターンはアルカリ溶液で溶解されていない）ための必要な UV 用量を、現像後に各ステップの残厚から算出する。用量の値が小さいほど、試験された開始剤が感受性である。結果を表 2 に列挙する。

【表 2】

表 2

実施例の光開始剤	全硬化するために必要な UV 用量
1	39 mJ/cm ²
2	32 mJ/cm ²
3	42 mJ/cm ²
4	37 mJ/cm ²
6	35 mJ/cm ²
7	37 mJ/cm ²
8	22 mJ/cm ²
9	39 mJ/cm ²
10	32 mJ/cm ²
11	33 mJ/cm ²
12	28 mJ/cm ²
13	15 mJ/cm ²
14	15 mJ/cm ²
15	29 mJ/cm ²
16	18 mJ/cm ²
17	19 mJ/cm ²
18	22 mJ/cm ²
19	23 mJ/cm ²
20	20 mJ/cm ²

10

20

30

【手続補正書】

【提出日】平成28年7月14日(2016.7.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

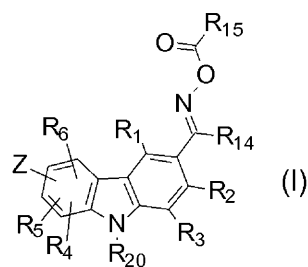
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 I の化合物であって、

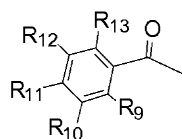
【化 1】



前記式中、

Z は、

【化 2】



あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数の同一もしくは異なる R_{10} によって置換されている $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアロイルであり；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルもしくはハロゲンによって置換されており；

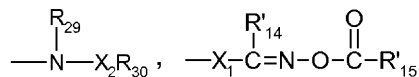
R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 CN 、 NO_2 、または1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 $COOR_{16}$ 、 SR_{17} 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルは、1つもしくは複数の O 、 S 、 NR_{21} によって中断されており；

あるいは R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、互いに独立して、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールもしくは M によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

ただし、 R_9 および R_{13} は水素でもフッ素でもないという条件であり；

R_{14} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 $SO-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $SO_2-C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 M 、

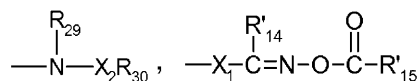
【化 3】



によって、または1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンによってもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリールまたはC₃～C₂₀ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

Qは、C₆～C₂₀アリーレンまたはC₃～C₂₀ヘテロアリーレンであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキル、CN、NO₂、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉、PO(OC_kH_{2k+1})₂、SO-C₁～C₁₀アルキル、SO₂-C₁～C₁₀アルキル、M、

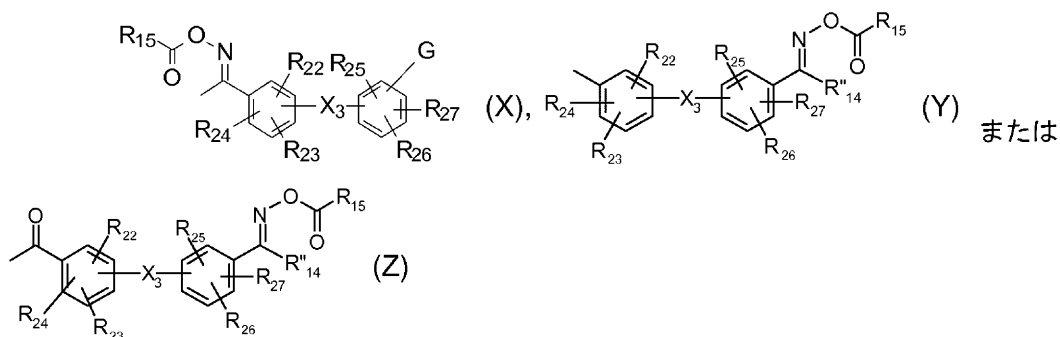
【化 4】



によって、または1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フェニレン、ナフチレンによってもしくはNR₂₁によって中断されているC₂～C₂₀アルキルによって置換されているか、あるいはC₆～C₂₀アリーレンまたはC₃～C₂₀ヘテロアリーレンの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、COOR₁₆、CONR₁₈R₁₉、フェニル、C₃～C₈シクロアルキル、C₃～C₂₀ヘテロアリール、C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル、C₃～C₂₀ヘテロアリールオキシカルボニル、OR₁₆、SR₁₇、NR₁₈R₁₉によってもしくはMによって置換されている1つもしくは複数のC₁～C₂₀アルキルによって置換されており；

Mは、

【化 10】



であり；

Gは、NO₂または-COR₂₈であり；

R''₁₄は、非置換であるかあるいはフェニルによって、または1つもしくは複数のハロゲン、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、OR₁₆、SR₁₇によってもしくはNR₁₈R₁₉によって置換されているフェニルによって置換されているC₁～C₂₀アルキルであり；

あるいはR''₁₄は、1つもしくは複数のO、CO、S、C(O)O、OC(O)、フ

エニレン、ナフチレンもしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルは、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニルによって、または OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されているフェニルによって置換されており；

あるいは R''_{14} は、 CN 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 NO_2 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 $\text{S}(\text{O})_m - \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；非置換であるかまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルもしくは $\text{SO}_2 - \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルによって置換されている $\text{S}(\text{O})_m$ -フェニルであり；

あるいは R''_{14} は、非置換であるかまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキルによって置換されている SO_2 -フェニルであるか；あるいはジフェニルホスフィノイルまたはジー（ $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ）-ホスフィノイルであり；

あるいは R''_{14} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_k\text{H}_{2k+1})_2$ 、 $\text{SO} - \text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{SO}_2 - \text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルによって、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 S 、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、フェニレン、ナフチレンによってもしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいはこれらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} によってもしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{15} は、水素、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたはフェニルであり；

k は、整数1～10であり；

m は、整数1または2であり；

R'_{14} は、 R_{14} について与えられている通りの意味の1つを有するか、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

R'_{15} は、 R_{15} について与えられている通りの意味の1つを有し；

X_1 は、 O 、 CO 、 S または直接結合であり；

X_2 は、 O 、 S 、 SO または SO_2 であり；

X_3 は、 O 、 S 、または NR'_{20} であり；

R_{16} は、水素、フェニル- $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のハロゲン、 OH 、 SH 、 CN 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ アルケノキシ、 $\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4\text{アルキル})$ 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4\text{アルキル})$ 、 $\text{O}(\text{CO}) - (\text{C}_1 \sim \text{C}_4\text{アルキル})$ 、 $\text{O}(\text{CO}) - (\text{C}_2 \sim \text{C}_4)$ アルケニル、 $\text{O}(\text{CO})$ -フェニル、 $(\text{CO})\text{OH}$ 、 $(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4\text{アルキル})$ 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキル、 $\text{SO}_2 - (\text{C}_1 \sim \text{C}_4\text{ハロアルキル})$ 、 $\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_4\text{ハロアルキル})$ 、 $\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}\text{アリーレン}) - \text{M}$ によって、または1つもしくは複数の O によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルによって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{16} は、1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり、中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは $\text{O} - \text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリーレン- M によって置換されており、この $\text{O} - \text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリーレン- M において、アリーレンは、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルもしくは $\text{O}(\text{C}_1 \sim \text{C}_6\text{アルキル})$ によって置換されており；

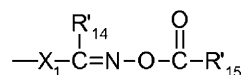
あるいは R_{16} は、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n+1}\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CO}) - (\text{C}_1 \sim \text{C}_8\text{アルキル})$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカノイル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ アルケノイル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数の O 、 S 、 CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{16} は、非中断であるかまたは1つもしくは複数のOによって中断されている $C_1 \sim C_8$ アルキル- $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{16} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、OHもしくは $C_1 \sim C_3$ アルコキシによって置換されているベンゾイルであり；

あるいは R_{16} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $N(C_1 \sim C_{12} \text{ アルキル})_2$ 、ジフェニルアミノもしくは

【化11】



によって置換されており；

n は、1～20であり；

R_{17} は、水素、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、ここで、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルは、非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されており；

あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$ 、 $O(CO)-(C_2 \sim C_4)$ アルケニル、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$ 、 $O(CO)$ -フェニル、 $COOR_{16}$ もしくは $S-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-Mによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のOH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$ 、 $O(CO)-(C_2 \sim C_4)$ アルケニル、 $O(CO)-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$ 、 $O(CO)$ -フェニルまたは $COOR_{16}$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

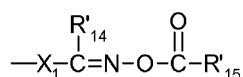
あるいは R_{17} は、1つもしくは複数のO、S、COまたは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、この中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは $S-C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-Mによって置換されており；

あるいは R_{17} は、 $(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})$ 、 $C_2 \sim C_8$ アルカノイルまたは $C_3 \sim C_6$ アルケノイルであり；

あるいは R_{17} は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、OH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシもしくは $C_1 \sim C_4$ アルキルスルファニルによって置換されているベンゾイルであり；

あるいは R_{17} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、CN、 NO_2 、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、 $N(C_1 \sim C_{12} \text{ アルキル})_2$ 、ジフェニルアミノ、 $(CO)O(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})$ 、 $(CO)-C_1 \sim C_8 \text{ アルキル}$ 、 $(CO)N(C_1 \sim C_8 \text{ アルキル})_2$ もしくは

【化12】



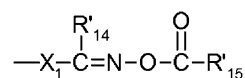
によって置換されており；

R_{18} および R_{19} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシアルキル、 $C_2 \sim C_5$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、フェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルオキシ、 $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイル、 $SO_2 - (C_1 \sim C_4 \text{ ハロアルキル})$ またはベンゾイルであり；

あるいは R_{18} および R_{19} は、フェニル、ナフチルまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ベンゾイルもしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシによって置換されており；

あるいは R_{18} および R_{19} は、それらが結合されているN原子と一緒に、非中断であるかまたはO、Sもしくは NR_{21} によって中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、5員または6員の飽和または不飽和環は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $=O$ 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{31}R_{32}$ 、 COR_{41} 、 NO_2 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -ハロアルキル、 CN 、フェニル、

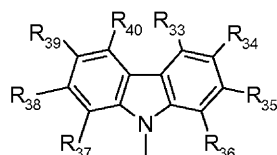
【化13】



によって、または非中断であるかまたは1つもしくは複数のO、S、COもしくは NR_{21} によって中断されている $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルによって置換されており；

あるいは R_{18} および R_{19} は、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化14】



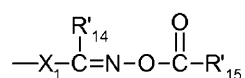
基を形成し；

R_{20} は、水素、 COR_{41} 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ 、 $PO(OCH_{2k+1})_2$ もしくはMによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{20} は、1つもしくは複数のO、CO、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ もしくはMによって置換されており；

あるいは R_{20} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、M、Z、

【化15】



によって、または1つもしくは複数のO、Sもしくは NR_{21} によって中断されているC

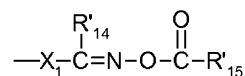
$C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R'_{20} は、水素、 COR_{41} 、あるいは非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、 $NR_{18}R_{19}$ または $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R'_{20} は、1つもしくは複数の O 、 CO 、 $C(O)O$ 、 $OC(O)$ もしくは NR_{21} によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されており；

あるいは R'_{20} は、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは1つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ 、

【化16】



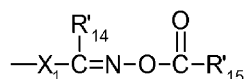
によって、または1つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{18}R_{19}$ 、フェニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $NR_{18}R_{19}$ によって置換されている1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{21} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、または1つもしくは複数の O 、 CO 、 $C(O)O$ もしくは $OC(CO)$ によって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{21} は、 COR_{41} 、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、あるいは非中断であるかまたは1つもしくは複数の O もしくは CO によって中断されている $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであり、

あるいは R_{21} は、フェニルまたはナフチルであり、これらの両方は、非置換であるかまたは1つもしくは複数の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 $NR_{18}R_{19}$ もしくは

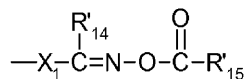
【化17】



によって置換されており；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} または R_{27} は、互いに独立して、水素、 COR_{41} 、 NO_2 または

【化 18】



であるか；あるいは R_{22} 、 R_{23} または R_{24} の 1 つおよび R_{25} 、 R_{26} または R_{27} の 1 つは、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{28} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} によって、または 1 つもしくは複数の O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 CONR_{18} R_{19} 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは NR_{18} R_{19} によって置換されている 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{29} は、 COOR_{16} 、 CONR_{18} R_{19} 、 $(\text{CO})\text{R}_{16}$ であるか；あるいは R_{29} は、 R_{18} および R_{19} について与えられている意味の 1 つを有し；

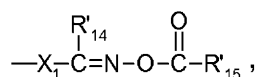
R_{30} は、 COOR_{16} 、 CONR_{18} R_{19} 、 $(\text{CO})\text{R}_{16}$ であるか；あるいは R_{30} は、 R_{16} について与えられている意味の 1 つを有し；

R_{31} および R_{32} は、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルまたはフェニルであり；

あるいは R_{31} および R_{32} は、それらが結合されている N 原子と一緒に、5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成し、これは非中断であるかまたは O 、 S もしくは NR_{21} によって中断されており、5 員または 6 員の飽和または不飽和環は縮合されていないか、または 5 員または 6 員の飽和または不飽和環にベンゼン環が縮合されており；

R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} および R_{40} は、互いに独立して、水素、

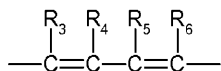
【化 19】



NO_2 、 COR_{41} 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} 、ハロゲン、 CN 、フェニル、あるいは非中断であるかまたは 1 つもしくは複数の O 、 S 、 CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルであり；

あるいは R_{35} および R_{36} 、もしくは R_{37} および R_{38} 、または、 R_{35} および R_{36} および R_{37} および R_{38} がいずれも、

【化 20】



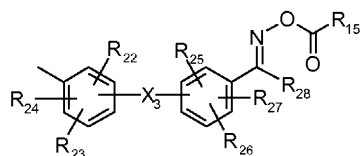
であり；

R_{41} は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、これらの各々は、非置換であるかあるいは 1 つもしくは複数のフェニル、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、 CN 、 NO_2 、 OR_{16} 、 SR_{17} 、 NR_{18} R_{19} によって、または 1 つ

もしくは複数の O、S もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されているか、あるいは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリーの各々は、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、 COOR_{16} 、 $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$ 、フェニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリーール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリーールオキシカルボニル、 OR_{16} 、 SR_{17} もしくは $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ によって置換されている 1 つもしくは複数の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されており；

あるいは R_{41} は、

【化 2 1】



であり；

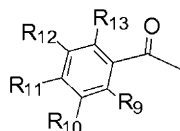
あるいは R_{41} は、水素、OH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ハロアルキル、1 つもしくは複数の O、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{41} は、非中断であるかまたは O、S、CO もしくは NR_{21} によって中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルである、
前記化合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の式 I の化合物であって、

Z が、

【化 2 2】



であり；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 が、水素であり；

R_{10} および R_{12} が、水素であり；

R_{11} が、水素、 OR_{16} または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

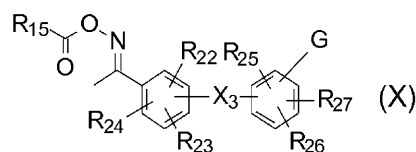
R_9 および R_{13} が、互いに独立して、 OR_{16} または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであり；

R_{14} が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数の NO_2 、 OR_{16} 、 $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルによって置換されている $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールであり、
 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルが非置換であるかまたは SR_{17} によって置換されており；

Q が、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリーレンであり；

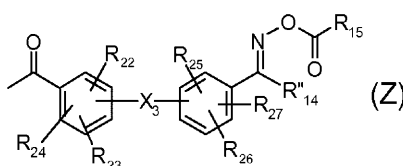
M が、

【化 2 4】



(X)

または



(Z)

であり；

G が、 $-\text{COR}_{28}$ であり；

R''_{14} が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールであり、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$

アリールが非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されており；

R_{15} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{14} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R'_{15} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

X_3 が、 R_{24} および R_{27} ならびにそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{16} が、非置換であるかまたは1つもしくは複数のハロゲン、OH、O ($C_1 \sim C_4$ アルキル)、O (CO) - ($C_1 \sim C_4$ アルキル) もしくはO ($C_1 \sim C_{20}$ アリーレン) - Mによって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

あるいは R_{16} が、1つもしくは複数のOによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルが、O- $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-Mによって置換されており、O- $C_6 \sim C_{20}$ アリーレン-Mにおいて、アリーレンが非置換であるかまたはO ($C_1 \sim C_6$ アルキル) によって置換されており；

あるいは R_{16} が、 $C_1 \sim C_8$ アルカノイルであり；

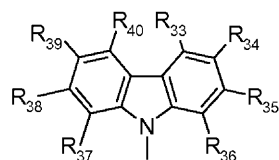
R_{17} が、非置換であるかまたはCOOR₁₆によって置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

R_{18} および R_{19} が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されているN原子と一緒に、非中断であるかまたはOによって中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、

あるいは R_{18} および R_{19} が、それらが結合されているN原子と一緒に、

【化25】

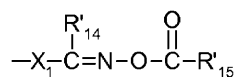


基を形成し；

R_{20} が、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または1つもしくは複数のOによって中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、ここで、中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルが、非置換であるかまたはNR₁₈R₁₉によって置換されており；

あるいは R_{20} が、

【化26】



によって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} および R_{26} が、水素であり；

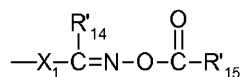
R_{24} および R_{27} が、 X_3 およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、ヘテロ芳香族環系を形成し；

R_{28} が、非置換であるかまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{20}$ アリールであり；

R_{33} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} および R_{40} が、互いに独立して、水素であり；

R_{34} が、

【化 2 7】



であり；

R₃₉ が、C O R₄₁ であり；

R₄₁ が、非置換であるかまたは C₁ ～ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールである、
前記化合物。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の式 I の化合物であって、

R₁₄ が、C₁ ～ C₂₀ アルキル、または C₁ ～ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールであり；

R₁₆ が、非置換であるかまたは 1 つもしくは複数のハロゲン、OH、O (C₁ ～ C₄ アルキル)、O (CO) — (C₁ ～ C₄ アルキル) もしくは O (C₁ ～ C₂₀ アリーレン) — M によって置換されている C₁ ～ C₂₀ アルキルであり；

あるいは R₁₆ が、1 つもしくは複数の O によって中断されている C₂ ～ C₂₀ アルキルであり、中断されている C₂ ～ C₂₀ アルキルが O — C₆ ～ C₂₀ アリーレン — M によって置換されており、O — C₆ ～ C₂₀ アリーレン — M において、アリーレンが O (C₁ ～ C₆ アルキル) によって置換されており；

あるいは R₁₆ が、C₁ ～ C₈ アルカノイルであり；

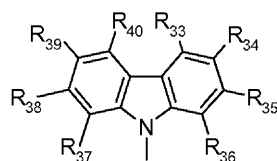
R₁₇ が、C O O R₁₆ によって置換されている C₁ ～ C₂₀ アルキルであり；

R₁₈ および R₁₉ が、互いに独立して、C₁ ～ C₂₀ アルキルであり、

あるいは R₁₈ および R₁₉ が、それらが結合されている N 原子と一緒に、非中断であるかまたは O によって中断されている 6 員の飽和環を形成し、

あるいは R₁₈ および R₁₉ が、それらが結合されている N 原子と一緒に、

【化 2 8】

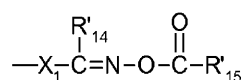


基を形成し；

R₂₀ が、C₁ ～ C₂₀ アルキル、または 1 つもしくは複数の O によって中断されている C₂ ～ C₂₀ アルキルであり、ここで、中断されている C₂ ～ C₂₀ アルキルが N R₁₈ R₁₉ によって置換されており；

あるいは R₂₀ が、

【化 2 9】



によって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールであり；

R₂₄ および R₂₇ が、X₃ およびそれらが結合されているフェニル環と一緒に、カルバゾリル環系を形成し；

R₂₈ が、C₁ ～ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールであり；

R₄₁ が、C₁ ～ C₂₀ アルキルによって置換されている C₆ ～ C₂₀ アリールである

、
前記化合物。

【請求項 4】

(a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和光重合性化合物、および

(b) 光開始剤として、請求項 1 に定義されている通りの式 I の少なくとも 1 種の化合物を含む光重合性組成物。

【請求項 5】

前記成分 (a) が、飽和または不飽和の多塩基酸無水物と、エポキシ樹脂および不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応によって得られる樹脂である、請求項 4 に記載の光重合性組成物。

【請求項 6】

前記光開始剤 (b) に加えて、少なくとも 1 種のさらなる光開始剤 (c)、および／または他の添加剤 (d) を含む、請求項 4 に記載の光重合性組成物。

【請求項 7】

前記さらなる添加剤 (d) として、顔料、または顔料の混合物、または 1 種もしくは複数の顔料と 1 種もしくは複数の染料との混合物を含む、請求項 6 に記載の光重合性組成物。

【請求項 8】

前記さらなる添加剤 (d) として、分散剤または分散剤の混合物を含む、請求項 7 に記載の光重合性組成物。

【請求項 9】

前記組成物に対して 0.05 重量%から 25 重量%の光開始剤 (b)、または光開始剤 (b) および (c) を含む、請求項 4 から 8 のいずれか 1 項に記載の光重合性組成物。

【請求項 10】

前記さらなる添加剤 (d) として、光増感剤、特にベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン、チオキサントン誘導体、アントラキノン、アントラキノン誘導体、クマリンおよびクマリン誘導体からなる群から選択される化合物を含む、請求項 4 から 9 のいずれか 1 項に記載の光重合性組成物。

【請求項 11】

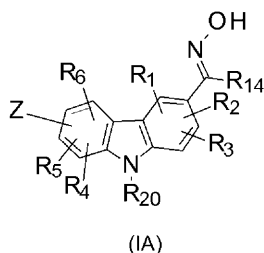
さらにバインダーポリマー (e)、特にメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーを含む、請求項 4 から 10 のいずれか 1 項に記載の光重合性組成物。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の式 I の化合物の製造方法であって、

式 I A の対応するオキシム化合物

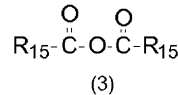
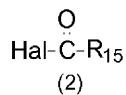
【化 30】



〔式中、Z、Q、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₂₀、および R₁₄ は、請求項 1 で定義されている通りである〕と、

式 2 のハロゲン化アシルまたは式 3 の無水物

【化 3 1】



〔式中、H a l は、ハロゲン、特に C l であり、R₁₅ は、請求項 1 で定義されている通りである〕とを、

塩基または塩基の混合物の存在下で反応させることによる、前記製造方法。

【請求項 1 3】

エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物を光重合させるための方法であって、

請求項 4 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の組成物に、150 nm から 600 nm の範囲の電磁放射線を、または電子ビームを、または X 線を照射する工程を有する、前記方法。

【請求項 1 4】

赤色、緑色および青色の画素、および任意でブラックマトリックスを設ける工程、これらは全て、感光性樹脂および顔料を透明基板上に含み、及び

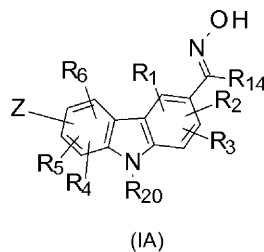
基板の表面上またはカラーフィルター層の表面上のいずれかに、透明電極を設ける工程によって製造されるカラーフィルターであって、

前記感光性樹脂が多官能性アクリレートモノマー、有機ポリマーバインダー、および請求項 1 に規定の式 I の光重合開始剤を含む、前記カラーフィルター。

【請求項 1 5】

式 I A の化合物であって、

【化 3 2】



前記式中、Z、Q、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₂₀、および R₁₄ は、請求項 1 に定義されている通りである、
前記化合物。

【請求項 1 6】

少なくとも 1 つの表面上で、請求項 4 に記載の組成物によりコーティングされたコーティング基板。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載のコーティング基板が画像状露光にかけられ、次いで未露光部分が現像剤で除去される、レリーフ画像の写真を製造するための方法。

【請求項 1 8】

少なくとも 1 種のエチレン性不飽和光重合性化合物を含む組成物の光重合のための、請求項 1 に記載の式 I の化合物の使用。

【請求項 1 9】

顔料系および非顔料系の塗料およびワニス、粉末コーティング、印刷インク、印刷プレート、接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、フォトレジストを製造するための、電気部品および電子部品をカプセル封入するための、磁気記録材料、微小機械部品、導波管、光学スイッチ、メッキ用マスキング、カラー校正システム、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、ステレオリソグラフィによる三次元物体、ホログラフィック記録用画像記録材料、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、マイクロカプセル

を含有する配合物を製造するための、請求項 1 3 に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 F 265/06	(2006.01)	C 0 8 F	2/44	C
C 0 8 F 290/06	(2006.01)	C 0 8 F	265/06	
		C 0 8 F	290/06	

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 西前 祐一

大阪府茨木市西中条町 2-8-904

(72)発明者 倉 久稔

兵庫県宝塚市宝梅 1-15-3

(72)発明者 國本 和彦

兵庫県川西市けやき坂 2-27-12

(72)発明者 山上 隆平

大阪府大阪市北区本庄西 1-11-5601

(72)発明者 田中 慶太

兵庫県西宮市里中町 1-8-3-106

【外国語明細書】

Oxime ester photoinitiators

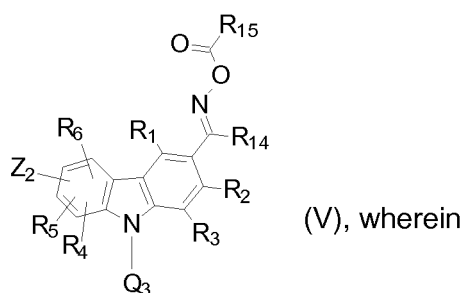
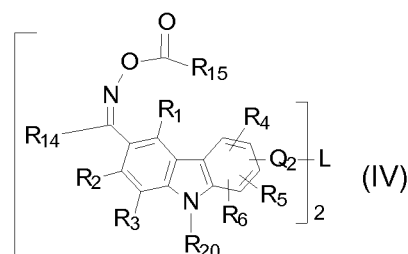
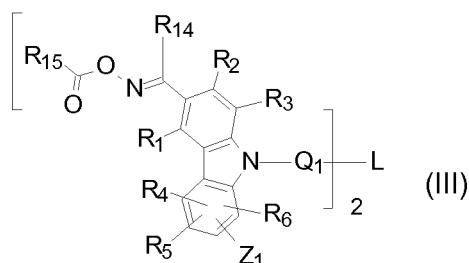
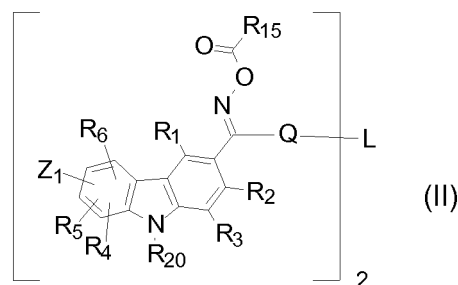
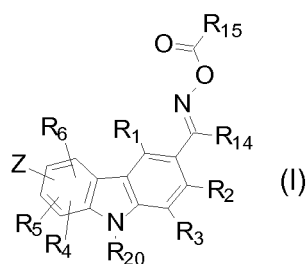
5 The invention pertains to new oxime ester compounds based on specific carbazole derivatives and their use as photoinitiators in photopolymerizable compositions, in particular in photoresist formulations, for example in resins for black matrix in color filter applications.

Oxime ester compounds having carbazole moieties are known in the art as photoinitiators. For example WO02/100903 discloses corresponding compounds. The broad generic scopes of JP2006-030809-A, JP2006-162784 and JP2009-128419 also encompass compounds with a carbazole moiety. In JP2005-099258-A dimeric carbazole compounds are described.

However, none of the specific examples provide compounds with the features as given for the compounds of the invention.

15 In photopolymerization technology there still exists a need for highly reactive, easy to prepare and easy to handle photoinitiators. For example, in color filter resist applications, highly pigmented resists are required for the high color quality property. With the increase of the pigment content, the curing of color resists becomes more difficult. Hence, photoinitiators having a high sensitivity are required. In addition, also such new photoinitiators must meet the high requirements of the industry regarding properties like, for example, easy handling, high solubility, thermal stability and storage stability.. Furthermore the initiators in display applications should contribute to surface smoothness of a pattern, adhesiveness to the substrate etc.. Further, easy access to corresponding intermediates for the preparation of the compounds should be given. Thus, there is still is a need for photoinitiator compounds providing a perfect balance of the requirements as given above. E.g. an acceptable balance between accessibility in view of preparation methods and processes as well as properties of the compound as for example sensitivity, solubility etc.

30 It now has been found, that selected compounds in particular provide these properties. Thus, subject of the invention are compounds of the formula I, II, III, IV or V

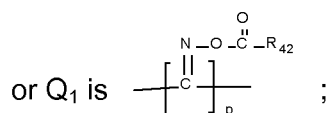


Z is or C₄-C₂₀heteroaroyl which is unsubstituted or substituted by

- 5 one or more identical or different R₁₀;
- Z**₁ independently of each other are NO₂, C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl, where C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀;
- provided that in formula III at least one Z₁ is other than NO₂;
- 10 **Z**₂ is C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl, where C₇-C₁₈aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl are unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀; or Z₂ is NO₂;
- R**₁, **R**₂, **R**₃, **R**₄, **R**₅ and **R**₆ independently of each other are hydrogen, halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉ or NR₁₈R₁₉;
- 15 or **R**₁, **R**₂, **R**₃, **R**₄, **R**₅ and **R**₆ independently of each other are C₆-C₂₀aryl, or C₄-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl or halogen;

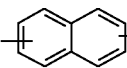
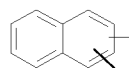
- R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃** independently of each other are hydrogen, halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, CN, NO₂ or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, SR₁₇, CONR₁₈R₁₉, C₆-C₂₀aryl, C₃-C₂₀heteroaryl or C₃-C₂₀cycloalkyl, C₃-C₂₀cycloalkyl interrupted by one or more O, S, NR₂₁;
- or **R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃** independently of each other are C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl or M;
- provided that** R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine;
- R₁₄** is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, M, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, $\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}\text{---}\text{O}\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{---}\text{R}'_{15}$ or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by M;
- Q** is C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, M, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, $\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}\text{---}\text{O}\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{---}\text{R}'_{15}$ or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by M;
- Q₁** is a direct bond, C₁-C₂₀alkylene, C₁-C₂₀alkenylene, which C₁-C₂₀alkylene OR C₁-C₂₀alkenylene are unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, NR₁₈R₁₉, C₁-C₂₀heteroaryl, , CONR₁₈R₁₉, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, phenyl or by phenyl substituted by halogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, or NR₁₈R₁₉;
- or **Q₁** is C₃-C₁₀cycloalkylene or C₃-C₁₀cycloalkenylene, both of which optionally are interrupted by O, CO or NR₂₁;

- or Q_1 is C_2 - C_{20} alkylene interrupted by one or more O or C_2 - C_{20} alkenylene interrupted by one or more O, which interrupted C_2 - C_{20} alkylene or C_2 - C_{20} alkenylene is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, $NR_{18}R_{19}$, C_1 - C_{20} heteroaryl, , $CONR_{18}R_{19}$, $\begin{array}{c} R_{29} \\ | \\ -N- \\ | \\ X_2R_{30} \end{array}$, phenyl or by phenyl substituted by halogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;
- or Q_1 is phenylene, naphthylene, coumarinyne or C_1 - C_{20} heteroarylene, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_{12} alkyl, phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_3 - C_{10} cycloalkyl which optionally is interrupted by O, CO or NR_{21} ;
- or Q_1 is phenylene- O^* or naphthylene- O^* , each of which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen, phenyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;;
- or Q_1 is C_1 - C_{20} alkylene- CO^* or phenylene- CO^* which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen, phenyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;;
- or Q_1 is C_1 - C_{20} alkylene- $O-CO^*$ which is optionally interrupted by one or more O and which interrupted or uninterrupted C_1 - C_{20} alkylene- $O-CO^*$ is unsubstituted or substituted by one or more OH;
- or Q_1 is phenylene- $O-CO^*$ which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, halogen, phenyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;;

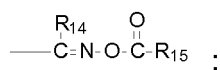


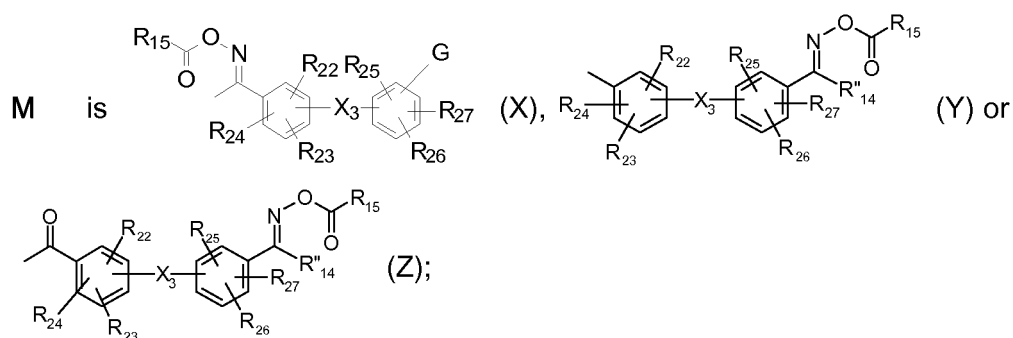
- p is an integer 1 or 2;

where the asterisk in the definitions for Q_1 denotes the bond to L;

Q_2 is  or  where the double asterisk denotes the bond to the carbazyl group and wherein the naphthyleneoyl or phenyleneoyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

- Q_3 is phenylene, naphthylene or C_3 - C_{12} heteroarylene, all of which are substituted by





G is NO₂ or -COR₂₈;

L is C₁-C₂₀alkylene, C₂-C₁₂alkenylene, O-phenylene-O, O-naphthylene-O, S-C₁-C₂₀alkylene-S, S-phenylene-S, S-naphthylene-S,

C₂-C₂₀alkylene which is interrupted by one or more groups selected from the group consisting of O, S, CO, (CO)O, O(CO), phenylene and naphthylene,

or L is O-C₁-C₂₀alkylene-O, O-C₂-C₂₀alkylene-O which is interrupted by one or more groups selected from the group consisting of O, S, CO, (CO)O, O(CO), phenylene and naphthylene,

or L is S-C₂-C₂₀alkylene-S which is interrupted by one or more groups selected from the group consisting of O, S, CO, (CO)O, O(CO), phenylene and naphthylene,

wherein all radicals L as defined are unsubstituted or substituted by one or more halogen;

R''₁₄ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl or by phenyl which is substituted by one or more halogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉;

or R''₁₄ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl or by phenyl which is substituted by OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

or R''₁₄ is CN, CONR₁₈R₁₉, NO₂, C₁-C₄haloalkyl, S(O)_m-C₁-C₆alkyl; S(O)_m-phenyl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl or SO₂-C₁-C₆alkyl;

or R''₁₄ is SO₂O-phenyl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl; or is diphenyl phosphinoyl or di-(C₁-C₄alkoxy)-phosphinoyl;

or R''₁₄ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,

PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each

of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-

C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxy carbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxy carbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉;

R₁₅ is hydrogen, C₃-C₈cycloalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₁-C₂₀alkoxy or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, phenyl, C₁-C₂₀alkylphenyl or CN;

5 or R₁₅ is phenyl or naphthyl each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl, halogen, CN, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

or R₁₅ is C₃-C₂₀heteroaryl, benzyloxy or phenoxy, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl or halogen;

k is an integer 1-10;

10 m is an integer 1 or 2;

R'₁₄ has one of the meanings as given for R₁₄ or is C₁-C₂₀alkyl;

R'₁₅ has one of the meanings as given for R₁₅;

X₁ is O, CO, S or a direct bond;

X₂ is O, S, SO or SO₂;

15 X₃ is O, S or NR'₂₀;

R₁₆ is hydrogen, phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₂₀alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, SH, CN, C₃-C₆alkenoxy, O(C₁-C₄alkyl), OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₂-C₄)alkenyl, O(CO)-phenyl, (CO)OH, (CO)O(C₁-C₄alkyl), C₃-C₂₀cycloalkyl, SO₂-(C₁-C₄haloalkyl), O(C₁-C₄haloalkyl),

20 O(C₁-C₂₀arylene)-M, or by C₃-C₂₀cycloalkyl which is interrupted by one or more O;

or R₁₆ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁, which interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by O-C₆-C₂₀arylene-M, in which O-C₆-C₂₀arylene-M, the arylene is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl or O(C₁-C₆alkyl);

25 or R₁₆ is (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈alkyl), C₁-C₈alkanoyl, C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₆alkenoyl, or C₃-C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁;

or R₁₆ is C₁-C₈alkyl-C₃-C₁₀cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O;

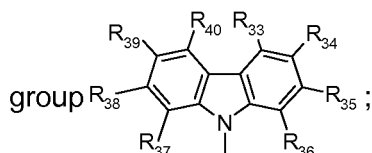
30 or R₁₆ is benzoyl which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, halogen, OH, or C₁-C₃alkoxy;

or R₁₆ is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN, NO₂, phenyl-C₁-C₃alkyloxy, phenoxy, C₁-C₁₂alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, N(C₁-C₁₂alkyl)₂, diphenylamino or

35 —X₁—C^{R'₁₄}=N—O—C^O—R'₁₅;

- n is 1-20;
- R**₁₇ is hydrogen, C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl or phenyl-C₁-C₃alkyl, wherein the C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl or phenyl-C₁-C₃alkyl is uninterrupted or interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁;
- 5 or **R**₁₇ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more OH, SH, CN, C₃-C₆alkenoxy, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₂-C₄)alkenyl, O(CO)-(C₁-C₄alkyl), O(CO)-phenyl, COOR₁₆ or S-C₆-C₂₀arylene-M;
- or **R**₁₇ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more OH, SH, CN, C₃-C₆alkenoxy, OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₂-C₄)alkenyl,
- 10 O(CO)-(C₁-C₄alkyl), O(CO)-phenyl or COOR₁₆;
- or **R**₁₇ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁, which interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by S-C₆-C₂₀arylene-M;
- or **R**₁₇ is (CH₂CH₂O)_nH, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈alkyl), C₂-C₈alkanoyl or C₃-C₆alkenoyl;
- or **R**₁₇ is benzoyl which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, halogen,
- 15 gen, OH, C₁-C₄alkoxy or C₁-C₄alkylsulfanyl;
- or **R**₁₇ is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN, NO₂, phenyl-C₁-C₃alkyloxy, phenoxy, C₁-C₁₂alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, N(C₁-C₁₂alkyl)₂, diphenylamino, (CO)O(C₁-C₈alkyl), (CO)-C₁-C₈alkyl, (CO)N(C₁-C₈alkyl)₂ or
- 20
$$-\text{X}-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15} \text{ ;}$$
- R**₁₈ and **R**₁₉ independently of each other are hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₂-C₄hydroxyalkyl, C₂-C₁₀alkoxyalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl, phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₈alkanoyl, C₁-C₈alkanoyloxy, C₃-C₁₂alkenoyl, SO₂-(C₁-C₄haloalkyl) or benzoyl;
- or **R**₁₈ and **R**₁₉ are phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted
- 25 or substituted by one or more halogen, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₂₀alkoxy, C₁-C₁₂alkyl, benzoyl or C₁-C₁₂alkoxy;
- or **R**₁₈ and **R**₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O, S, or NR₂₁, and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is unsubstituted
- 30 or substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₂₀alkoxy, =O, OR₁₆, SR₁₇, NR₃₁R₃₂, COR₄₁, NO₂, halogen, C₁-C₄-haloalkyl, CN, phenyl,
$$-\text{X}-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}$$
 or by C₃-C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁;

or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a



R₂₀ is hydrogen, COR₄₁ or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂ or M;

- 5 or R₂₀ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or M;

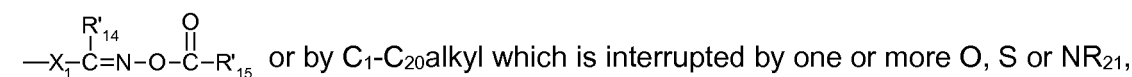
or R₂₀ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, M, Z,

- 10 $\text{—X}_1\text{—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$ or by C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁,

or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

- 15 R'₂₀ is hydrogen, COR₄₁ or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or PO(OC_kH_{2k+1})₂;
or R'₂₀ is C₂-C₂₀alkyl of which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉ or NR₁₈R₁₉;

- 20 or R'₂₀ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,



or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆,

- 25 CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

R₂₁ is hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O or OC(CO),

or R₂₁ is COR₄₁, phenyl-C₁-C₄alkyl or C₃-C₈cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O or CO,

- 30 or R₂₁ is phenyl or naphthyl both of which are unsubstituted or substituted by one or

more C₁-C₂₀alkyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or $\text{—X}_1\text{—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$;

R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} independently of each other are hydrogen, COR_{41} , NO_2 or



or one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system;

R_{28} is C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C_1-C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_2-C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , or each of which C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1-C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{20} heteroaryl, C_6-C_{20} aryloxycarbonyl, C_3-C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} or

10 $NR_{18}R_{19}$;

R_{29} is $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $(CO)R_{16}$; or R_{29} has one of the meanings given for R_{18} and R_{19} ;

R_{30} is $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $(CO)R_{16}$; or R_{30} has one of the meanings given for R_{16} ;

15 R_{31} and R_{32} independently of each other are hydrogen, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_4 haloalkyl, C_3-C_{10} cycloalkyl or phenyl;

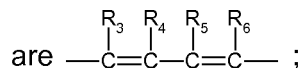
or R_{31} and R_{32} together with N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring, which is uninterrupted or is interrupted by O, S or NR_{21} , and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is not condensed or to which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring a benzene ring is con-

20 densed;

R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} independently of each other are hydro-

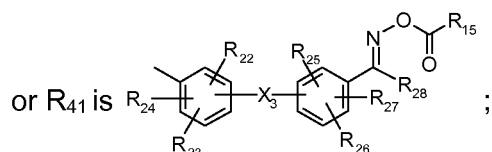
gen, $-X_1-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15}$, NO_2 , COR_{41} , C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, halogen, CN, phenyl or C_3-C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;

25 or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both, R_{35} and R_{36} and R_{37} and R_{38}



R_{41} is C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C_1-C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_2-C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , or each of which C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1-C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{20} heteroaryl, C_6-C_{20} aryloxycarbonyl, C_3-C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} or

30 $NR_{18}R_{19}$;



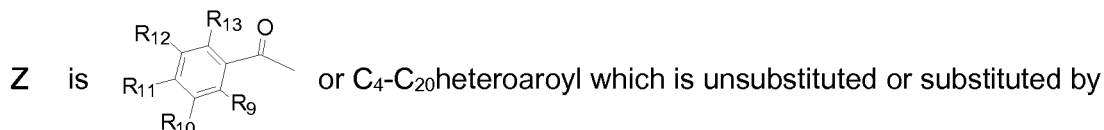
or R_{41} is hydrogen, OH, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO or NR_{21} , or R_{41} is C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR_{21} ;

- 5 R_{42} is hydrogen, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_1 - C_{20} alkoxy or is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, phenyl, C_1 - C_{20} alkylphenyl or CN;

or R_{42} is phenyl or naphthyl, both of which are unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, halogen, CN, OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$;

- 10 or R_{42} is benzyloxy or phenoxy both of which are unsubstituted or substituted one or more C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl or halogen.

Interesting are compounds of the formula I, II, III, IV or V wherein



- 15 one or more identical or different R_{10} ;

Z_1 independently of each other are NO_2 , C_7 - C_{20} aryl or C_4 - C_{20} heteroaryl, where C_7 - C_{20} aryl or C_4 - C_{20} heteroaryl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

provided that at least one Z_1 is other than NO_2 ;

- 20 Z_2 is C_7 - C_{20} aryl or C_4 - C_{20} heteroaryl, where C_7 - C_{18} aryl or C_4 - C_{20} heteroaryl are unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 independently of each other are hydrogen, halogen, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, or C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$ or $NR_{18}R_{19}$;

- 25 or R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 independently of each other are C_6 - C_{20} aryl, or C_4 - C_{20} heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl or halogen;

R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} and R_{13} independently of each other are hydrogen, halogen, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, CN, NO_2 or C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or

- 30 NR_{21} , wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, SR_{17} , $CONR_{18}R_{19}$, C_6 - C_{20} aryl, C_3 - C_{20} heteroaryl or C_3 - C_{20} cycloalkyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl interrupted by one or more O, S, NR_{21} ;

or R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ independently of each other are C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl or M;

provided that R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine;

- 5 R₁₄ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,

PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, M, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\text{N}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, $\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\text{C}}=\text{N}\text{---}\text{O}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{R}'_{15}$ or

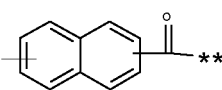
by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted

- 10 by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by M;

Q is C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,

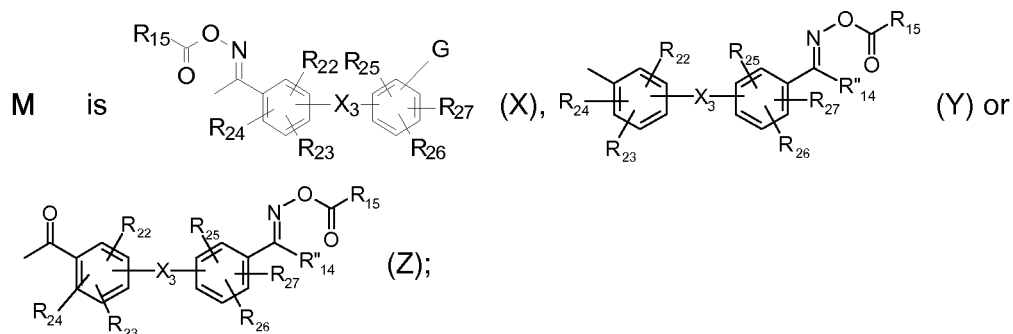
- 15 PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, M, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\text{N}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, $\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\text{C}}=\text{N}\text{---}\text{O}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{R}'_{15}$ or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by M;
- 20

Q₁ is -C₁-C₂₀alkylene-CO-*, where the asterix denotes the bond to L;

Q₂ is  where the double asterix denotes the bond to the carbazyl group and wherein the naphthoyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀;

- 25 Q₃ is phenylene, naphthylene or C₃-C₁₂heteroarylene, all of which are substituted by

$\text{---}\overset{\text{R}_{14}}{\text{C}}=\text{N}\text{---}\text{O}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{R}_{15}$;



- G** is NO₂ or -COR₂₈;
- L** is O-C₁-C₂₀alkylene-O, O-C₂-C₂₀alkylene-O which is interrupted by one or more non-adjacent O-atoms or is C₂-C₁₂alkenylene;
- R''₁₄** is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl or by phenyl which
 5 is substituted by one or more halogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉;
- or **R''₁₄** is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl or by phenyl
 10 which is substituted by OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;
- or **R''₁₄** is CN, CONR₁₈R₁₉, NO₂, C₁-C₄haloalkyl, S(O)_m-C₁-C₆alkyl; S(O)_m-phenyl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl or SO₂-C₁-C₆alkyl;
- or **R''₁₄** is SO₂O-phenyl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl; or is diphenyl phosphinoyl or di-(C₁-C₄alkoxy)-phosphinoyl;
- 15 or **R''₁₄** is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted
 20 by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉;
- R₁₅** is hydrogen, C₃-C₈cycloalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₁-C₂₀alkoxy or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, phenyl, C₁-C₂₀alkylphenyl or CN;
- 25 or **R₁₅** is phenyl or naphthyl each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl, halogen, CN, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;
- or **R₁₅** is C₃-C₂₀heteroaryl, benzyloxy or phenoxy, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl or halogen;
- k** is an integer 1-10;
- 30 **m** is an integer 1 or 2;
- R'₁₄** has one of the meanings as given for **R₁₄**;
- R'₁₅** has one of the meanings as given for **R₁₅**;
- X₁** is O, CO, S or a direct bond;
- X₂** is O, S, SO or SO₂;
- 35 **X₃** is O, S or NR'₂₀;

- R_{16} is hydrogen, phenyl- C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, SH, CN, C_3 - C_6 alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_2-C_4)alkenyl$, $O(CO)$ -phenyl, $(CO)OH$, $(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, C_3 - C_{20} cycloalkyl, $SO_2-(C_1-C_4haloalkyl)$, $O(C_1-C_4haloalkyl)$,
 5 $O(C_1-C_{20}arylene)$ -M, or by C_3 - C_{20} cycloalkyl which is interrupted by one or more O;
 or R_{16} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} ;
 or R_{16} is $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$, $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8alkyl)$, C_1 - C_8 alkanoyl, C_2 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_6 alkenoyl, or C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;
 10 or R_{16} is C_1 - C_8 alkyl- C_3 - C_{10} cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O;
 or R_{16} is benzoyl which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen, OH, or C_1 - C_3 alkoxy;
 or R_{16} is phenyl, naphthyl or C_3 - C_{20} heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, CN, NO_2 , phenyl- C_1 - C_3 alkyloxy, phenoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, $N(C_1-C_{12}alkyl)_2$, diphenylamino or $\begin{array}{c} R'_{14} \\ | \\ -X_1-C=N-O-C(=O)-R'_{15} \end{array}$;
 15 n is 1-20;
 R_{17} is hydrogen, C_2 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl or phenyl- C_1 - C_3 alkyl, wherein the C_2 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl or phenyl- C_1 - C_3 alkyl is uninterrupted or interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;
 20 or R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more OH, SH, CN, C_3 - C_6 alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_2-C_4)alkenyl$, $O(CO)-(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)$ -phenyl or $COOR_{16}$;
 25 or R_{17} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;
 or R_{17} is $(CH_2CH_2O)_nH$, $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8alkyl)$, C_2 - C_8 alkanoyl or C_3 - C_6 alkenoyl;
 or R_{17} is benzoyl which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen, OH, C_1 - C_4 alkoxy or C_1 - C_4 alkylsulfanyl;
 or R_{17} is phenyl, naphthyl or C_3 - C_{20} heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, CN, NO_2 , phenyl- C_1 - C_3 alkyloxy, phenoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, $N(C_1-C_{12}alkyl)_2$, diphenylamino, $(CO)O(C_1-C_8alkyl)$, $(CO)-C_1-C_8alkyl$, $(CO)N(C_1-C_8alkyl)_2$ or
 30 $\begin{array}{c} R'_{14} \\ | \\ -X_1-C=N-O-C(=O)-R'_{15} \end{array}$;

R₁₈ and **R₁₉** independently of each other are hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₂-C₄hydroxyalkyl, C₂-C₁₀alkoxyalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl, phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₈alkanoyl, C₁-C₈alkanoyloxy, C₃-C₁₂alkenoyl, SO₂-(C₁-C₄haloalkyl) or benzoyl;

or **R₁₈** and **R₁₉** are phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₂₀alkoxy, C₁-C₁₂alkyl, benzoyl or C₁-C₁₂alkoxy;

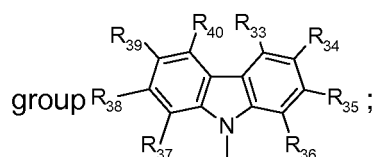
or **R₁₈** and **R₁₉** together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O, S, or NR₂₁, and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is unsubstituted

or substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₂₀alkoxy, =O, OR₁₆, SR₁₇, NR₃₁R₃₂,

COR₄₁, NO₂, halogen, C₁-C₄-haloalkyl, CN, phenyl, $\text{---X---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{---R}'_{15}$ or by C₃-

C₂₀cyclalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁;

or **R₁₈** and **R₁₉** together with the N-atom to which they are attached form a



R₂₀ is hydrogen, COR₄₁ or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂ or M;

or **R₂₀** is C₂-C₂₀alkyl of which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or M;

or **R₂₀** is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, M, Z,

$\text{---X---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{---R}'_{15}$ or by C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁,

or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆,

CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

R₂₀ is hydrogen, COR₄₁ or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or PO(OC_kH_{2k+1})₂;

or **R₂₀** is C₂-C₂₀alkyl of which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) or

NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉ or NR₁₈R₁₉;

or R'₂₀ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,

$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}$$
 or by C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁,

or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-

- 5 C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

R₂₁ is hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O or OC(CO),

- 10 or R₂₁ is COR₄₁, phenyl-C₁-C₄alkyl or C₃-C₈cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O or CO,

or R₂₁ is phenyl or naphthyl both of which are unsubstituted or substituted by one or

more C₁-C₂₀alkyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or
$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}$$
;

R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ or R₂₇ independently of each other are hydrogen, COR₄₁, NO₂ or

- 15
$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}$$
; or one of R₂₂, R₂₃ or R₂₄ and one of R₂₅, R₂₆ or R₂₇ together with X₃

and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system;

R₂₈ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by C₂-

- 20 C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

R₂₉ is COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, (CO)R₁₆; or R₂₉ has one of the meanings given for R₁₈

- 25 and R₁₉;

R₃₀ is COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, (CO)R₁₆; or R₃₀ has one of the meanings given for R₁₆;

R₃₁ and R₃₂ independently of each other are hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, C₃-C₁₀cycloalkyl or phenyl;

or R₃₁ and R₃₂ together with N-atom to which they are attached form a 5- or 6-

- 30 membered saturated or unsaturated ring, which is uninterrupted or is interrupted by O, S or NR₂₁, and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is not condensed or to which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring a benzene ring is condensed;

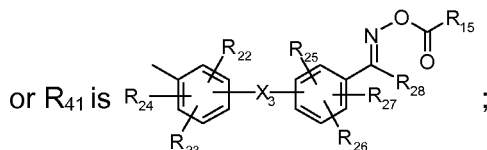
R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} independently of each other are hydro-

gen, $-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'_{15}}{\text{C}}}$, NO_2 , COR_{41} , $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{haloalkyl}$, OR_{16} , SR_{17} , $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$, halogen, CN, phenyl or $\text{C}_3\text{-C}_{20}\text{cycloalkyl}$ which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;

5 or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both, R_{35} and R_{36} and R_{37} and R_{38}

are $-\overset{\text{R}_3}{\underset{\text{R}_4}{\text{C}}}=\overset{\text{R}_5}{\underset{\text{R}_6}{\text{C}}}-$;

R_{41} is $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{aryl}$ or $\text{C}_3\text{-C}_{20}\text{heteroaryl}$ each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{haloalkyl}$, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$ or by $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , or each of which $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{aryl}$ or $\text{C}_3\text{-C}_{20}\text{heteroaryl}$ is substituted by one or more $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR_{16} , $\text{CONR}_{18}\text{R}_{19}$, phenyl, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{cycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{20}\text{heteroaryl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{aryloxycarbonyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{20}\text{heteroaryloxycarbonyl}$, OR_{16} , SR_{17} or $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$;



15 or R_{41} is hydrogen, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{haloalkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ which is interrupted by one or more O, CO or NR_{21} , or R_{41} is $\text{C}_3\text{-C}_{20}\text{cycloalkyl}$ which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR_{21} .

The compounds of the formula I are characterized in that they comprise substituents in both ortho-positions of the benzoyl group and in that the substituent R_{14} at the oxime group is either an aryl or a heteroaryl moiety.

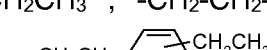
$\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ is linear or branched and is, for example, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{alkyl}$ or $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ - or $\text{C}_4\text{-C}_8\text{alkyl}$. Examples are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, octadecyl and icosyl. $\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkyl}$ and $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{alkyl}$ have the same meanings as given above for $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ up to the corresponding number of C-atoms.

$\text{C}_1\text{-C}_4\text{haloalkyl}$ is $\text{C}_1\text{-C}_4\text{alkyl}$ as defined above substituted by halogen as defined below.

30 The alkyl radical is for example halogenated once, twice or three times, or mono- or poly-halogenated, up to the exchange of all H-atoms by halogen. It is for example $\text{C}_n\text{H}_x\text{Hal}_y$, wherein $x+y = 2n+1$ and Hal is halogen, preferably F. Specific examples are chloromethyl, trichloromethyl, trifluoromethyl or 2-bromopropyl, especially trifluoromethyl or trichloromethyl.

35 $\text{C}_2\text{-C}_4\text{hydroxyalkyl}$ means $\text{C}_2\text{-C}_4\text{alkyl}$, which substituted by one or more, in particular one or two OH groups. The alkyl radical is linear or branched. Examples are 2-

*C*₂-*C*₁₀*alkoxyalkyl* is linear or branched C₂-C₁₀alkyl, which is interrupted by one O-atom.

C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or NR₂₁, is for example interrupted 1-9, 1-5, 1-3 or once or twice by O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or NR₂₁. If more than one of the defined interrupting radicals are present they are of the same kind or different. Two O-atoms are separated by at least one methylene group, preferably at least two methylene groups, namely ethylene. The alkyl groups are linear or branched. For example the following structural units will occur, -CH₂-CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, wherein y = 1-9, -(CH₂-CH₂O)₇-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-S-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-NR₂₁-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-COO-CH₂CH₃ or -CH₂-CH(CH₃)-OCO-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH₂-O(CO)-CH₂CH₃, -CH₂-CH₂-(CO)O-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O(CO)-CH₂-CH₂CH₃, 

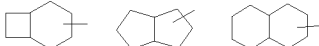
C_1 - C_{20} alkylene is linear or branched alkylene, for example methylene, ethylene, propylene, 1-methylethylene, 1,1-dimethylethylene, butylene, 1-methylpropylene, 2-methylpropylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, dodecylene, tetradecylene, hexadecylene or octadecylene. In particular, C_1 - C_{12} alkylene, for example

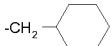
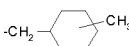
25 ethylene, decylene, $\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ | \\ \text{C}_{11}\text{H}_{23} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{---CH---(CH}_2\text{)}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$,
 $\begin{array}{c} \text{---CH---(CH}_2\text{)}_3\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ or $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

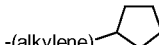
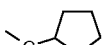
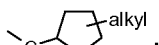
*C*₂-*C*₂₀alkylene which is interrupted one or more times by O is, for example, interrupted 1-9 times, for example 1-7 times or once or twice by O. This produces structural units such as, for example, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, -[CH₂CH₂O]_y-
 30 , -[CH₂CH₂O]_y-CH₂-, where y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)- or -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₂-. The interrupting atoms are non-successive.

35 C_2 - C_{12} alkenylene is mono- or polyunsaturated and is, for example, ethenylene, 1-propenylene, 1-butenylene, 3-butenylene, 2-butenylene, 1,3-pentadienylene, 5-hexenylene or 7-octenylene.

C_3 - C_{10} cycloalkyl and C_3 - C_8 Cycloalkyl in the context of the present application is to be understood as alkyl which at least comprises one ring. It is for example cyclopropyl,

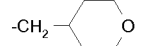
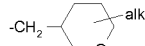
cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclooctyl, especially cyclopentyl and cyclohexyl. C₃-C₁₀cycloalkyl in the context of the present invention is also meant to cover bicyclic rings, in other words a bridged ring, such as for example  and

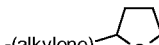
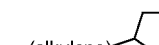
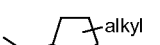
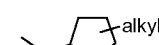
corresponding rings. Further examples are structures like , ,

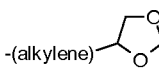
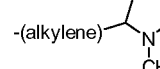
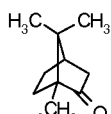
5  e.g.  or , as well as bridged or fused ring systems,

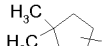
e.g. , , etc. are also meant to be covered by the term.

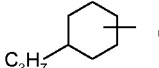
C₃-C₂₀cycloalkyl which is interrupted by O, S, CO or NR₂₁ has the meanings given above for C₃-C₂₀cycloalkyl, wherein at least one CH₂-group of the alkyl is exchanged

by either O, S, CO or NR₂₁. Examples are structures like , ,

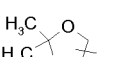
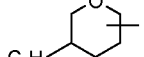
10  e.g. , , , ,

,  or  etc..

C₁-C₈alkyl-C₃-C₁₀cycloalkyl is C₃-C₁₀cycloalkyl as defined above which is substituted by one or more alkyl groups with up to 8 carbon atoms. Examples are 

 etc. Further, corresponding interrupted C₁-C₈alkyl-C₃-C₁₀cycloalkyl inter-

15 rupted by one or more O refers to the C₁-C₈alkyl-C₃-C₁₀cycloalkyl as defined above, where the interrupting atoms are considered as interrupting either the C₁-C₈alkyl or the C₃-C₁₀cycloalkyl, or both.

Examples are , , etc.

20 C₁-C₂₀alkoxy is linear or branched and is C₁-C₂₀alkyl, which is substituted by one-O-atom, namely C₁-C₂₀alkyl-O-. C₁-C₂₀alkyl has the same meanings as given above for C₁-C₂₀alkyl up to the corresponding number of C-atoms. C₁-C₂₀alkoxy is for example C₁-C₁₈-, C₁-C₁₂-, C₁-C₁₀-, C₁-C₈-, C₁-C₄- or C₁-C₃alkoxy. Examples are methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy. C₁-C₈alkoxy and C₁-C₄-alkoxy have the same meanings as described above up to the correspond-

25 ing numbers of C-atoms.

C₁-C₁₂alkylsulfanyl is linear or branched and is C₁-C₁₂alkyl, which is substituted by one S-atom, namely C₁-C₁₂alkyl-S-. C₁-C₁₂alkyl has the same meanings as given above for C₁-C₂₀alkyl up to the corresponding number of C-atoms. C₁-C₄alkylsulfanyl is linear or branched, for example, methylsulfanyl, ethylsulfanyl, propylsulfanyl, isopropylsulfanyl, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy.

30 n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy.

Phenyl-C₁-C₃alkyl or phenyl-C₁-C₄alkyl is for example benzyl, phenylethyl, α-methylbenzyl, α,α-dimethylbenzyl, especially benzyl.

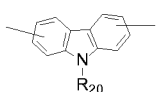
- Phenyl-C₁-C₃alkyl* interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁ is phenyl-C₁-C₃alkyl as defined above, wherein the alkyl moiety is interrupted by one or two O, S, CO or NR₂₁. If more than one of the defined interrupting radicals are present they are of the same kind or different. Two O-atoms are separated by a methylene group. The alkyl groups
- 5 are linear or branched.
- Phenyl-C₁-C₃alkoxy* or *phenyl-C₁-C₄alkyloxy* is for example benzyloxy, phenylethyloxy, α -methylbenzyloxy or α,α -dimethylbenzyloxy, especially benzyloxy.
- C₂-C₁₂alkenyl* or *C₂-C₅alkenyl* radicals are linear or branched and are mono- or polyunsaturated and are for example C₂-C₁₀-, C₂-C₈-, C₂-C₅-alkenyl e.g. vinyl, allyl, methallyl,
- 10 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 3-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 5-hexenyl, 7-octenyl or dodecenyl, especially allyl. C₂-C₅alkenyl radicals have the same meanings as given above for C₂-C₁₂alkenyl radicals up to the corresponding number of C-atoms.
- C₂-C₁₂alkenyl which is interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁s* for example interrupted 1-9, 1-5, 1-3 or once or twice by O, S, CO or NR₂₁. If more than one of the inter-
- 15 rupting radicals are present they are of the same kind or different. Two O-atoms are separated by at least one methylene group, preferably at least two methylene groups, namely ethylene. The alkenyl groups are linear or branched and are defined as above. For example following structural units can be formed -CH=CH-O-CH₂CH₃, -CH=CH-O-CH=CH₂ etc..
- 20 *C₃-C₆alkenoxy* is mono or polyunsaturated, linear or branched, and has one of the meanings given for alkenyl above with the attached oxy group up to the corresponding number of C-atoms. Examples are allyloxy, methallyloxy, butenyloxy, pentenoxy, 1,3-pentadienyloxy, 5-hexenyloxy.
- C₁-C₈alkanoyl = C₁-C₈alkylcarbonyl* is linear or branched and is, for example, C₁-C₆- or
- 25 C₁-C₄alkanoyl or C₄-C₈alkanoyl. Examples are formyl, acetyl, propionyl, butanoyl, isobutanoyl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl or octanoyl, preferably acetyl.
- C₁-C₈alkanoyloxy* is C₁-C₈alkanoyl-O-, wherein the C₁-C₈alkanoyl is defined as above.
- C₃-C₆alkenoyl* is mono or polyunsaturated, linear or branched, and is for example propenoyl, 2-methyl-propenoyl, butenoyl, pentenoyl, 1,3-pentadienoyl, 5-hexenoyl.
- 30 *C₆-C₂₀aryloxycarbonyl* is for example phenyloxycarbonyl [= phenyl-O-(CO)-], naphthyloxycarbonyl, anthryloxycarbonyl etc.
- C₅-C₂₀heteroaryloxycarbonyl* is C₅-C₂₀heteroaryl-O-CO-.
- C₁-C₂₀alkylphenyl* refers to phenyl which is substituted by one or more alkyl groups, where the sum of the C atoms is up to 20.
- 35 *C₆-C₂₀aryl* is for example phenyl, naphthyl, anthryl, phenanthryl, pyrene, chrysene, naphthacene, triphenylene etc., in particular phenyl or naphthyl, preferably phenyl.
- C₇-C₂₀aroyl* is meant to be C₆-C₁₉aroyl-CO-, wherein the aroyl is as defined above up to the corresponding number of C-atoms.
- C₆-C₂₀arylene* is for example phenylene, biphenylene, o-, m- and p-terphenylene, triphenylphenylene, naphthylene, binaphthylene, anthracenylene, phenanthrylene or pyrenylene, in particular phenylene or naphthylene, especially phenylene.
- 40

Naphthyl is 1-naphthyl or 2-naphthyl.

In the context of the present invention *C₃-C₂₀heteroaryl* is meant to comprise either one ring or a multiple ring system, e.g. a fused ring-system. Examples are thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]thienyl, thianthrenyl, furyl, dibenzofuryl, chromenyl, xanthenyl, thioxanthenyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indoliziny, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinoliziny, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxaliny, quinazolinyl, cinnolinyl, pteridinyl, carbazolyl, β -carbolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthroli-
 5 nyl, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl, phenoxazinyl, 7-phenanthryl, anthraquinone-2-yl (= 9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl), 3-benzo[b]thienyl, 5-benzo[b]thienyl, 2-benzo[b]thienyl, 4-dibenzofuryl, 4,7-dibenzofuryl, 4-methyl-7-dibenzofuryl, 2-xanthenyl, 8-methyl-2-xanthenyl, 3-xanthenyl, 2-phenoxyathiinyl, 2,7-phenoxathiinyl, 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 5-methyl-3-pyrrolyl, 2-imidazolyl, 4-imidazolyl, 5-imidazolyl, 2-methyl-4-imidazolyl, 2-ethyl-4-imidazolyl, 2-ethyl-5-imidazolyl, 1*H*-tetrazol-5-yl, 3-pyrazolyl, 1-methyl-3-pyrazolyl, 1-propyl-4-pyrazolyl, 2-pyrazinyl, 5,6-dimethyl-2-pyrazinyl, 2-indoliziny, 2-methyl-3-isoindolyl, 2-methyl-1-isoindolyl, 1-methyl-2-indolyl, 1-methyl-3-indolyl, 1,5-dimethyl-2-indolyl, 1-methyl-3-indazolyl, 2,7-dimethyl-8-purinyl, 2-methoxy-7-methyl-8-purinyl, 2-quinoliziny, 3-isoquinolyl, 6-isoquinolyl, 7-isoquinolyl, 3-methoxy-6-isoquinolyl, 2-quinolyl, 6-quinolyl, 7-quinolyl, 2-methoxy-3-quinolyl, 2-methoxy-6-quinolyl, 6-phthalazinyl, 7-phthalazinyl, 1-methoxy-6-phthalazinyl, 1,4-dimethoxy-6-phthalazinyl, 1,8-naphthyridin-2-yl, 2-quinoxaliny, 6-quinoxaliny, 2,3-dimethyl-6-quinoxaliny, 2,3-dimethoxy-6-quinoxaliny, 2-quinazolinyl, 7-quinazolinyl, 2-dimethylamino-6-quinazolinyl, 3-cinnolinyl, 6-cinnolinyl, 7-cinnolinyl, 3-methoxy-7-cinnolinyl, 2-pteridinyl, 6-pteridinyl, 7-pteridinyl, 6,7-dimethoxy-2-pteridinyl, 2-carbazolyl, 3-carbazolyl, 9-methyl-2-carbazolyl, 9-methyl-3-carbazolyl, β -carbolin-3-yl, 1-methyl- β -carbolin-3-yl, 1-methyl- β -carbolin-6-yl, 3-phenanthridinyl, 2-acridinyl, 3-acridinyl, 2-perimidinyl, 1-methyl-5-perimidinyl, 5-phenanthroli-
 20 nyl, 6-phenanthroli-
 nyl, 1-phenazinyl, 2-phenazinyl, 3-isothiazolyl, 4-isothiazolyl, 5-isothiazolyl, 2-phenothiazinyl, 3-phenothiazinyl, 10-methyl-3-phenothiazinyl, 3-isoxazolyl, 4-isoxazolyl, 5-isoxazolyl, 4-methyl-3-furazanyl, 2-phenoxazinyl, 10-methyl-2-phenoxazinyl, etc..

C₃-C₂₀heteroaryl in particular is thienyl, benzo[b]thienyl, carbazolyl, thianthrenyl, thioxanthenyl, 1-methyl-2-indolyl or 1-methyl-3-indolyl; especially thienyl.

C₄-C₂₀heteroaryl is meant to be *C₃-C₁₉heteroaryl-CO-*, wherein the heteroaryl is as defined above, up to the corresponding number of C-atoms.

C₃-C₂₀heteroarylene is for example furanylene, thiophenyne, pyridinyne, quinolinyne, isoquinolinyne or , in particular thiophenyne.

Substituted aryl radicals phenyl, naphthyl, *C₆-C₂₀aryl*, *C₅-C₂₀heteroaryl*, *C₆-C₂₀arylene* or *C₃-C₂₀heteroarylene* etc. are substituted 1 to 7, 1 to 6 or 1 to 4 times respectively, in particular one, two or three times. It is evident that a defined aryl or heteroaryl radical cannot have more substituents than free "CH" or "NH" positions are at the defined ring.

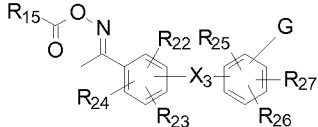
Substituents on the phenyl ring are preferably in positions 4 or in 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- or 2,4,6-configuration on the phenyl ring.

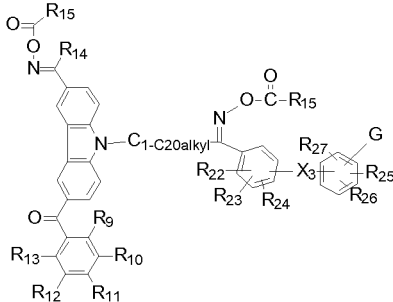
Interrupted radicals which are interrupted once or more times are for example interrupted 1-19, 1-15, 1-12, 1-9, 1-7, 1-5, 1-4, 1-3 or once or twice (it is evident, that the number of interrupting atoms depends on the number of C-atoms to be interrupted).

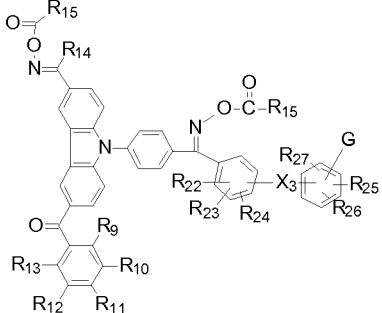
5 *Substituted radicals*, which are substituted once or more times have for example 1-7, 1-5, 1-4, 1-3 or one or two identical or different substituents.

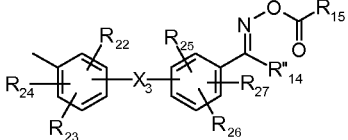
A radical substituted by *one or more* defined substituents is meant to have either one substituent or more substituents of identical or different definitions as given.

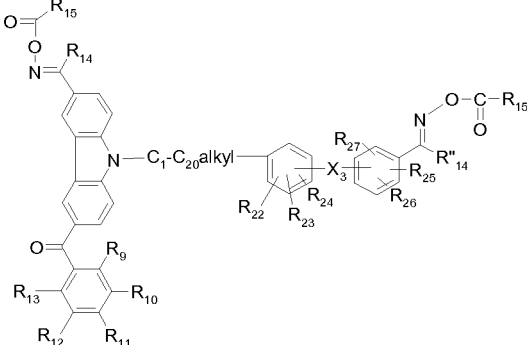
10 *Halogen* is fluorine, chlorine, bromine and iodine, especially fluorine, chlorine and bromine, preferably fluorine and chlorine.

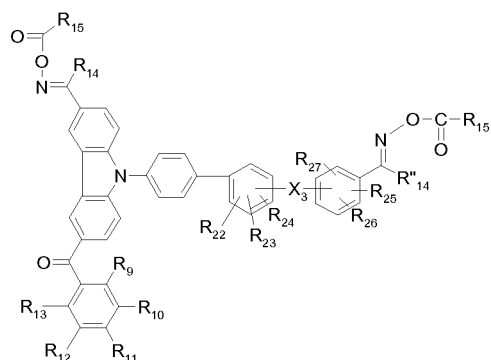
If M is a group (X)  for example structures like the following

are formed  (R₂₀= C₁-C₂₀alkyl substituted by M),

 (R₂₀= C₆-C₂₀aryl substituted by M), etc..If M is a group

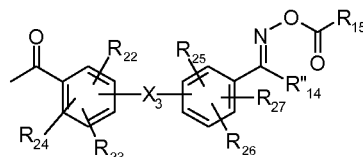
15 (Y)  for example structures like

 (R₂₀= C₁-C₂₀alkyl substituted by M) or

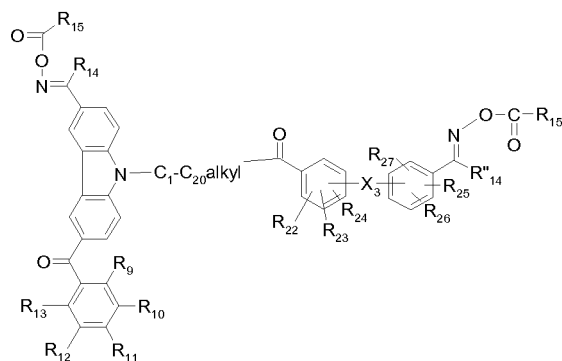


(R₂₀ = C₆-C₂₀aryl substituted by M), etc. are

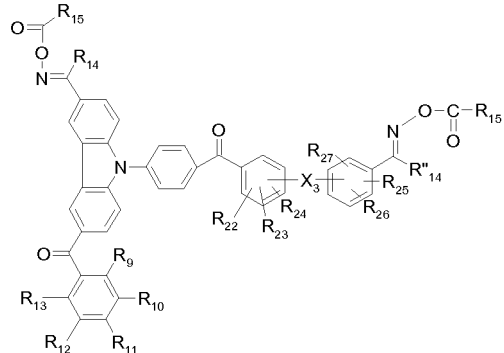
formed. If M is a group (Z)



for example structures like



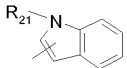
(R₂₀ = C₁-C₂₀alkyl substituted by M) or



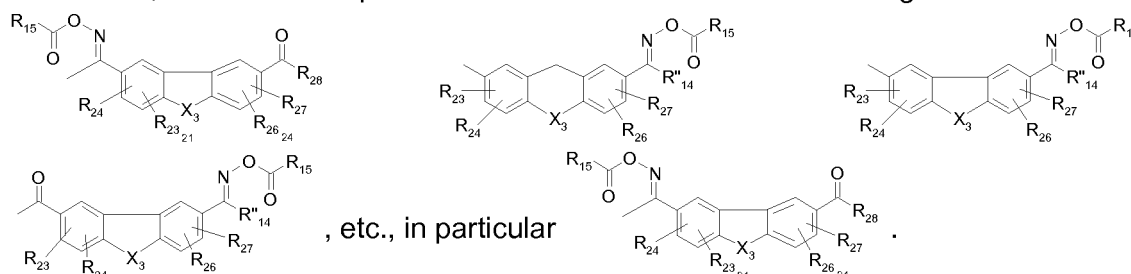
(R₂₀ = C₆-C₂₀aryl substituted by M) are formed.

- 5 *R*₁₈ and *R*₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O, S, or NR₂₁, saturated or unsaturated rings are formed, for example aziridine, pyrrole, thiazole, pyrrolidine, oxazole, pyridine, 1,3-diazine, 1,2-diazine, piperidine or morpholine. Preferably, if *R*₁₈ and *R*₁₉ together with the N-atom to which they are attached
- 10 form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which optionally is interrupted by O, S or NR₂₁, 5- or 6-membered saturated rings which are not interrupted or which are interrupted by O or NR₂₁, in particular by O, are formed.

- If *R*₃₁ and *R*₃₂ together with N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring, which is uninterrupted or is interrupted by O, S or NR₂₁, and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is not condensed
- 15

or to which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring a benzene ring is condensed saturated or unsaturated rings are formed, for example aziridine, pyrrole, thiazole, pyrrolidine, oxazole, pyridine, 1,3-diazine, 1,2-diazine, piperidine or morpholine, or corresponding annelated rings, e.g.  etc..

- 5 If one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system which is unsubstituted or substituted, for example structures like the following are formed



- 10 If one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system which is unsubstituted or substituted, preferably a carbazoyl structure is formed.

The terms “and/or” or “or/and” in the present context are meant to express that not only one of the defined alternatives (substituents) may be present, but also several of the defined alternatives (substituents) together, namely mixtures of different alternatives (substituents).

The term “at least” is meant to define one or more than one, for example one or two or three, preferably one or two.

- 20 The term “optionally substituted” means, that the radical to which it refers is either unsubstituted or substituted.

Throughout this specification and the claims which follow, unless the context requires otherwise, the word “comprise”, or variations such as “comprises” or “comprising”, will be understood to imply the inclusion of a stated integer or step or group of integers or steps but not the exclusion of any other integer or step or group of integers or steps.

- 25 The term “(meth)acrylate” in the context of the present application is meant to refer to the acrylate as well as to the corresponding methacrylate.

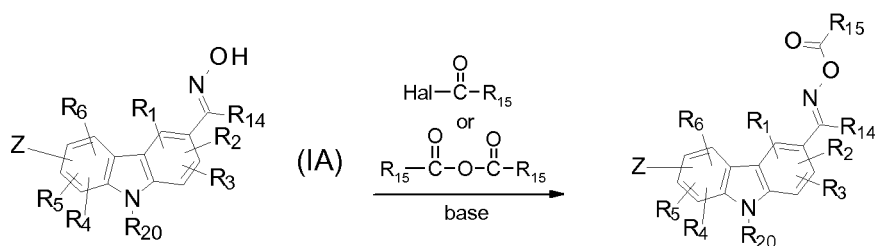
The preferences indicated above for the compounds according to the present invention in the context of this invention are intended to refer to all categories of the claims, that is to the composition, use, process and preparation process claims as well.

- 30 It is to be understood that this invention is not limited to particular compounds, configurations, method steps, substrates, and materials disclosed herein as such compounds, configurations, method steps, substrates, and materials may vary somewhat. It is also to be understood that the terminology employed herein is used for the purpose of describing particular embodiments only and is not intended to be limiting since the scope of the present invention is limited only by the appended claims and equivalents thereof.

It must be noted that, as used in this specification and the appended claims, the singular forms “a”, “an” and “the” include plural referents unless the context clearly dictates otherwise.

If nothing else is defined, any terms and scientific terminology used herein are intended to have the meanings commonly understood by those of skill in the art to which this invention pertains.

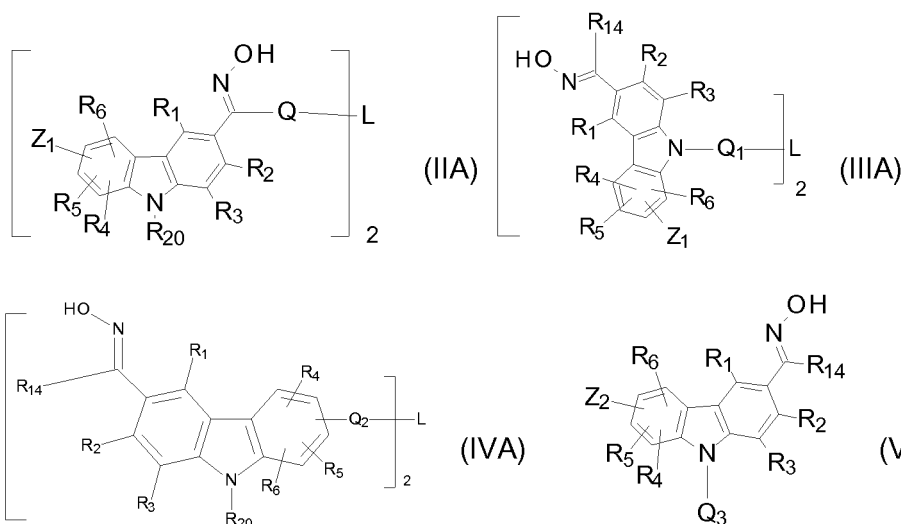
The oxime esters of the formula I are for example prepared by methods described in the literature, for example by reaction of the corresponding oximes with an acyl halide, in particular a chloride, or an anhydride in an inert solvent such as for example *t*-butyl methyl ether, tetrahydrofuran (THF) or dimethylformamide in the presence of a base, for example triethylamine or pyridine, or in a basic solvent such as pyridine.



Z, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₂₀, R₁₄, and R₁₅ are as defined above, Hal means a halogen atom, in particular Cl.

R₁₅ preferably is methyl.

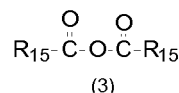
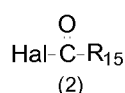
The compounds of the formulae II, III, IV and V are prepared correspondingly from the appropriate free oxime compounds IIA, IIIA, IVA and VA



Such reactions are well known to those skilled in the art, and are generally carried out at temperatures of -15 to +50°C, preferably 0 to 25°C.

Subject of the invention therefore also is a process for the preparation of a compound of the formula I, II, III, IV or V as defined above by reacting the corresponding oxime

compound of formula IA, as defined above, with an acyl halide of the formula (2) or an anhydride of the formula (3)



wherein Hal is a halogen, in particular Cl, and R₁₅ is as defined above,
 5 in the presence of a base or a mixture of bases.

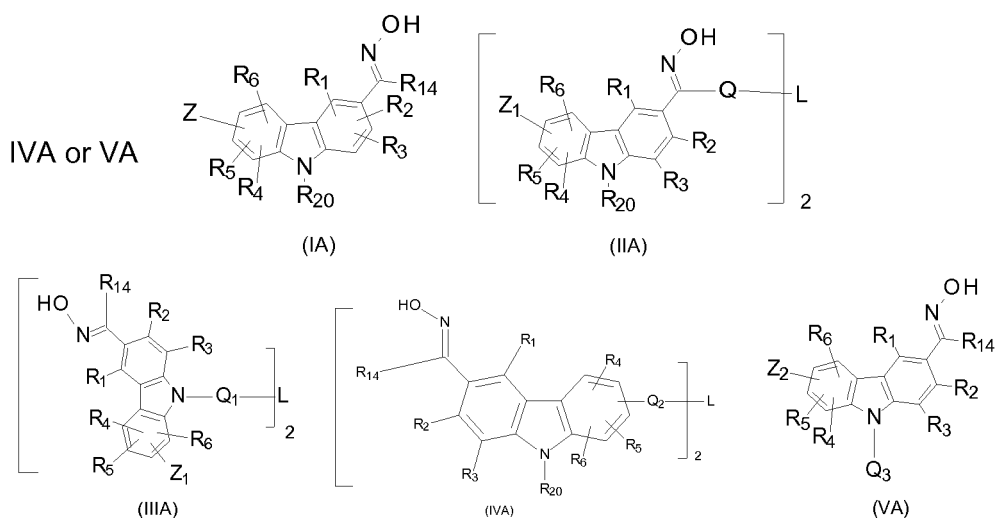
The oximes required as starting materials can be obtained by a variety of methods described in standard chemistry textbooks (for instance in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992), or in specialized monographs, for
 10 example, S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol. 3, Academic Press.

One of the most convenient methods is, for example, the reaction of aldehydes or ketones with hydroxylamine or its salt in polar solvents like dimethylacetamide (DMA), aqueous DMA, ethanol or aqueous ethanol. In that case, a base such as sodium acetate or pyridine is added to control the pH of the reaction mixture. It is well known that
 15 the rate of the reaction is pH-dependent, and the base can be added at the beginning or continuously during the reaction. Basic solvents such as pyridine can also be used as base and/or solvent or cosolvent. The reaction temperature is generally from room temperature to the refluxing temperature of the mixture, usually about 20-120°C.

20

The corresponding ketone intermediates are for example prepared by the methods described in the literature, for example in standard chemistry textbooks (for instance in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992). In addition, successive Friedel-Crafts reaction is effective for synthesis of the intermediates.
 25 Such reactions are well known to those skilled in the art.

Another embodiment of the invention is the free oxime compounds of the IA, IIA, IIIA,



wherein Z, Z₁, Z₂, Q, Q₁, Q₂, Q₃, L, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₂₀, and R₁₄ are as defined above.

5 The preferences for the radicals defined for the compounds of the formula (IA) correspond to the ones as given for the compounds of the formula (I) as given in the remaining context of the description, except that defined oxime ester groups are exchanged by the corresponding free oxime radical.

10 Every oxime ester group can exist in two configurations, (Z) or (E). It is possible to separate the isomers by conventional methods, but it is also possible to use the isomeric mixture as such as photoinitiating species. Therefore, the invention also relates to mixtures of configurational isomers of compounds of the formula I.

15 X₁ is for example O, S or a direct bond; or is for example O, CO or a direct bond; or is for example O or a direct bond; or is for example S or a direct bond; or is for example S or CO; or is for example S and a direct bond; preferably X₁ is a direct bond.

X₂ is for example O, S or SO; or is for example O or S, preferably O.

X₃ is for example O or NR'₂₀; or is for example S or NR'₂₀; X₃ preferably is NR'₂₀.

20

R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ for example independently of each other are hydrogen, halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, SR₁₇, CONR₁₈R₁₉; or R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ independently
25 of each other are C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl or M; provided that R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine.

Or R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ for example independently of each other are hydrogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O or NR₂₁,
30 wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆ or CONR₁₈R₁₉; or R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ independently of each other are C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈-cycloalkyl or M; provided that R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine.

35 Or R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ for example independently of each other are hydrogen, phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, C₁-C₂₀alkyl or C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S, or NR₂₁, provided that R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine.

Or R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} and R_{13} for example independently of each other are hydrogen, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or C_1 - C_{20} alkyl, provided that R_9 and R_{13} are no hydrogen.

Or R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} and R_{13} for example independently of each other are hydrogen, OR_{16} , $NR_{18}R_{19}$ or C_1 - C_{20} alkyl, provided that R_9 and R_{13} are neither hydrogen nor fluorine.

R_{10} and R_{12} for example in particular are hydrogen and R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are, hydrogen, halogen, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, SR_{17} , $CONR_{18}R_{19}$; or R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , SR_{17} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $NR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl or M; provided that R_9 and R_{13} are neither hydrogen nor fluorine.

Or R_{10} and R_{12} for example in particular are hydrogen and R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are hydrogen, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O or NR_{21} , wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$ or $CONR_{18}R_{19}$; or R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , SR_{17} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $NR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl or M; provided that R_9 and R_{13} are no hydrogen.

Or R_{10} and R_{12} for example in particular are hydrogen and R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, SR_{17} , $CONR_{18}R_{19}$; or R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , SR_{17} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $NR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl or M.

Or R_{10} and R_{12} for example in particular are hydrogen and R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are hydrogen, phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, C_1 - C_{20} alkyl or C_1 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S, or NR_{21} , provided that R_9 and R_{13} are neither hydrogen nor fluorine.

In particular R_{10} and R_{12} are hydrogen and R_9 , R_{11} and R_{13} independently of each other are hydrogen or C_1 - C_{20} alkyl, provided that R_9 and R_{13} are no hydrogen.

Preferably R_{10} and R_{12} are hydrogen and R_9 , R_{11} and R_{13} are C_1 - C_{20} alkyl.

R_{14} is for example C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, C_1-C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, $PO(OC_kH_{2k+1})_2$, $SO-C_1-C_{10}$ alkyl, $SO_2-C_1-C_{10}$ alkyl, M, $\begin{array}{c} R_{29} \\ | \\ -N-X_2R_{30} \end{array}$, $\begin{array}{c} R'_{14} \\ | \\ -X_1-C=N-O-C(=O)-R'_{15} \end{array}$ or by C_2-C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR_{21} , or each of which C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1-C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3-C_8 cycloalkyl, C_3-C_{20} heteroaryl, C_6-C_{20} aryloxy carbonyl, C_3-C_{20} heteroaryloxy carbonyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by M.

Or R_{14} is for example C_6-C_{20} aryl, in particular phenyl or naphthyl, or C_3-C_{20} heteroaryl each of which C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, C_1-C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, M, $\begin{array}{c} R'_{14} \\ | \\ -X_1-C=N-O-C(=O)-R'_{15} \end{array}$ or by C_2-C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR_{21} , or each of which C_6-C_{20} aryl or C_3-C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1-C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by M.

Or R_{14} is for example C_6-C_{20} aryl, in particular phenyl or naphthyl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, or each of which is substituted by one or more C_1-C_{20} alkyl.

Or R_{14} is for example C_6-C_{20} aryl, in particular phenyl or naphthyl, preferably phenyl, each of which is unsubstituted or substituted by SR_{17} or OR_{16} , in particular by OR_{16} .

R_{15} is for example hydrogen, C_3-C_8 cycloalkyl, C_2-C_5 alkenyl, C_1-C_{20} alkoxy, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, naphthyl, or C_3-C_{20} heteroaryl.

Or R_{15} is for example hydrogen, C_3-C_8 cycloalkyl, C_2-C_5 alkenyl, C_1-C_{20} alkyl or phenyl.

Or R_{15} is for example C_3-C_8 cycloalkyl, C_2-C_5 alkenyl, C_1-C_{20} alkyl, in particular C_3-C_8 cycloalkyl or C_1-C_{20} alkyl, preferably C_1-C_{20} alkyl.

R'_{14} has one of the meanings as given for R_{14} or is C_1-C_{20} alkyl; including the examples and preferences as given above.

R'_{15} has one of the meanings as given for R_{15} ; including the examples and preferences as given above.

R''_{14} for example is C_1-C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl or by phenyl which is substituted by one or more halogen or C_1-C_{20} alkyl; or R''_{14} is C_2-C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene or NR_{21} ; or R''_{14} is CN, $CONR_{18}R_{19}$, NO_2 , C_1-C_4 haloalkyl, $S(O)_m-C_1-C_6$ alkyl, $S(O)_m$ -phenyl; or R''_{14} is SO_2O -phenyl, C_6-C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C_1-C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, $PO(OC_kH_{2k+1})_2$, $SO-C_1-C_{10}$ alkyl, $SO_2-C_1-C_{10}$ alkyl, or by C_2-C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O,

- OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉.
- 5 Or R["]₁₄ for example is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl; or R["]₁₄ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene or NR₂₁; or R["]₁₄ is C₆-C₂₀aryl, in particular phenyl or naphthyl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, or each of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl.
- 10 In particular R["]₁₄ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl; preferably R["]₁₄ is C₁-C₂₀alkyl.

M is of the formula (X), (Y) or (Z) as defined above; in particular M is of the formula (X) or (Z), especially (X).

- 15 R₁₆ for example is hydrogen, phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, SH, CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₁-C₄alkyl), O(CO)-phenyl, (CO)OH, (CO)O(C₁-C₄alkyl), C₃-C₂₀cycloalkyl, O(C₁-C₂₀arylene)-M, or by C₃-C₂₀cycloalkyl which is interrupted by one or more O; or R₁₆ is
- 20 C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁; or R₁₆ is C₁-C₈alkanoyl, C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₆alkenoyl or C₃-C₂₀cycloalkyl; or R₁₆ is C₁-C₈alkyl-C₃-C₁₀cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O; or R₁₆ is benzoyl; or R₁₆ is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular phenyl, each of which phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, C₁-
- 25 C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN, NO₂, phenoxy, C₁-C₁₂alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, N(C₁-C₁₂alkyl)₂, diphenylamino or $\text{—X—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$.

- Or R₁₆ for example is phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, SH, CN, C₃-C₂₀cycloalkyl, O(C₁-C₂₀arylene)-M, or by C₃-C₂₀cycloalkyl which is interrupted by one or more O; or R₁₆ is C₂-C₂₀alkyl which is
- 30 interrupted by one or more O, S or NR₂₁; or R₁₆ is phenyl or naphthyl, in particular phenyl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN, NO₂, N(C₁-C₁₂alkyl)₂, diphenylamino or $\text{—X—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$.
- In particular R₁₆ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₁-C₄alkyl), or O(C₁-C₂₀arylene)-M.
- 35 In particular R₁₆ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, O(C₁-C₄alkyl) or O(CO)-(C₁-C₄alkyl). Preferably R₁₆ is C₁-C₂₀alkyl.

- R₁₇ for example is C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl, phenyl-C₁-C₃alkyl or C₁-C₂₀alkyl; or R₁₇ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S, CO, NR₂₁ or COOR₁₆; or
- 40 R₁₇ is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular phenyl, each of which is un-

substituted or substituted by one or more halogen, C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN, NO₂, phenyl-C₁-C₃alkyloxy, phenoxy, C₁-C₁₂alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, N(C₁-C₁₂alkyl)₂, diphenylamino, (CO)O(C₁-C₈alkyl), (CO)-C₁-C₈alkyl, (CO)N(C₁-C₈alkyl)₂ or $\text{—X}_1\text{—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}'_{15}$.

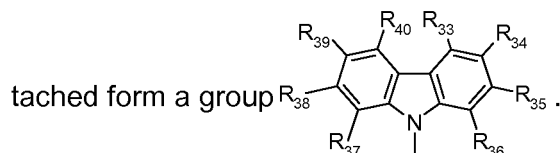
- 5 Or R₁₇ for example is C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl, phenyl-C₁-C₃alkyl or C₁-C₂₀alkyl; or R₁₇ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S, CO, NR₂₁ or COOR₁₆; or R₁₇ is phenyl or naphthyl, in particular phenyl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C₁-C₁₂alkyl or $\text{—X}_1\text{—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}'_{15}$.

In particular R₁₇ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by COOR₁₆.

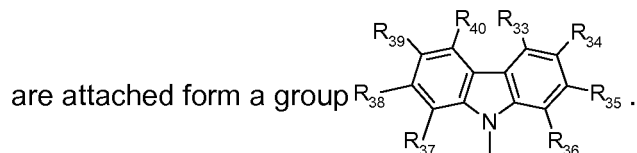
10

R₁₈ and R₁₉ for example are independently of each other are hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₂-C₄hydroxyalkyl, C₂-C₁₀alkoxyalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₃-C₂₀cycloalkyl, phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₈alkanoyl, C₁-C₈alkanoyloxy, C₃-C₁₂alkenoyl or benzoyl; or R₁₈ and R₁₉ are phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular phenyl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₂₀alkoxy, C₁-C₁₂alkyl, benzoyl or C₁-C₁₂alkoxy; or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O or NR₂₁; or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are at-

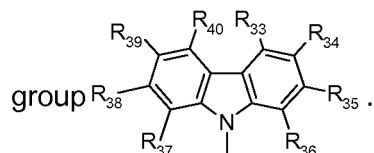
15



- 20 Or R₁₈ and R₁₉ for example are independently of each other are hydrogen, C₁-C₂₀alkyl or C₂-C₄hydroxyalkyl; or are phenyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen or C₁-C₁₂alkyl; or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a morpholino ring; or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they



- 25 In particular R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a



In particular R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a morpholino ring.

30

R₂₀ is for example C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or M; or is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) phenylene or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇,

COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or M; or is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular thienyl, each of which phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, M,

$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15},$$
 or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S, or NR₂₁,

5 or each of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉.

Or R₂₀ is for example C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, or M; or is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or
10 more O, CO, C(O)O, OC(O), phenylene or NR₂₁, wherein the interrupted C₁-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, NR₁₈R₁₉ or M;
or is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular thienyl, each of which phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl is unsubstituted or substituted by one or more halogen,

$$\text{C}_1\text{-C}_4\text{haloalkyl, CN, NO}_2, \text{OR}_{16}, \text{NR}_{18}\text{R}_{19}, -\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15},$$
 or by C₁-C₂₀alkyl which is
15 interrupted by one or more O, S, or NR₂₁, or each of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl.

Or R₂₀ is for example C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more NR₁₈R₁₉; or is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more C(O)O, OC(O) or phe-
nylene, wherein the interrupted C₁-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by NR₁₈R₁₉;
20 or is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular thienyl, each of which phenyl,

naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl is unsubstituted or substituted by
$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}.$$

Or R₂₀ is for example unsubstituted C₁-C₂₀alkyl or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more C(O)O, OC(O) and which interrupted C₂-C₂₀alkyl is substituted by NR₁₈R₁₉, or R₂₀ is phenyl or thienyl, both of which are unsubstituted or substituted by

$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}.$$

25

Or R₂₀ is for example C₁-C₂₀alkyl, phenyl or C₃-C₂₀heteroaryl, in particular thienyl, each
of which is unsubstituted or substituted by
$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}.$$

Preferably R₂₀ is C₁-C₂₀alkyl, phenyl, or phenyl which is substituted by

$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}.$$

30 In particular R₂₀ is C₁-C₂₀alkyl.

R₂₁ for example is hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, (CO)R₄₁, C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O or OC(CO), or is phenyl-C₁-C₄alkyl, C₃-C₈cycloalkyl; or R₂₁ is phenyl or naphthyl both of which are unsubstituted or substituted
35 by one or more C₁-C₂₀alkyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or

$$-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}.$$

Or R_{21} for example is C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, phenyl- C_1 - C_4 alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl or phenyl which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl.

In particular R_{21} is C_1 - C_{20} alkyl.

- 5 R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} for example independently of each other are hydrogen,

COR_{41} or $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$; or one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system.

Or R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} for example independently of each other are hydrogen,

- 10 NO_2 or $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$; or one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system.

Or R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} for example independently of each other are hydrogen or one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings

- 15 to which they are attached form a heteroaromatic ring system.

Or R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} for example independently of each other are hydrogen,

COR_{41} , NO_2 or $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$.

R_{31} and R_{32} for example independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl; or R_{31} and R_{32} together with N-atom to which they are attached form a morpholino ring.

- 20 R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} for example independently of each other are hydrogen, $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$, NO_2 , COR_{16} , C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, halogen, CN, phenyl or C_3 - C_{20} cycloalkyl; or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both,

- 25 R_{35} and R_{36} and R_{37} and R_{38} are $\text{---}\overset{\overset{R_3}{|}}{C}=\overset{\overset{R_4}{|}}{C}\text{---}\overset{\overset{R_5}{|}}{C}=\overset{\overset{R_6}{|}}{C}\text{---}$.

Or R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} for example independently of each other are

hydrogen, $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$, NO_2 or COR_{16} ; or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both,

R_{35} and R_{36} and R_{37} and R_{38} are $\text{---}\overset{\overset{R_3}{|}}{C}=\overset{\overset{R_4}{|}}{C}\text{---}\overset{\overset{R_5}{|}}{C}=\overset{\overset{R_6}{|}}{C}\text{---}$.

Or R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} for example independently of each other are

- 30 hydrogen, $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$, NO_2 or COR_{16} ; or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both, are $\text{---}\overset{\overset{R_3}{|}}{C}=\overset{\overset{R_4}{|}}{C}\text{---}\overset{\overset{R_5}{|}}{C}=\overset{\overset{R_6}{|}}{C}\text{---}$.

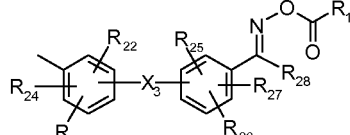
Or for example R_{33} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} for example independently of each

other are hydrogen or $\text{---}X_1\text{---}\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=\overset{\overset{O}{||}}{N}\text{---}O\text{---}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{---}R'_{15}$, and R_{34} is NO_2 or COR_{16} ; or R_{35} and R_{36} or

R_{36} and R_{37} are $\text{---}\overset{\overset{R_3}{|}}{C}=\overset{\overset{R_4}{|}}{C}\text{---}\overset{\overset{R_5}{|}}{C}=\overset{\overset{R_6}{|}}{C}\text{---}$.

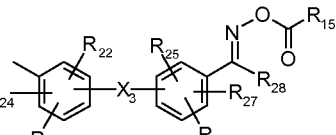
In particular **R**₃₃, **R**₃₄, **R**₃₅, **R**₃₆, **R**₃₇, **R**₃₈, **R**₃₉ and **R**₄₀ for example independently of each other are hydrogen or $\text{—X}_1\text{—C}(\text{R}'_{14})=\text{N—O—C}(=\text{O})\text{—R}'_{15}$. Preferably **R**₃₃, **R**₃₄, **R**₃₅, **R**₃₆, **R**₃₈, **R**₃₉ and **R**₄₀ are hydrogen and **R**₃₇ is $\text{—X}_1\text{—C}(\text{R}'_{14})=\text{N—O—C}(=\text{O})\text{—R}'_{15}$.

- 5 **R**₄₁ for example is C₆–C₂₀aryl, in particular phenyl, or C₃–C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, C₁–C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by C₂–C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, or each of which C₆–C₂₀aryl or C₃–C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁–C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃–C₈cycloalkyl, C₆–

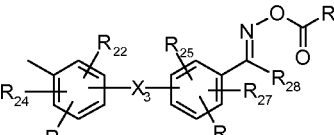
- 10 C₂₀aryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉; or **R**₄₁ is , hy-

drogen, OH, C₁–C₂₀alkyl, C₁–C₄haloalkyl, C₂–C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO or NR₂₁, or **R**₄₁ is C₃–C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR₂₁.

Or **R**₄₁ for example is phenyl which is unsubstituted or substituted by one or more OR₁₆,

- 15 SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by C₁–C₂₀alkyl; or **R**₄₁ is , hydrogen, OH,

C₁–C₂₀alkyl, C₁–C₄haloalkyl, C₂–C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO or NR₂₁, or **R**₄₁ is C₃–C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR₂₁.

Or **R**₄₁ for example is , hydrogen, OH, C₁–C₂₀alkyl, C₁–

- 20 C₄haloalkyl, C₂–C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO or NR₂₁, or **R**₄₁ is C₃–C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR₂₁.

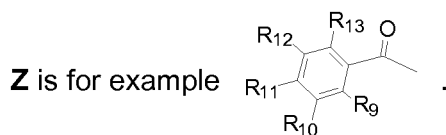
Or **R**₄₁ for example is hydrogen, OH, C₁–C₂₀alkyl, C₁–C₄haloalkyl, C₂–C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO or NR₂₁, or **R**₄₁ is C₃–C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR₂₁.

- 25 In particular **R**₄₁ is phenyl which is substituted by C₁–C₂₀alkyl.

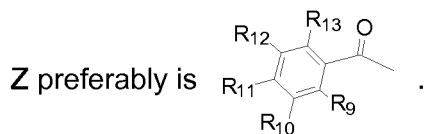
n is an integer 1-20, for example 1-12, 1-10, 1-8, 1-4, 1-3 or 1 or 2.

m is an integer 1 or 2; or for example is an integer 1 or for example is an integer 2.

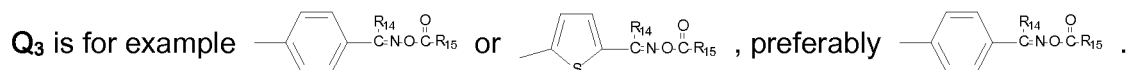
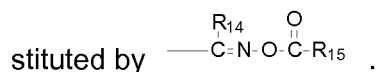
k is an integer 1-10, for example 1-8, 1-4, or 1 or 2.



Z is for example C₄-C₂₀heteroaroyl which is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀, in particular unsubstituted C₄-C₂₀heteroaroyl.



- 5 The two groups **Z**₁ in the compounds of the formula II and III are identical or different.
Z₁ for example is NO₂, C₇-C₂₀aroyl or C₃-C₂₀heteroaroyl, where C₆-C₁₈aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀; provided that at least one **Z**₁ is other than NO₂.
Z₁ for example is NO₂ or C₇-C₂₀aroyl, which is unsubstituted or substituted by one or
 10 more identical or different R₁₀.
Z₁ for example is NO₂ or C₃-C₂₀heteroaroyl, which is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀.
Z₁ for example is C₇-C₂₀aroyl or C₃-C₂₀heteroaroyl, where C₆-C₁₈aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀.
 15 **Z**₁ in particular is C₇-C₂₀aroyl.
Z₂ is for example C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl, where C₇-C₁₈aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl are unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀.
Z₂ is for example C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl, in particular C₇-C₂₀aroyl.
 20 **Q**₃ is for example phenylene, naphthylene or C₃-C₁₂heteroarylene, all of which are sub-



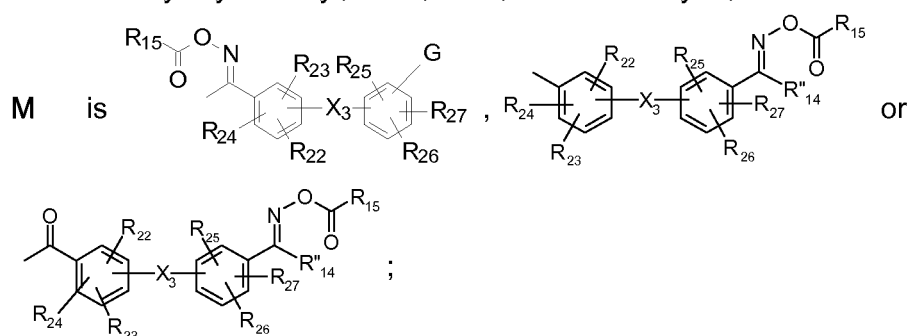
- 25 Preferred are compounds of the formula I, II, III or IV, in particular the compounds of the formula I.

- Interesting are compounds of the formula I as defined above, wherein
R₁, **R**₂, **R**₃, **R**₄, **R**₅ and **R**₆ independently of each other are hydrogen, OR₁₆, or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆,
 30 CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉;
R₉, **R**₁₀, **R**₁₁, **R**₁₂ and **R**₁₃ independently of each other are hydrogen, halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S, NR₂₁, or inde-

pendently each of which R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} and R_{13} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , SR_{17} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $NR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl or C_3 - C_{20} heteroaryl;

provided that R_9 and R_{13} is neither hydrogen nor fluorine;

- 5 R_{14} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, $PO(OC_kH_{2k+1})_2$, SO - C_1 - C_{10} alkyl, SO_2 - C_1 - C_{10} alkyl, M, $\begin{array}{c} R_{29} \\ | \\ -N-X_2R_{30} \end{array}$, $\begin{array}{c} R'_{14} \\ | \\ -X_1-C=N-O-C(=O)-R'_{15} \end{array}$ or by C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR_{21} , or each of which is substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl
- 10 which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl, C_6 - C_{20} aryloxycarbonyl, C_3 - C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by M;



- 15 R''_{14} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl or by phenyl which is substituted by halogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} or by $NR_{17}R_{19}$; or R''_{14} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or NR_{21} , wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, or by phenyl
- 20 which is substituted by OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$; or R''_{14} is CN, $CONR_{18}R_{19}$, NO_2 , C_1 - C_4 haloalkyl;
- R_{15} is C_1 - C_{20} alkyl, phenyl, or C_1 - C_8 alkoxy;
- k is an integer 1-10;
- R'_{14} has one of the meanings as given for R_{14} ;
- 25 R'_{15} has one of the meanings as given for R_{15} ;
- X_1 is O, CO, S or a direct bond;
- X_3 is O, S or NR'_{20} ;
- R_{16} is hydrogen, phenyl- C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OCH_2CH_2CN , $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_2-C_4)alkenyl$, $O(CO)$ -phenyl, $(CO)OH$, $(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, C_3 - C_{20} cycloalkyl, $SO_2-(C_1-C_4haloalkyl)$, $O(C_1-C_4haloalkyl)$, $O(C_1-C_{20}arylene)$ -M or by C_3 - C_{20} cycloalkyl
- 30 which is interrupted by one or more O;
- or R_{16} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} ;
- R_{17} is methyl substituted by $COOR_{16}$;

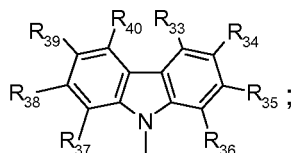
or R_{17} is phenyl unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy,

or $\text{---X}_1\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}'_{15}$;

R_{18} and R_{19} independently of each other are hydrogen, phenyl, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_8 alkanoyl or C_1 - C_8 alkanoyloxy;

- 5 or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a heteroaromatic ring system which is unsubstituted or substituted by $\text{---X}_1\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}'_{15}$;

or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a group



- R_{20} is hydrogen, C_1 - C_4 haloalkyl, or C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by
 10 one or more halogen, OR_{16} , SR_{17} , $COOR_{16}$, $CONR_{17}R_{18}$, $NR_{17}R_{18}$, $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ or M ;
 or R_{20} is C_2 - C_{20} alkyl of which is interrupted by one or more O, CO, $C(O)O$, $OC(O)$ or
 NR_{21} , wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by one or more
 halogen, OR_{16} , SR_{17} , $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $NR_{18}R_{19}$ or M ;

or R_{20} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which are unsubstituted or substituted

- 15 by one or more halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, or $\text{---X}_1\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}'_{15}$,
 or by C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , or each of which C_6 -
 C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl which is unsubsti-
 tuted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 -
 C_8 cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl, C_6 - C_{20} aryloxycarbonyl, C_3 - C_{20} heteroaryloxycarbonyl,
 20 OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$;

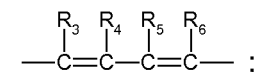
R_{21} is hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl or C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O or
 CO;

or R_{21} is phenyl or naphthyl both of which are unsubstituted or substituted by one or
 more C_1 - C_{20} alkyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, COR_{41} or

- 25 $\text{---X}_1\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}'_{15}$;

R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , or R_{27} independently of each other is hydrogen, COR_{41} , NO_2

or $\text{---X}_1\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}'_{15}$; or one of R_{22} and R_{23} , R_{24} and R_{25} , or R_{26} and R_{27} is



- or one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3 and the phenyl rings
 30 to which they are attached form a heteroaromatic ring system which is unsubstituted or
 substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{20} alkoxy, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$,

COR_{41} , $\text{---X}_1\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N---O---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---R}'_{15}$, NO_2 or phenyl;

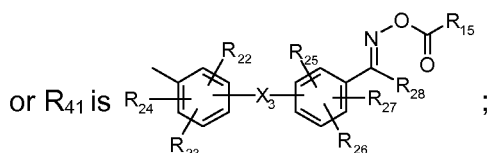
R_{28} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by
 one or more phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_1 -

C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S, or NR_{21} , or each of which C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl, C_6 - C_{20} aryloxycarbonyl, C_3 - C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$;

R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} independently of each other are hydrogen, $-X_1-\overset{R'_{14}}{\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}}-\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-R'_{15}$, NO_2 , COR_{41} , C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, halogen, CN, phenyl or C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;

or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both, R_{35} and R_{36} and R_{37} and R_{38} are $-\overset{R_3}{\text{C}}=\overset{R_4}{\text{C}}-\overset{R_5}{\text{C}}=\overset{R_6}{\text{C}}-$;

R_{41} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_1 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S, or NR_{21} , or each of which C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl, C_6 - C_{20} aryloxycarbonyl, C_3 - C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$;



or R_{41} is hydrogen, OH, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO or by NR_{21} , or is C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR_{21} .

Further interesting are compounds of the formula I as defined above, wherein R_9 , R_{11} and R_{13} are methyl and R_{10} and R_{12} are hydrogen.

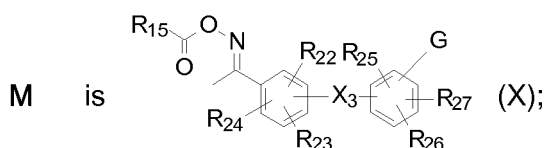
Interesting are compounds of the formula I according to claim 1, wherein

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are hydrogen;

R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} and R_{13} independently of each other are hydrogen, or C_1 - C_{20} alkyl;

provided that R_9 and R_{13} are neither hydrogen nor fluorine;

R_{14} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by OR_{16} , or by C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by SR_{17} ;



R_{15} is C_1 - C_{20} alkyl;

R'_{14} is C_1 - C_{20} alkyl or C_6 - C_{20} aryl;

R'_{15} is C_1 - C_{20} alkyl;

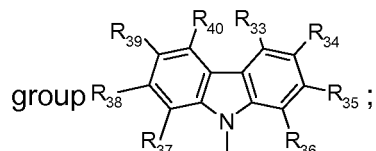
X_1 is a direct bond;

X_3 is NR'_{20} ;

- 5 R_{16} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, or $O(C_1$ - C_{20} arylene)-M;

R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by $COOR_{16}$;

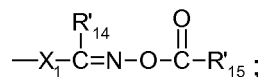
R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a



- 10 R_{20} is C_1 - C_{20} alkyl;

or R_{20} is C_2 - C_{20} alkyl of which is interrupted by one or more $C(O)O$ or $OC(O)$ wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by $NR_{18}R_{19}$;

or R_{20} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by



- 15 R'_{20} is C_1 - C_{20} alkyl;

R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} independently of each other are hydrogen, or R_{22} and R_{25} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system;

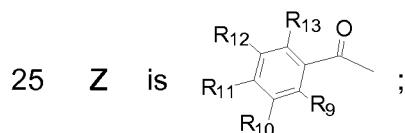
R_{28} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl;

- 20 R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} independently of each other are hydro-

gen, $-X_1-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15}$ or COR_{41} ;

R_{41} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl.

Of interest are compounds of the formula I as described above, wherein



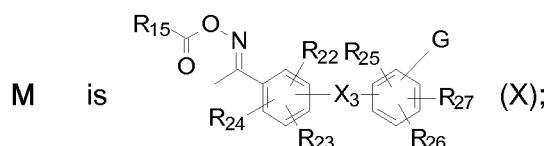
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are hydrogen;

R_{10} and R_{12} are hydrogen;

R_{11} is hydrogen, OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

R_9 and R_{13} independently of each other are OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

- 30 R_{14} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by one or more NO_2 , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or C_1 - C_{20} alkyl;



G is $-\text{COR}_{28}$;

R_{15} is $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$;

R'_{14} has one of the meanings as given for R_{14} ;

5 R'_{15} has one of the meanings as given for R_{15} ;

R_{16} is $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, $\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{alkyl})$, $\text{O}(\text{CO})\text{-(C}_1\text{-C}_4\text{alkyl)}$ or $\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{arylene})\text{-M}$, or R_{16} is $\text{C}_1\text{-C}_8\text{alkanoyl}$;

R_{17} is COOR_{16} ;

10 R_{18} and R_{19} independently of each other are $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$, or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O, or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a group



15 R_{20} is $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ or $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ of which is interrupted by one or more O, wherein the interrupted $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{alkyl}$ is unsubstituted or substituted by $\text{NR}_{18}\text{R}_{19}$;

or R_{20} is $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{aryl}$ which is substituted by $-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}$;

R_{22} , R_{23} , R_{25} and R_{26} are hydrogen,

R_{24} and R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a

20 heteroaromatic ring system;

R_{28} is $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{aryl}$ which is unsubstituted or substituted by $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$;

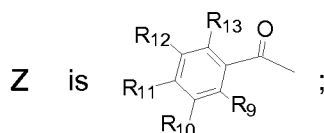
R_{33} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} and R_{40} independently of each other are hydrogen;

R_{34} is $-\text{X}_1-\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}'_{15}$;

R_{39} is COR_{41} ;

25 R_{41} is $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{aryl}$ which is unsubstituted or substituted by $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{alkyl}$.

Preferred are compounds of the formula I, II, III or IV as defined above, wherein



Z_1 is C_7 - C_{20} aryl, which is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are hydrogen;

R_{10} and R_{12} are hydrogen;

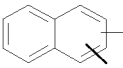
5 R_{11} is hydrogen, OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

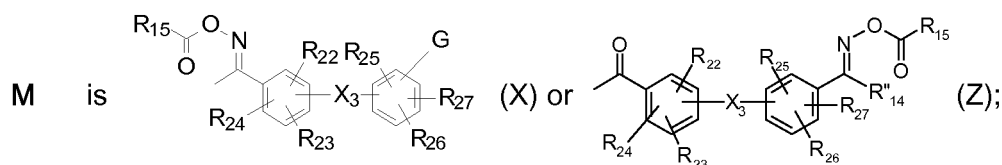
R_9 and R_{13} independently of each other are OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

R_{14} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by one or more NO_2 , OR_{16} , $NR_{18}R_{19}$ or C_1 - C_{20} alkyl which C_1 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by SR_{17} ;

Q is C_6 - C_{20} arylene;

10 Q_1 is C_1 - C_{20} alkylene;

Q_2 is  ** where the double asterisk denotes the bond to the carbazyl group;



G is $-COR_{28}$;

15 L is O - C_1 - C_{20} alkylene- O , O - C_2 - C_{20} alkylene- O which is interrupted by one or more O ;

R''_{14} is C_1 - C_{20} alkyl or C_6 - C_{20} aryl which C_6 - C_{20} aryl is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl;

R_{15} is C_1 - C_{20} alkyl;

R'_{14} is C_1 - C_{20} alkyl;

20 R'_{15} is C_1 - C_{20} alkyl;

X_3 together with R_{24} and R_{27} and the phenyl rings to which they are attached forms a heteroaromatic ring system;

R_{16} is C_1 - C_{20} alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH , $O(C_1$ - C_4 alkyl), $O(CO)$ -(C_1 - C_4 alkyl) or $O(C_1$ - C_{20} arylene)- M ;

25 or R_{16} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O , which interrupted C_2 - C_{20} alkyl is substituted by O - C_6 - C_{20} arylene- M , in which O - C_6 - C_{20} arylene- M , the arylene is unsubstituted or substituted by $O(C_1$ - C_6 alkyl);

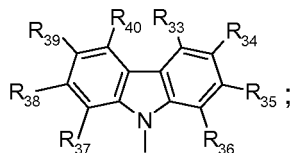
or R_{16} is C_1 - C_8 alkanoyl;

R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by $COOR_{16}$;

30 R_{18} and R_{19} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl,

or R_{18} and R_{19} together with the N -atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O ,

or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a group



R_{20} is C_1 - C_{20} alkyl or C_2 - C_{20} alkyl of which is interrupted by one or more O, wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by $NR_{18}R_{19}$;

- 5 or R_{20} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by $—X_1—\overset{R'_{14}}{\underset{|}{C}}=N—O—\overset{O}{\underset{||}{C}}—R'_{15}$;

R_{22} , R_{23} , R_{25} and R_{26} are hydrogen,

R_{24} and R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system;

R_{28} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl;

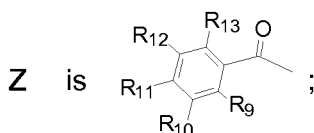
- 10 R_{33} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} and R_{40} independently of each other are hydrogen;

R_{34} is $—X_1—\overset{R'_{14}}{\underset{|}{C}}=N—O—\overset{O}{\underset{||}{C}}—R'_{15}$;

R_{39} is COR_{41} ;

R_{41} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl.

- 15 Other interesting compounds are compounds of the formula I, II, III or V as described above, wherein



Z_1 is C_7 - C_{20} aroyl which is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

- 20 Z_2 is C_7 - C_{20} aroyl which is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are hydrogen;

R_{10} , R_{11} and R_{12} independently of each other are hydrogen, OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

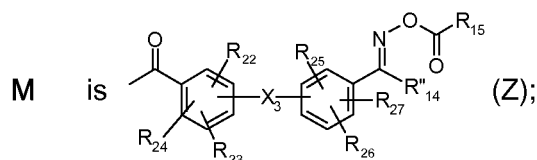
R_9 and R_{13} independently of each other are OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

- 25 R_{14} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by one or more NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or C_1 - C_{20} alkyl;

Q is C_6 - C_{20} arylene;

Q_1 is a direct bond;

Q_3 is phenylene which is substituted by $—\overset{R_{14}}{\underset{|}{C}}=N—O—\overset{O}{\underset{||}{C}}—R_{15}$;



L is C₂-C₂₀alkylene which is interrupted by one or more groups O,

or L is O-C₁-C₂₀alkylene-O,

wherein all radicals L as defined are unsubstituted or substituted by one or more halo-

5 gen;

R''₁₄ is C₆-C₂₀aryl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₂₀alkyl;

R₁₅ is C₁-C₂₀alkyl;

X₃ is NR'₂₀;

R₁₆ is C₁-C₂₀alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH,

10 O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₁-C₄alkyl),

or R₁₆ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, which interrupted C₂-

C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by O-C₆-C₂₀arylene-M, in which O-C₆-

C₂₀arylene-M, the arylene is unsubstituted or substituted by one or more O(C₁-C₆alkyl);

R₁₇ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by COOR₁₆;

15 R₁₈ and R₁₉ independently of each other are C₁-C₂₀alkyl,

or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-
membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O,

R₂₀ and R'₂₀ are C₁-C₂₀alkyl;

R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ or R₂₇ independently of each other are hydrogen, or one of R₂₂,

20 R₂₃ or R₂₄ and one of R₂₅, R₂₆ or R₂₇ together with X₃ and the phenyl rings to which they
are attached form a heteroaromatic ring system.

Additionally preferred are compounds of the formula I according to claim 1, wherein

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆ are hydrogen;

25 R₉, R₁₁ and R₁₃ are C₁-C₂₀alkyl;

R₁₀ and R₁₂ are hydrogen;

R₁₄ is C₆-C₂₀aryl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₂₀alkyl which is unsub-
stituted or substituted by SR₁₇;

R₁₅ is C₁-C₂₀alkyl;

30 R₁₆ is C₁-C₂₀alkyl;

R₁₇ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by COOR₁₆; and

R₂₀ is C₁-C₂₀alkyl.

Preferred are compounds of the formula I, II, III or IV as defined above, wherein

Z_1 is C_7 - C_{20} aryl, which is substituted by R_{10} ;

R''_{14} is C_1 - C_{20} alkyl or C_6 - C_{20} aryl which is substituted by C_1 - C_{20} alkyl;

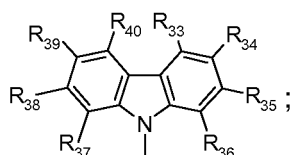
R_{16} is C_1 - C_{20} alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, $O(C_1$ - C_4 alkyl), $O(CO)$ -(C_1 - C_4 alkyl) or $O(C_1$ - C_{20} arylene)-M;

- 5 or R_{16} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, which interrupted C_2 - C_{20} alkyl is substituted by O - C_6 - C_{20} arylene-M, in which O - C_6 - C_{20} arylene-M, the arylene is substituted by $O(C_1$ - C_6 alkyl);

or R_{16} is C_1 - C_8 alkanoyl;

R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is substituted by $COOR_{16}$;

- 10 R_{18} and R_{19} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl,
or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a 6-membered saturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O,
or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a group



- 15 R_{20} is C_1 - C_{20} alkyl or C_2 - C_{20} alkyl of which is interrupted by one or more O, wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is substituted by $NR_{18}R_{19}$;

or R_{20} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by $-X_1-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15}$;

R_{24} and R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a carbazoyl ring system;

- 20 R_{28} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by C_1 - C_{20} alkyl;
 R_{41} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by C_1 - C_{20} alkyl.

The compounds of the formula I, II, III, IV and V are suitable as radical photoinitiators.

Accordingly, subject of the invention is the use of a compound of the formula I, II, III, IV

- 25 or V as defined above for the photopolymerization of a composition comprising at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound.

Another subject of the present invention therefore is a photopolymerizable composition comprising

- 30 (a) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound and
(b) as photoinitiator, at least one compound of the formula I, II, III, IV or V as defined above.

The composition may comprise additionally to the photoinitiator (b) at least one further
35 photoinitiator (c), and/or other additives (d).

The composition may comprise additionally to the photoinitiator (b) at least one further photoinitiator (c) or other additives (d) or both, at least one further photoinitiator (c) and other additives (d).

- 5 The unsaturated compounds (a) may include one or more olefinic double bonds. They may be of low (monomeric) or high (oligomeric) molecular mass. Examples of monomers containing a double bond are alkyl, hydroxyalkyl, cycloalkyl (which optionally interrupted by O) or amino acrylates, or alkyl, hydroxyalkyl, cycloalkyl (which optionally interrupted by O) or amino methacrylates, for example methyl, ethyl, butyl, 2-ethylhexyl
10 or 2-hydroxyethyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, isobornyl acrylate, methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or ethyl methacrylate. Silicone acrylates are also advantageous. Other examples are acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, N-substituted (meth)acrylamides, vinyl esters such as vinyl acetate, vinyl ethers such as isobutyl vinyl ether, styrene, alkyl- and halostyrenes, N-vinylpyrrolidone, vinyl chloride
15 or vinylidene chloride.

Examples of monomers containing two or more double bonds are the diacrylates of ethylene glycol, propylene glycol, neopentyl glycol, hexamethylene glycol or of bisphenol A, and 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropane, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol triacrylate or tetraacrylate, vinyl acrylate, divinylbenzene, divinyl succinate, diallyl phthalate, triallyl phosphate, triallyl isocyanurate or tris(2-acryloyl) isocyanurate.

Examples of polyunsaturated compounds of relatively high molecular mass (oligomers) are acrylated epoxy resins, polyesters containing acrylate-, vinyl ether- or epoxy-groups, and also polyurethanes and polyethers. Further examples of unsaturated oligomers are unsaturated polyester resins, which are usually prepared from maleic acid,
25 phthalic acid and one or more diols and have molecular weights of from about 500 to 3000. In addition it is also possible to employ vinyl ether monomers and oligomers, and also maleate-terminated oligomers with polyester, polyurethane, polyether, polyvinyl ether and epoxy main chains. Of particular suitability are combinations of oligomers which carry vinyl ether groups and of polymers as described in WO 90/01512. However,
30 copolymers of vinyl ether and maleic acid-functionalized monomers are also suitable. Unsaturated oligomers of this kind can also be referred to as prepolymers.

Particularly suitable examples are esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids
35 and polyols or polyepoxides, and polymers having ethylenically unsaturated groups in the chain or in side groups, for example unsaturated polyesters, polyamides and polyurethanes and copolymers thereof, polymers and copolymers containing (meth)acrylic groups in side chains, and also mixtures of one or more such polymers.

Examples of unsaturated carboxylic acids are acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid,
40 itaconic acid, cinnamic acid, and unsaturated fatty acids such as linolenic acid or oleic acid. Acrylic and methacrylic acid are preferred.

Suitable polyols are aromatic and, in particular, aliphatic and cycloaliphatic polyols. Examples of aromatic polyols are hydroquinone, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-di(4-hydroxyphenyl)propane, and also novolaks and resols. Examples of polyepoxides are those based on the abovementioned polyols, especially the aromatic polyols, and
 5 epichlorohydrin. Other suitable polyols are polymers and copolymers containing hydroxyl groups in the polymer chain or in side groups, examples being polyvinyl alcohol and copolymers thereof or polyhydroxyalkyl methacrylates or copolymers thereof. Further polyols which are suitable are oligoesters having hydroxyl end groups. Examples of aliphatic and cycloaliphatic polyols are alkylene diols having preferably 2 to
 10 12 C atoms, such as ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propanediol, 1,2-, 1,3- or 1,4-butanediol, pentanediol, hexanediol, octanediol, dodecanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycols having molecular weights of preferably from 200 to 1500, 1,3-cyclopentanediol, 1,2-, 1,3- or 1,4-cyclohexanediol, 1,4-dihydroxymethylcyclohexane, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)amine, trimethylolethane, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol and sorbitol.
 15

The polyols may be partially or completely esterified with one carboxylic acid or with different unsaturated carboxylic acids, and in partial esters the free hydroxyl groups may be modified, for example etherified or esterified with other carboxylic acids.

20 Examples of esters are:

trimethylolpropane triacrylate, trimethylolethane triacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, trimethylolethane trimethacrylate, tetramethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate, pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, tripentaerythritol octaacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol tetramethacrylate, tripentaerythritol octamethacrylate, pentaerythritol diitaconate, dipentaerythritol tris-itaconate, dipentaerythritol pentaitaconate, dipentaerythritol hexaitaconate, ethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, 1,4-butanediol diitaconate, sorbitol triacrylate, sorbitol tetraacrylate, pentaerythritol-modified triacrylate, sorbitol tetramethacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexaacrylate, oligoester acrylates and methacrylates, glycerol diacrylate and triacrylate, 1,4-cyclohexane diacrylate, bisacrylates and bismethacrylates of polyethylene glycol with a molecular weight of from 200 to 1500, or mixtures thereof.
 35

Also suitable as components (a) are the amides of identical or different, unsaturated carboxylic acids with aromatic, cycloaliphatic and aliphatic polyamines having preferably 2 to 6, especially 2 to 4, amino groups. Examples of such polyamines are ethylenediamine, 1,2- or 1,3-propylenediamine, 1,2-, 1,3- or 1,4-butylenediamine, 1,5-pentylendiamine, 1,6-hexylenediamine, octylenediamine, dodecylenediamine, 1,4-diaminocyclohexane, isophoronediamine, phenylenediamine, bisphenylenediamine, di-
 40

β -aminoethyl ether, diethylenetriamine, triethylenetetramine, di(β -aminoethoxy)- or di(β -aminopropoxy)ethane. Other suitable polyamines are polymers and copolymers, preferably with additional amino groups in the side chain, and oligoamides having amino end groups. Examples of such unsaturated amides are methylenebisacrylamide, 1,6-hexamethylenebisacrylamide, diethylenetriaminetrismethacrylamide, bis(methacrylamidopropoxy)ethane, β -methacrylamidoethyl methacrylate and N[(β -hydroxyethoxy)-ethyl]acrylamide.

Suitable unsaturated polyesters and polyamides are derived, for example, from maleic acid and from diols or diamines. Some of the maleic acid can be replaced by other dicarboxylic acids. They can be used together with ethylenically unsaturated comonomers, for example styrene. The polyesters and polyamides may also be derived from dicarboxylic acids and from ethylenically unsaturated diols or diamines, especially from those with relatively long chains of, for example 6 to 20 C atoms. Examples of polyurethanes are those composed of saturated or unsaturated diisocyanates and of unsaturated or, respectively, saturated diols.

Polymers with (meth)acrylate groups in the side chain are likewise known. They may, for example, be reaction products of epoxy resins based on novolaks with (meth)acrylic acid, or may be homo- or copolymers of vinyl alcohol or hydroxyalkyl derivatives thereof which are esterified with (meth)acrylic acid, or may be homo- and copolymers of (meth)acrylates which are esterified with hydroxyalkyl (meth)acrylates.

Other suitable polymers with acrylate or methacrylate groups in the side chains are, for example, solvent soluble or alkaline soluble polyimide precursors, for example poly(amic acid ester) compounds, having the photopolymerizable side groups either attached to the backbone or to the ester groups in the molecule, i.e. according to EP 624826. Such oligomers or polymers can be formulated with the new photoinitiators and optionally reactive diluents, like polyfunctional (meth)acrylates in order to prepare highly sensitive polyimide precursor resists.

The photopolymerizable compounds can be used alone or in any desired mixtures. It is preferred to use mixtures of polyol (meth)acrylates.

Examples of the component (a) are also polymers or oligomers having at least two ethylenically unsaturated groups and at least one carboxyl function within the molecule structure, such as a resin obtained by the reaction of a saturated or unsaturated polybasic acid anhydride with a product of the reaction of an epoxy compound and an unsaturated monocarboxylic acid, for example, photosensitive compounds as described in JP 6-1638 and JP 10301276 and commercial products such as EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD., or an addition product formed between a carboxyl group-containing resin and an unsaturated compound having an α,β -unsaturated double bond and an epoxy group (for example, ACA200M, Daicel Industries, Ltd.).

As diluent, a mono- or multi-functional ethylenically unsaturated compound, or mixtures of several of said compounds, can be included in the above composition up to 70 % by weight based on the solid portion of the composition.

5

Subject of the invention also is a photopolymerizable composition as described above, wherein the component (a) is a resin obtained by the reaction of a saturated or unsaturated polybasic acid anhydride with a product of the reaction of an epoxy resin and an unsaturated monocarboxylic acid.

10 Such components are for example described in JP06-1938, JP08-278629, JP08-278630, JP10-301276, JP2001-40022, JP10-221843, JP11-231523, JP2002-206014-A or JP2006-53569-A, the disclosure of which hereby is incorporated by reference.

The unsaturated compounds (a) can also be used as a mixture with non-photopolymerizable, film-forming components. These may, for example, be physically
15 drying polymers or solutions thereof in organic solvents, for instance nitrocellulose or cellulose acetobutyrate. They may also, however, be chemically and/or thermally curable (heat-curable) resins, examples being polyisocyanates, polyepoxides and melamine resins, as well as polyimide precursors. The use of heat-curable resins at the same time is important for use in systems known as hybrid systems, which in a first
20 stage are photopolymerized and in a second stage are crosslinked by means of thermal aftertreatment.

The invention also provides compositions comprising as component (a) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound which is emulsified or dis-
25 solved in water.

Many variants of such radiation-curable aqueous prepolymer dispersions are commercially available. A prepolymer dispersion is understood as being a dispersion of water and at least one prepolymer dispersed therein. The concentration of water in these systems is, for example, from 5 to 80% by weight, in particular from 30 to 60% by
30 weight. The concentration of the radiation-curable prepolymer or prepolymer mixture is, for example, from 95 to 20% by weight, in particular from 70 to 40% by weight. In these compositions the sum of the percentages given for water and prepolymer is in each case 100, with auxiliaries and additives being added in varying quantities depending on the intended use.

35 The radiation-curable, film-forming prepolymers which are dispersed in water and are often also dissolved are aqueous prepolymer dispersions of mono- or polyfunctional, ethylenically unsaturated prepolymers which are known per se, can be initiated by free radicals and have for example a content of from 0.01 to 1.0 mol of polymerizable double bonds per 100 g of prepolymer and an average molecular weight of, for example, at
40 least 400, in particular from 500 to 10'000. Prepolymers with higher molecular weights, however, may also be considered depending on the intended application. Use is made, for example, of polyesters containing polymerizable C-C double bonds and having an

acid number of not more than 10, of polyethers containing polymerizable C-C double bonds, of hydroxyl-containing reaction products of a polyepoxide, containing at least two epoxide groups per molecule, with at least one α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, of polyurethane (meth)acrylates and of acrylic copolymers which contain α,β -ethylenically unsaturated acrylic radicals, as are described in EP 12339. Mixtures of these prepolymers can likewise be used. Also suitable are the polymerizable prepolymers described in EP 33896, which are thioether adducts of polymerizable prepolymers having an average molecular weight of at least 600, a carboxyl group content of from 0.2 to 15% and a content of from 0.01 to 0.8 mol of polymerizable C-C double bonds per 100 g of prepolymer. Other suitable aqueous dispersions, based on specific alkyl (meth)acrylate polymers, are described in EP 41125, and suitable waterdispersible, radiation-curable prepolymers of urethane acrylates can be found in DE 2936039. Further additives which may be included in these radiation-curable aqueous prepolymer dispersions are dispersion auxiliaries, emulsifiers, antioxidants, e.g. 2,2-thiobis(4-methyl-6-*t*-butylphenol) or 2,6-di-*t*-butylphenol, light stabilizers, dyes, pigments, fillers, such as glass or alumina, for example talc, gypsum, silicic acid, rutile, carbon black, zinc oxide, iron oxides, reaction accelerators, levelling agents, lubricants, wetting agents, thickeners, flattening agents, antifoams and other auxiliaries customary in paint technology. Suitable dispersion auxiliaries are water-soluble organic compounds which are of high molecular mass and contain polar groups, examples being polyvinyl alcohols, polyvinylpyrrolidone or cellulose ethers. Emulsifiers which can be used are nonionic emulsifiers and, if desired, ionic emulsifiers as well.

It is of course also possible to add other known photoinitiators (c), for example mixtures with camphor quinone; benzophenone, benzophenone derivatives, such as for example given below as sensitizers; ketal compounds, as for example benzildimethylketal (Irgacure® 651); acetophenone, acetophenone derivatives, for example α -hydroxycycloalkyl phenyl ketones or α -hydroxyalkyl phenyl ketones, such as for example 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanone (Darocur® 1173), 1-hydroxy-cyclohexyl-phenylketone (Irgacure® 184), 1-(4-dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethane, 1-(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methyl-ethane, 1-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one (Irgacure® 2959); 2-hydroxy-1-[4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-benzyl]-phenyl]-2-methyl-propan-1-one (Irgacure® 127); 2-hydroxy-1-[4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenoxy]-phenyl]-2-methyl-propan-1-one; 1-[4-(benzoyl-phenyl-thia)phenyl]-2-methyl-2-(*p*-tolylsulfonyl)-propane-1-one (Esacure® 1001M); oligomeric α -hydroxyalkyl phenyl ketones e.g. Esacure® ONE, Esacure® KIP 100; dialkoxyacetophenones, α -aminoacetophenones, e.g. (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethane (Irgacure® 907), (4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropane (Irgacure® 369), (4-morpholinobenzoyl)-1-(4-methylbenzyl)-1-dimethylaminopropane (Irgacure® 379), (4-(2-hydroxyethyl)aminobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropane), (3,4-dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropane; 4-aryloxy-1,3-dioxolanes, benzoin alkyl ethers, phenylglyoxalic esters and derivatives thereof,

e.g. methyl α -oxo benzeneacetate, oxo-phenyl-acetic acid 2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl ester, dimeric phenylglyoxalic esters, e.g. oxo-phenyl-acetic acid 1-methyl-2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-propoxy]-ethyl ester (Irgacure® 754); other oximeesters, e.g. 1,2-octanedione 1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-(O-benzoyloxime) (Irgacure® OXE01), ethanone 1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(O-acetyloxime) (Irgacure® OXE02), 9H-thioxanthene-2-carboxaldehyde 9-oxo-2-(O-acetyloxime), peresters, e.g. benzophenone tetracarboxylic peresters as described for example in EP 126541, monoacyl phosphine oxides, e.g. (2,4,6-trimethylbenzoyl)diphenylphosphine oxide (Darocur® TPO), ethyl (2,4,6 trimethylbenzoyl phenyl) phosphinic acid ester; bisacylphosphine oxides, e.g. bis(2,6-dimethoxy-benzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphine oxide, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (Irgacure® 819), bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphine oxide, triacylphosphine oxides, halomethyltriazines, e.g. 2-[2-(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, 2-(4-methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]-triazene, 2-(3,4-dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, 2-methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, hexaarylbisimidazole / coinitiators systems, e.g. ortho-chlorohexaphenyl-bisimidazole combined with 2-mercaptobenzthiazole, ferrocenium compounds, or titanocenes, e.g. bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-pyrryl-phenyl)titanium (Irgacure®784).

Further, borate compounds can be used as coinitiators. The Darocur® and Irgacure® compounds are available from BASF SE; Esacure is available from Lamberti SPA.

Where the novel photoinitiator systems are employed in hybrid systems, use is made, in addition to the novel free-radical hardeners, of cationic photoinitiators, of peroxide compounds, such as benzoyl peroxide (other suitable peroxides are described in US 4950581 column 19, lines 17-25), of aromatic sulfonium-, phosphonium- or iodonium salts as described for example in US4950581, column 18, line 60 to column 19, line 10 or cyclopentadienylarene-iron(II) complex salts, for example (η^6 -iso-propylbenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) hexafluorophosphate, as well as oxime sulfonic acid esters, as are, for example described in EP780729. Also pyridinium and (iso)quinolinium salts as described e.g. in EP497531 and EP441232 may be used in combination with the new photoinitiators.

The new photoinitiators, either alone or in mixtures with other known photoinitiators and sensitizers, can be used also in the form of a dispersion or emulsion in water or aqueous solutions. In case the compounds are used in emulsions or dispersions conveniently customary dispersants or emulsifiers are added to prepare a stable emulsion or dispersion. Corresponding suitable additives are known to the person skilled in the art.

The photopolymerizable compositions generally comprise 0.05 to 25 % by weight, preferably 0.01 to 10 % by weight, in particular 0.01 to 5 % by weight of the photoinitiator, based on the solid composition. The amount refers to the sum of all photoinitiators added, if mixtures of initiators are employed. Accordingly, the amount either refers to the photoinitiator (b) or the photoinitiators (b) +(c).

In addition to the photoinitiator the photopolymerizable mixtures may include various additives (d). Examples of these are thermal inhibitors, which are intended to prevent premature polymerization, examples being hydroquinone, hydroquinone derivatives, p-methoxyphenol, β -naphthol or sterically hindered phenols, such as 2,6-di-tert-butyl-p-cresol. In order to increase the stability on storage in the dark it is possible, for example, to use copper compounds, such as copper naphthenate, stearate or octoate, phosphorus compounds, for example triphenylphosphine, tributylphosphine, triethyl phosphite, triphenyl phosphite or tribenzyl phosphite, quaternary ammonium compounds, for example tetramethylammonium chloride or trimethylbenzylammonium chloride, or hydroxylamine derivatives, for example N-diethylhydroxylamine. To exclude atmospheric oxygen during the polymerization it is possible to add paraffin or similar wax-like substances which, being of inadequate solubility in the polymer, migrate to the surface in the beginning of polymerization and form a transparent surface layer which prevents the ingress of air. It is also possible to apply an oxygen-impermeable layer on top of the coating, for example poly(vinylalcohol-co-vinylacetate). Light stabilizers which can be added in a small quantity are UV absorbers, for example those of the hydroxyphenylbenzotriazole, hydroxyphenyl-benzophenone, oxalamide or hydroxyphenyl-s-triazine type. These compounds can be used individually or in mixtures, with or without sterically hindered amines (HALS). Examples of such UV absorbers and light stabilisers are disclosed in WO 04/074328, page 12, line 9 to page 14, line 23, said disclosure hereby is incorporated by reference.

To accelerate the photopolymerization it is possible to add amines as component (d), for example triethanolamine, N-methyldiethanolamine, ethyl-p-dimethylaminobenzoate, 2-(dimethylamino)ethyl benzoate, 2-ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoate, octyl-para-N,N-dimethylaminobenzoate, N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl-para-toluidine or Michler's ketone. The action of the amines can be intensified by the addition of aromatic ketones of the benzophenone type. Examples of amines which can be used as oxygen scavengers are substituted N,N-dialkylanilines, as are described in EP339841. Other accelerators, coinitiators and autoxidizers are thiols, thioethers, disulfides, phosphonium salts, phosphine oxides or phosphines, as described, for example, in EP438123, in GB2180358 and in JP Kokai Hei 6-68309.

It is further possible to add chain transfer agents which are customary in the art to the compositions according to the invention as component (d). Examples are mercaptans, amines and benzothiazol.

Photopolymerization can also be accelerated by adding further photosensitizers or coinitiators (as component (d)) which shift or broaden the spectral sensitivity. These are, in particular, aromatic compounds, for example benzophenone and derivatives thereof, thioxanthone and derivatives thereof, anthraquinone and derivatives thereof, coumarin and phenothiazine and derivatives thereof, and also 3-(aroylmethylene)thiazolines, rhodanine, camphorquinone, but also eosine, rhodamine, erythrosine,

xanthene, thioxanthene, acridine, e.g. 9-phenylacridine, 1,7-bis(9-acridinyl)heptane, 1,5-bis(9-acridinyl)pentane, cyanine and merocyanine dyes. Examples of suitable sensitizer compounds (d) are disclosed in WO 06/008251, page 36, line 30 to page 38, line 8, the disclosure of which is hereby incorporated by reference.

5

A photopolymerizable composition, comprising as further additive (d) a photosensitizer compound selected from the group consisting of benzophenone and its derivatives, thioxanthone and its derivatives, anthraquinone and its derivatives, or coumarine and its derivatives is preferred.

- 10 Examples of benzophenone derivatives, thioxanthone derivatives, anthraquinone derivatives and coumarin derivatives are benzophenone, 4-phenyl benzophenone, 4-methoxy benzophenone, 4,4'-dimethoxy benzophenone, 4,4'-dimethyl benzophenone, 4,4'-dichlorobenzophenone, 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone, 4,4'-bis(diethylamino)benzophenone, 4,4'-bis(methylethylamino)benzophenone, 4,4'-bis(p-isopropylphenoxy)benzophenone, 4-methyl benzophenone, 2,4,6-trimethylbenzophenone, 4-(4-methylthiophenyl)-benzophenone, 3,3'-dimethyl-4-methoxy benzophenone, methyl-2-benzoylbenzoate, 4-(2-hydroxyethylthio)-benzophenone, 4-(4-tolylthio)benzophenone, 1-[4-(4-benzoyl-phenylsulfanyl)-phenyl]-2-methyl-2-(toluene-4-sulfonyl)-propan-1-one, 4-benzoyl-N,N,N-trimethylbenzenemethanaminium chloride, 2-hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminium chloride monohydrate, 4-(13-acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenone, 4-benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzenemethanaminium chloride; thioxanthone, 2-isopropylthioxanthone, 2-chlorothioxanthone, 1-chloro-4-propoxythioxanthone, 2-dodecylthioxanthone, 2,4-diethylthioxanthone, 2,4-dimethylthioxanthone, 1-methoxycarbonylthioxanthone, 2-ethoxycarbonylthioxanthone, 3-(2-methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthone, 4-butoxyarbnylthioxanthone, 3-butoxycarbonyl-7-methylthioxanthone, 1-cyano-3chlorothioxanthone, 1-ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthone, 1-ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthone, 1-ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthone, 1-ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthone, 3,4-di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthone, 1,3-dimethyl-2-hydroxy-9Hthioxanthen-9-one 2-ethylhexylether, 1-ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinothyl)-thioxanthone, 2-methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthone, 2-methyl-6-(1,1-dimethoxyenyl)-thioxanthone, 2-morpholinomethylthioxanthone, 2-methyl-6-morpholinoethylthioxanthone, N-allylthioxanthone-3,4-dicarboximide, N-octylthioxanthone-3,4-dicarboximide, N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-thioxanthone-3,4-dicarboximide, 1-phenoxythioxanthone, 6-ethoxycarbonyl-2methoxythioxanthone, 6-ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthone, thioxanthone-2-carboxylic acid polyethyleneglycol ester, 2-hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminium chloride, couarin 1, Coumarin 2, Coumarin 6, Coumarin 7, Coumarin 30, Coumarin 102, Coumarin 106, Coumarin 138, Coumarin 152, Coumarin 153, Coumarin 307, Coumarin 314, Coumarin 314T, Coumarin 334, Coumarin 337, Coumarin 500, 3-benzoyl coumarin, 3-benzoyl-7-methoxycoumarin, 3-benzoyl-5,7-dimethoxycoumarin, 3-benzoyl-5,7-dipropoxycoumarin, 3-benzoyl-6,8-dichlorocoumarin, 3-benzoyl-6-chloro-coumarin,
- 40

3,3'-carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)coumarin], 3,3'-carbonyl-bis(7-methoxycoumarin), 3,3'-carbonyl-bis(7-diethylamino-coumarin), 3-isobutyroylcoumarin, 3-benzoyl-5,7-dimethoxy-coumarin, 3-benzoyl-5,7-diethoxy-coumarin, 3-benzoyl-5,7-dibutoxycoumarin, 3-benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)-coumarin, 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)coumarin, 3-benzoyl-7-dimethylaminocoumarin, 3-benzoyl-7-diethylaminocoumarin, 3-isobutyroyl-7-dimethylaminocoumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-coumarin, 5,7-diethoxy-3-(1-naphthoyl)-coumarin, 3-benzoylbenzo[f]coumarin, 7-diethylamino-3-thienoylcoumarin, 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxycoumarin, 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-dipropoxycoumarin, 7-dimethylamino-3-phenylcoumarin, 7-diethylamino-3-phenylcoumarin, the coumarin derivatives disclosed in JP 09-179299-A and JP 09-325209-A, for example 7-[[4-chloro-6-(diethylamino)-S-triazine-2-yl]amino]-3-phenylcoumarin, 9,10-anthraquinone and anthracene.

The curing process can be assisted by adding photosensitizers, in particular, in compositions which are pigmented (for example with titanium dioxide), and also by adding a component which under thermal conditions forms free radicals, for example an azo compound such as 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), a triazene, diazo sulfide, pentazadiene or a peroxy compound, for instance a hydroperoxide or peroxy-carbonate, for example t-butyl hydroperoxide, as described for example in EP245639.

The compositions according to the invention may comprise as further additive (d) a photoreducible dye, e.g., xanthene-, benzoxanthene-, benzothioxanthene, thiazine-, pyronine-, porphyrine- or acridine dyes, and/or trihalogenmethyl compounds which can be cleaved by irradiation. Similar compositions are for example described in EP445624.

Further additives known in the art may be added as component (d), as for example flow improvers, adhesion promoters, such as vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane vinyltris(2-methoxyethoxy)silane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-glycid-oxypentyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypentylmethyldimethoxysilane, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, 3-chloropentylmethyldimethoxysilane, 3-chloropentyltrimethoxysilane, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and 3-mercaptopentyltrimethoxysilane. Surfactants, optical brighteners, pigments, dyes, wetting agents, levelling assistants, dispersants, aggregation preventers, antioxidants or fillers are further examples for additives (d).

In order to cure thick and pigmented coatings it is appropriate to add glass microspheres or pulverized glass fibres, as described for example in US 5013768.

Further suitable components (d) are, as already mentioned above, surfactants and dispersants and other components, in particular to support the application of pigments or colorants in the formulation.

It is preferred to apply a surface treatment to the pigments in order to make the pigment easy to disperse and to stabilize the resultant pigment dispersion. The surface treatment reagents are, for example, surfactants, polymeric dispersants, general texture improving agents, pigment derivatives and mixtures thereof. It is especially pre-

ferred when the colorant composition according to the invention comprises at least one polymeric dispersant and/or at least pigment derivative.

Suitable surfactants include anionic surfactants such as alkylbenzene- or alkylnaphthalene-sulfonates, alkylsulfosuccinates or naphthalene formaldehyde sulfonates; cationic surfactants including, for example, quaternary salts such as benzyl tributyl ammonium chloride; or nonionic or amphoteric surfactants such as polyoxyethylene surfactants and alkyl- or amidopropyl betaines, respectively.

Illustrative examples of the surfactant include polyoxyethylene alkyl ethers such as polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether and polyoxyethylene oleyl ether; polyoxyethylene alkylphenyl ethers such as polyoxyethylene octylphenyl ether and polyoxyethylene nonylphenyl ether; polyethylene glycol diesters such as polyethylene glycol dilaurate and polyethylene glycol distearate; sorbitan fatty acid esters; fatty acid modified polyesters; tertiary amine modified polyurethanes; polyethyleneimines; those available under the trade names of KP (a product of Shin-Etsu Chemical Co., Ltd), Polyflow (a product of KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltd), F-Top (a product of Tochem Products Co., Ltd), MEGAFAC (a product of Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), Fluorad (a product of Sumitomo 3M Ltd), Asahi Guard and Surflon (products of Asahi Glass Co., Ltd); and the like.

These surfactants may be used alone or in admixture of two or more.

The surfactant is generally used in an amount of 50 parts or less by weight, preferably 0 to 30 parts by weight, based on 100 parts by weight of the colorant composition.

Polymeric dispersants include high molecular weight polymers with pigment affinic groups. Examples are: statistical co-polymers comprised from, for instance, styrene derivatives, (meth)acrylates and (meth)acrylamides, and such statistical co-polymers modified by post modification; block co-polymers and/or comb polymers comprised from, for instance, styrene derivatives, (meth)acrylates and (meth)acrylamides, and such block co-polymers and/or comb polymers modified by post modification; polyethyleneimines, which for instance is crafted with polyesters; polyamines, which for instance is crafted with polyesters; and many kinds of (modified) polyurethanes.

Polymeric dispersants may also be employed. Suitable polymeric dispersants are, for example, BYK's DISPERBYK® 101, 115, 130, 140, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 168, 169, 170, 171, 180, 182, 2000, 2001, 2009, 2020, 2025, 2050, 2070, 2090, 2091, 2095, 2096, 2150, 2163, 2164, BASF's EFKA® 4008, 4009, 4010, 4015, 4020, 4046, 4047, 4050, 4055, 4060, 4061, 4080, 4300, 4310, 4320, 4330, 4340, 4400, 4401, 4402, 4403, 4406, 4500, 4510, 4520, 4530, 4540, 4550, 4560, 4570, 4580, 4585, 4590, 4800, Ajinomoto Fine Techno's Ajisper PB® 711, 821, 822, 823, 824, 827, 881, Lubrizol's SOLSPERSE® 1320, 13940, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 31845, 32000, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 38500, 39000, 41000, 41090, 44000, 53095, Kawaken Fine Chemicals' Hinoact KF-1300M, T-6000, T-8000, T-8000E, T-9050, Kusumoto Chemicals' Disparlon PW-36, DA-325, DA-375, DA-7301, Kyoheisha Chemical's Flowlen DOPA-15B, DOPA-15BHFS, DOPA-

17HF, DOPA-22, DOPA-33, G-600, G-700, G-820, G-900, NC-500, KDG-2400 and combinations thereof.

It is preferred to use EFKA® 4046, 4047, 4060, 4061, 4300, 4310, 4320, 4330, 4340, 4585, DISPERBYK® 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 169, 170, 2000, 2001, 2020,
5 2050, 2090, 2091, 2095, 2096, 2105, 2150, 2163, 2164, PB®711, 821, 822, 823, 824, 827, 881, SOLSPERSE® 24000, 31845, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000, 41090, 44000, 53095, Hinoact T-6000, T-8000E, Disparlon PW-36, DA-7301, and combinations thereof as dispersant.

10 Suitable texture improving agents are, for example, fatty acids such as stearic acid or behenic acid, and fatty amines such as laurylamine and stearylamine. In addition, fatty alcohols or ethoxylated fatty alcohols polyols such as aliphatic 1,2-diols or epoxidized soy bean oil, waxes, resin acids and resin acid salts may be used for this purpose.

15 Suitable pigment dispersants are, for example, copper phthalocyanine derivatives such as BASF's EFKA® 6745, Lubrizol's SOLSPERSE® 5000, 12000, BYK's SYNERGIST 2100 and azo derivatives such as EFKA® 6750, SOLSPERSE® 22000 and SYNERGIST 2105.

The above mentioned dispersants and surfactants for pigments are for example employed in compositions of the present invention which are used as resist formulations,
20 in particular in color filter formulations.

Subject of the invention also is a photopolymerizable composition as described above as further additive (d) comprising a dispersant or a mixture of dispersants as well as a
25 photopolymerizable composition as described above as further additive (d) comprising a pigment or a mixture of pigments or a mixture of one or more pigments with one or more dyes.

Suitable pigments and dyes, in particular for color filter applications are described below.

30

The choice of additive(s) (d) is made depending on the field of application and on properties required for this field. The additives described above are customary in the art and accordingly are added in amounts which are usual in the respective application.

35 Binders (e) as well can be added to the novel compositions. This is particularly expedient when the photopolymerizable compounds are liquid or viscous substances. The quantity of binder may, for example, be 2-98 %, preferably 5-95 % and especially 20-90 %, by weight relative to the overall solids content. The choice of binder is made depending on the field of application and on properties required for this field, such as
40 the capacity for development in aqueous and organic solvent systems, adhesion to substrates and sensitivity to oxygen.

Examples of suitable binders are polymers having a molecular weight of about 2'000 to 2'000'000, preferably 3'000 to 1'000'000. Examples of alkali developable binders are acrylic polymer having carboxylic acid function as a pendant group, such as conventionally known copolymers obtained by copolymerizing an ethylenic unsaturated carboxylic acid such as (meth)acrylic acid, 2-carboxyethyl (meth)acrylic acid, 2-carboxypropyl (meth)acrylic acid itaconic acid, crotonic acid, maleic acid, fumaric acid and ω -carboxypolycaprolactone mono(meth)acrylate, with one or more monomers selected from esters of (meth)acrylic acid, such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, glycerol mono(meth)acrylate, tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-yl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, 2-methylglycidyl (meth)acrylate, 3,4-epoxybutyl (meth)acrylate, 6,7-epoxyheptyl (meth)acrylate; vinyl aromatic compounds, such as styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, p-chlorostyrene, vinylbenzyl glycidyl ether; amide type unsaturated compounds, (meth)acrylamide diacetone acrylamide, N-methylolacrylamide, N-butoxymethacrylamide; and polyolefin type compounds, such as butadiene, isoprene, chloroprene and the like; methacrylonitrile, methyl isopropenyl ketone, mono-2-[(meth)acryloyloxy]ethyl succinate, N-phenylmaleimide, maleic anhydride, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl pivalate, polystyrene macromonomer, or polymethyl (meth)acrylate macromonomer. Examples of copolymers are copolymers of acrylates and methacrylates with acrylic acid or methacrylic acid and with styrene or substituted styrene, phenolic resins, for example novolak, (poly)hydroxystyrene, and copolymers of hydroxystyrene with alkyl acrylates, acrylic acid and/or methacrylic acid. Preferable examples of copolymers are copolymers of methyl methacrylate/methacrylic acid, copolymers of benzyl methacrylate/methacrylic acid, copolymers of methyl methacrylate/ethyl acrylate/methacrylic acid, copolymers of benzyl methacrylate/methacrylic acid/styrene, copolymers of benzyl methacrylate/methacrylic acid/hydroxyethyl methacrylate, copolymers of methyl methacrylate/butyl methacrylate/ methacrylic acid/styrene, copolymers of methyl methacrylate/benzyl methacrylate/methacrylic acid/hydroxyphenyl methacrylate. Examples of solvent developable binder polymers are poly(alkyl methacrylates), poly(alkyl acrylates), poly(benzylmethacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate-co-methacrylic acid), poly(benzylmethacrylate-co-methacrylic acid); cellulose esters and cellulose ethers, such as cellulose acetate, cellulose acetobutyrate, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinylbutyral, polyvinylformal, cyclized rubber, polyethers such as polyethylene oxide, polypropylene oxide and polytetrahydrofuran; polystyrene, polycarbonate, polyurethane, chlorinated polyolefins, polyvinyl chloride, vinyl chloride/vinylidene copolymers, copolymers of vinylidene chloride with acrylonitrile, methyl methacrylate and vinyl acetate, polyvinyl acetate, copoly(ethylene/vinyl acetate), polymers such as polycaprolactam and poly(hexamethylene adipamide), and polyesters such as poly(ethylene glycol terephthalate) and poly(hexamethylene glycol succinate) and polyimide binder resins.

The polyimide binder resin in the present invention can either be a solvent soluble polyimide or a polyimide precursor, for example, a poly(amic acid).

Preferred is a photopolymerizable composition, comprising as binder polymer (e), a
5 copolymer of methacrylate and methacrylic acid.

Interesting further are polymeric binder components as described e.g. in JP 10-171119-A, in particular for use in color filters.

Subject of the invention further is a photopolymerizable composition as described above, wherein the component (a) is a resin obtained by the reaction of a saturated or
10 unsaturated polybasic acid anhydride with a product of the reaction of an epoxy resin and an unsaturated monocarboxylic acid.

The photopolymerizable compositions can be used for various purposes, for example as printing ink, e.g. screen printing inks, inks for offset- or flexo printing, as a clear
15 finish, as a white or colored finish, for example for wood or metal, as powder coating, as a coating material, inter alia for paper, wood, metal or plastic, as a daylight-curable coating for the marking of buildings and roadmarking, for photographic reproduction techniques, for holographic recording materials, for image recording techniques or to produce printing plates which can be developed with organic solvents or with aqueous
20 alkalis, for producing masks for screen printing, as dental filling compositions, as adhesives, as pressure-sensitive adhesives, as laminating resins, as etch resists, solder resists, electroplating resists, or permanent resists, both liquid and dry films, as photostructurable dielectric, for printed circuit boards and electronic circuits, as resists to manufacture color filters for a variety of display applications or to generate structures
25 in the manufacturing process of plasma-display panels and electroluminescence displays, (as for example described in US5853446, EP863534, JP 09-244230-A, JP10-62980-A, JP08-171863-A, US5840465, EP855731, JP05-271576-A, JP 05-67405-A) for the production of holographic data storage (HDS) material, for the production of optical switches, optical lattices (interference lattice), light circuits, for producing three-
30 dimensional articles by mass curing (UV curing in transparent moulds) or by the stereolithography technique, as is described, for example, in US4575330, to produce composite materials (for example styrenic polyesters, which may, if desired, contain glass fibres and/or other fibres and other auxiliaries) and other thick-layered compositions, for coating or sealing electronic components and integrated circuits, or
35 as coatings for optical fibres, or for producing optical lenses, e.g. contact lenses or Fresnel lenses. The compositions according to the invention are further suitable for the production of medical equipment, auxiliaries or implants. Further, the compositions according to the invention are suitable for the preparation of gels with thermotropic properties, as for example described in DE19700064 and EP678534.

40

The novel photoinitiators may additionally be employed as initiators for emulsion polymerizations, pearl polymerizations or suspension polymerizations, as polymeriza-

tion initiators for fixing ordered states of liquid-crystalline monomers and oligomers, or as initiators for fixing dyes on organic materials.

In coating materials, use is frequently made of mixtures of a prepolymer with polyunsaturated monomers, which may additionally include a monounsaturated monomer as well. It is the prepolymer here which primarily dictates the properties of the coating film, and by varying it the skilled worker is able to influence the properties of the cured film. The polyunsaturated monomer functions as a crosslinking agent which renders the film insoluble. The monounsaturated monomer functions as a reactive diluent, which is used to reduce the viscosity without the need to employ a solvent.

Unsaturated polyester resins are usually used in two-component systems together with a monounsaturated monomer, preferably with styrene. For photoresists, specific one-component systems are often used, for example polymaleimides, polychalcones or polyimides, as described in DE 2308830.

The novel photoinitiators can also be used for the polymerization of radiation-curable powder coatings. The powder coatings can be based on solid resins and monomers containing reactive double bonds, for example maleates, vinyl ethers, acrylates, acrylamides and mixtures thereof. A free-radically UV-curable powder coating can be formulated by mixing unsaturated polyester resins with solid acrylamides (for example methyl methylacrylamidoglycolate) and a novel free-radical photoinitiator, such formulations being as described, for example, in the paper "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmann. The powder coatings can also contain binders, as are described, for example, in DE 4228514 and in EP 636669. Free-radically UV-curable powder coatings can also be formulated by mixing unsaturated polyester resins with solid acrylates, methacrylates or vinyl ethers and with a novel photoinitiator (or photoinitiator mixture). The powder coatings may also comprise binders as are described, for example, in DE 4228514 and in EP 636669. The UV-curable powder coatings may additionally comprise white or coloured pigments. For example, preferably rutile titanium dioxide can be employed in concentrations of up to 50% by weight in order to give a cured powder coating of good hiding power. The procedure normally comprises electrostatic or tribostatic spraying of the powder onto the substrate, for example metal or wood, melting of the powder by heating, and, after a smooth film has formed, radiation-curing of the coating with ultraviolet and/or visible light, using for example medium-pressure mercury lamps, metal halide lamps or xenon lamps. A particular advantage of the radiation-curable powder coatings over their heat-curable counterparts is that the flow time after melting the powder particles can be delayed in order to ensure the formation of a smooth, high-gloss coating. In contrast to heat-curable systems, radiation-curable powder coatings can be formulated to melt at lower temperatures without the unwanted effect of shortening their lifetime. For this reason, they are also suitable as coatings for heat-sensitive substrates, for example wood or plastics. In addition to the novel photoinitia-

tor systems, the powder coating formulations may also include UV absorbers. Appropriate examples are listed above in sections 1.-8.

The novel photocurable compositions are suitable, for example, as coating materials for substrates of all kinds, for example wood, textiles, paper, ceramics, glass, plastics such as polyesters, polyethylene terephthalate, polyolefins or cellulose acetate, especially in the form of films, and also metals such as Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg or Co and GaAs, Si or SiO₂ to which it is intended to apply a protective layer or, by means of imagewise exposure, to generate an image.

The novel radiation-sensitive compositions further find application as negative resists, having a very high sensitivity to light and being able to be developed in an aqueous alkaline medium without swelling. They are suitable for the production of printing forms for relief printing, planographic printing, photogravure or of screen printing forms, for the production of relief copies, for example for the production of texts in braille, for the production of stamps, for use in chemical milling or as a microresist in the production of integrated circuits. The compositions further may be used as photopatternable dielectric layer or coating, encapsulating material and isolating coating in the production of computer chips, printed boards and other electric or electronic components. The possible layer supports, and the processing conditions of the coating substrates, are just as varied.

The novel composition also relates to a photosensitive thermosetting resin composition and a method of forming a solder resist pattern by the use thereof, and more particularly relates to a novel photosensitive thermosetting resin composition useful as materials for the production of printed circuit boards, the precision fabrication of metallic articles, the etching of glass and stone articles, the relief of plastic articles, and the preparation of printing plates and particularly useful as a solder resist for printed circuit boards and to a method of forming a solder resist pattern by the steps of exposing a layer of the resin composition selectively to an actinic ray through a photomask having a pattern and developing the unexposed part of the layer.

The solder resist is a substance which is used during the soldering of a given part to a printed circuit board for the purpose of preventing molten solder from adhering to irrelevant portions and protecting circuits. It is, therefore, required to possess such properties as high adhesion, insulation resistance, resistance to soldering temperature, resistance to solvents, resistance to alkalis, resistance to acids, and resistance to plating.

Because the photocurable compositions according to the invention have a good thermal stability and are sufficiently resistant to inhibition by oxygen, they are particularly suitable for the production of color filters or color mosaic systems, such as described, for example, in EP 320 264. Color filters usually are employed in the manufacturing of

flat panel displays such as LCD's, PDP(plasma panel display), EL (electroluminescence) display, and projection systems, image sensors, CCD (charge coupled device), and CMOS (complementary metal oxide semiconductor) sensors for scanner, digital camera and video camera.

5

The color filters usually are prepared by forming red, green and blue pixels and a black matrix on a glass substrate. In these processes photocurable compositions according to the invention can be employed. A particularly preferred method of use comprises adding of the coloring matters, dyes and pigments of red, green and blue colors to the light-sensitive resin composition of the present invention, coating of the substrate with the composition, drying of the coating with a short heat treatment, patternwise exposure of the coating to actinic radiation and subsequent development of the pattern in an aqueous alkaline developer solution and optionally a heat treatment. Thus, by subsequently applying a red, green and blue pigmented coating, in any desired order, on top of each other with this process a color filter layer with red, green and blue color pixels can be produced.

The development is carried out by washing out the areas which were not polymerized with a suitable alkali developing solution. This process is repeated to form the image having plural colors.

In the light-sensitive resin composition of the present invention, with a process in which at least one or more picture elements are formed on a transparent substrate and then an exposure is given from a side of the transparent substrate, on which the above picture elements are not formed, the above picture elements can be utilized as a light-shielding mask. In this case, for example, in the case where an overall exposure is given, a position adjustment of a mask gets unnecessary and a concern on a position slippage thereof is removed. And, it is possible to cure all of the part on which the above picture elements are not formed. Further, in this case, it is possible as well to develop and remove a part of the portion on which the above picture elements are not formed by using partially a light-shielding mask.

Since in either case, no gap is formed between the picture elements which are formed formerly and those which are formed later, the composition of the present invention is suitable for, for example, a forming material for a color filter. To be concrete, the coloring matters, dyes and pigments of red, green and blue colors are added to the light-sensitive resin composition of the present invention, and the processes for forming an image are repeated to form the picture elements of red, green and blue colors. Then, the light-sensitive resin composition to which, for example, the black coloring materials, dyes and pigments are added is provided on an overall face. An overall exposure (or a partial exposure via a light-shielding mask) can be provided thereon to form the picture

elements of a black color all over the spaces (or all but a partial region of the light-shielding mask) between the picture elements of red, green and blue colors.

5 In addition to a process in which the light-sensitive resin composition is coated on a substrate and dried, the light-sensitive resin composition of the present invention can be used as well for a layer transfer material. That is, the light-sensitive resin composition is layer-wise provided directly on a temporary support, preferably on a polyethylene terephthalate film, or on a polyethylene terephthalate film on which an oxygen-shielding layer and a peeling layer or the peeling layer and the oxygen-shielding layer
10 are provided. Usually, a removable cover sheet made of a synthetic resin is laminated thereon for a protection in handling. Further, there can be applied as well a layer structure in which an alkali soluble thermoplastic resin layer and an intermediate layer are provided on a temporary support and further a light-sensitive resin composition layer is provided thereon (JP 5-173320-A).

15 The above cover sheet is removed in use and the light-sensitive resin composition layer is laminated on a permanent support. Subsequently, peeling is carried out between those layer and a temporary support when an oxygen-shielding layer and a peeling layer are provided, between the peeling layer and the oxygen-shielding layer when the peeling layer and the oxygen-shielding layer are provided, and between the temporary
20 support and the light-sensitive resin composition layer when either the peeling layer or the oxygen-shielding layer is not provided, and the temporary support is removed.

A metal support, glass, ceramics, and a synthetic resin film can be used as a support
25 for a color filter. Glass and a synthetic resin film which is transparent and have an excellent dimension stability is particularly preferred.

The thickness of the light-sensitive resin composition layer is usually 0.1 to 50 micrometers, in particular 0.5 to 5 micrometers.

30 A diluted aqueous solution of an alkaline substance can be used as a developing solution for the light-sensitive resin composition of the present invention if the composition contains alkali soluble resin or alkali soluble monomers or oligomers, and further a developer solution prepared by adding a small amount of a water-miscible organic solvent thereto is included as well.

35 Examples of suitable alkaline materials include alkali metal hydroxides (for example, sodium hydroxide and potassium hydroxide), alkali metal carbonates (for example, sodium carbonate and potassium carbonate), alkali metal bicarbonates (for example, sodium bicarbonate and potassium bicarbonate), alkali metal silicates (for example, sodium silicate and potassium silicate), alkali metal metasilicates (for example, sodium metasilicate and potassium metasilicate), triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, morpholine, tetraalkylammonium hydroxides (for example, tetrame-

40

thylammonium hydroxide), or trisodium phosphate. The concentration of the alkaline substance is 0.01 to 30 weight %, and pH is preferably 8 to 14.

Suitable organic solvents which are miscible with water include methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethyleneglycol dimethyl ether, propyleneglycol monomethyl ether acetate, ethyl-3-ethoxypropionate, methyl-3-methoxypropionate, n-butyl acetate, benzyl alcohol, acetone, methyl ethyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, 2-heptanone, 2-pentanone, epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoramide, ethyl lactate, methyl lactate, epsilon-caprolactam, and N-methylpyrrolidinone. The concentration of the organic solvent which is miscible with water is 0.1 to 30 weight %.

Further, a surface active agent can be added. The concentration of the surface active agent is preferably 0.001 to 10 weight %. Such additives are known in the art.

The light sensitive resin composition of the present invention can also be developed with organic solvents, including blends of two or more solvents, not containing alkaline compounds. Suitable solvents include methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethyleneglycol dimethyl ether, propyleneglycol monomethyl ether acetate, ethyl-3-ethoxypropionate, methyl-3-methoxypropionate, n-butyl acetate, benzyl alcohol, acetone, methyl ethyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, 2-heptanone, 2-pentanone, epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoramide, ethyl lactate, methyl lactate, epsilon-caprolactam, and N-methylpyrrolidinone. Optionally, water can be added to these solvents up to a level at which still a clear solution is obtained and at which sufficient solubility of the unexposed areas of the light sensitive composition is maintained.

The developer solution can be used in all forms known to the person skilled in the art, for example in form of a bath solution, puddle, or a spraying solution. In order to remove the non-cured portion of the light-sensitive resin composition layer, there can be combined the methods such as rubbing with a rotary brush and rubbing with a wet sponge. Usually, the temperature of the developing solution is preferably at and around room temperature to 40°C. The developing time is changeable according to the specific kind of the light-sensitive resin composition, the alkalinity and temperature of the developing solution, and the kind and concentration of the organic solvent in the case where it is added. Usually, it is 10 seconds to 2 minutes. It is possible to put a rinsing step after the development processing.

A final heat treatment is preferably carried out after the development processing. Accordingly, a support having a layer which is photopolymerized by exposing (hereinafter referred to as a photocured layer) is heated in an electric furnace and a drier, or the photocured layer is irradiated with an infrared lamp or heated on a hot plate. The heating temperature and time depend on the composition used and the thickness of the formed layer. In general, heating is preferably applied at about 120°C to about 250°C, for about 5 to about 60 minutes.

The pigment which can be comprised in the composition according to the present invention, including a pigmented color filter resist composition, is preferably a processed pigment, for example a powdery or pasty product prepared by finely dispersing a pigment into at least one resin selected from the group consisting of acrylic resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, maleic acid resin and ethyl cellulose resin.

The red pigment comprises, for example, an anthraquinone type pigment alone, a diketopyrrolopyrrole type pigment alone, a mixture of them or a mixture consisting of at least one of them and a disazo type yellow pigment or an isoindoline type yellow pigment, in particular C. I. Pigment Red 177 alone, C. I. Pigment Red 254 alone, a mixture of C. I. Pigment Red 177 and C. I. Pigment Red 254 or a mixture consisting of at least one member of C. I. Pigment Red 177 and C. I. Pigment Red 254, and C. I. Pigment Yellow 83 or C. I. Pigment Yellow 139 ("C.I." refers to the Color Index, known to the person skilled in the art and publicly available).

Further suitable examples for the pigment are C.I. Pigment Red 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 222, 242, 244, 255, 264, 272 and C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 and C.I. Pigment Orange 43.

Examples of the dyes for red color are C. I. Solvent Red 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230, C. I. Direct Red 20, 37, 39, 44, and C. I. Acid Red 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198, C. I. Basic Red 12, 13, C. I. Disperse Red 5, 7, 13, 17 and 58. The Red dyes can be used in combination with yellow and/or orange dyes.

The green pigment comprises for instance a halogenated phthalocyanine type pigment alone or its mixture with a disazo type yellow pigment, an quinophthalone type yellow pigment or a metal complex, in particular C. I. Pigment Green 7 alone, C. I. Pigment Green 36 alone, or a mixture consisting of at least one member of C. I. Pigment Green 7, C. I. Pigment Green 36 and C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Yellow 138 or C. I. Pigment Yellow 150. Other suitable green pigments are C.I. Pigment Green 15, 25 and 37.

Examples for suitable green dyes are C. I. Acid Green 3, 9, 16, C. I. Basic Green 1 and 4.

Examples for suitable blue pigments are phthalocyanine type pigments, used either alone or in combination with an dioxazine type violet pigment, for instance, C. I. Pigment Blue 15:6 alone, a combination of C. I. Pigment Blue 15:6 and C. I. Pigment Vio-

let 23. Further examples for blue pigments are such of C. I. Pigment Blue 15:3, 15:4, 16, 22, 28 and 60. Other suitable pigments are C. I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 and C. I. Orange 73.

5 Examples for suitable blue dyes are C. I. Solvent Blue 25, 49, 68, 78, 94, C. I. Direct Blue 25, 86, 90, 108, C. I. Acid Blue 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158, 161, C. I. Basic Blue 1, 3, 9, 25, and C. I. Disperse Blue 198.

10 The pigment of the photopolymeric composition for black matrix preferably comprises at least one member selected from the group consisting of carbon black, titanium black and iron oxide. However, a mixture of other pigments which, in total, give the black appearance, can also be used. For example, also C. I. Pigment Black 1, 7 and 31 can be used alone or in combination.

15 Other examples of the dyes used for color filter are C. I. Solvent Yellow 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C. I. Disperse Yellow 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201, C. I. Direct Yellow 1, 11, 12, 28, C. I. Acid Yellow 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C. I. Basic Yellow 1, C. I. Solvent Violet 13, 33, 45, 46, C. I. Disperse Violet 22, 24, 26, 28, C. I. Acid Violet 49, C. I. Basic Violet 2, 7, 10, C. I. Solvent Orange 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99, C. I. Acid Orange 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74, C. I. Direct Orange 1, C. I. Disperse Orange 5, C. I. Direct Brown 6, 58, 95, 101, 173, C. I. Acid Brown 14, C. I. Solvent Black 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 and 46.

20 In some special cases of manufacturing color filters, complementary colors, yellow, magenta, cyan and optionally green, are used instead of red, green and blue. As yellow for this type of color filters, the abovementioned yellow pigments and dyes can be employed. Examples of the colorants suitable for magenta color are C. I. Pigment Red 122, 144, 146, 169, 177, C. I. Pigment Violet 19 and 23. Examples of cyan color are aluminum phthalocyanine pigments, titanium phthalocyanine pigments, cobalt phthalocyanine pigments, and tin phthalocyanine pigments.

30 For any color, combinations of more than two pigments can also be used. Especially suitable in color filter applications are powdery processed pigments prepared by finely dispersing the above mentioned pigments into a resin.

35 The concentration of the pigment in the total solid component (pigments of various colors and resin) is for example in the range of 5% to 80% by weight, in particular in the range of 20% to 45% by weight.

40 The pigments in the color filter resist composition have preferably a mean particle diameter smaller than the wavelength of visible light (400 nm to 700 nm). Particularly preferred is a mean pigment diameter of < 100 nm.

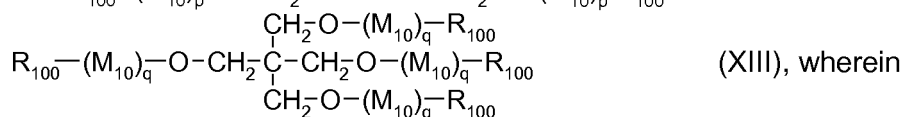
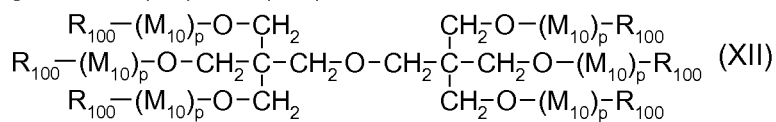
If necessary, the pigments may be stabilized in the photosensitive composition by pre-treatment of the pigments with a dispersant to improve the dispersion stability of the pigment in the liquid formulation. Suitable additives are described above.

- 5 Preferably, the color filter resist composition according to the present invention contains additionally at least one addition polymerizable monomeric compound as component (a).

The ethylenically unsaturated compounds (a), also for the color filter resist applications are as described above

- 10 Suitable examples of esters as component (a) based on polyols are trimethylolpropane tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(acryloyloxypropyl)ether, trimethylolethane tri(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate, triethylene glycol di(meth)acrylate, tetraethylene glycol di(meth)acrylate, tetramethylene glycol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, pentaerythritol
- 15 di(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate monooxalate, dipentaerythritol di(meth)acrylate, dipentaerythritol tri(meth)acrylate, dipentaerythritol tetra(meth)acrylate, dipentaerythritol penta(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, dipentaerythritol penta(meth)-acrylate mono(2-hydroxyethyl) ether, tripentaerythritol octa(meth)acrylate, 1,3-butane-
- 20 diol di(meth)acrylate, 1,4-butanediol diitaconate, hexanediol di(meth)acrylate, 1,4-cyclohexanediol di(meth)acrylate, sorbitol tri(meth)acrylate, sorbitol tetra(meth)acrylate, sorbitol penta(meth)acrylate, sorbitol hexa(meth)acrylate, oligoester (meth)acrylates, glycerol di(meth)acrylate and tri(meth)acrylate, di(meth)acrylates of polyethylene glycol with a molecular weight of from 200 to 1500, pentaerythritol diitaconate, dipentaerythri-
- 25 tol trisitaconate, dipentaerythritol pentaitaconate, dipentaerythritol hexaitaconate, ethylene glycol diitaconate, propylene glycol diitaconate, 1,3-butanediol diitaconate, 1,4-butanediol diitaconate, tetramethylene glycol diitaconate, sorbitol tetraitaconate, ethylene glycol dicrotonate, tetramethylene glycol dicrotonate, pentaerythritol dicrotonate, ethylene glycol dimaleate, diethylene glycol dimaleate, triethylene glycol dimaleate,
- 30 pentaerythritol dimaleate, sorbitol tetramaleate, or mixtures thereof.

Other examples are pentaerythritol and dipentaerythritol derivatives shown in the following formula (XII) and (XIII):

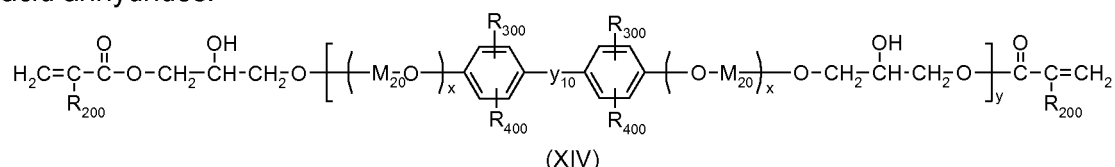


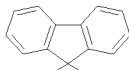
- 35 M_{10} is $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ or $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]-$,
 R_{100} is $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ or $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,
 p is 0 to 6 (total of p : 3 – 24), and q is 0 to 6 (total of q : 2 – 16).

- Examples of polyepoxides are those based on the abovementioned polyols and epichlorohydrin. Typical examples are bis(4-glycidyloxyphenyl)methane, 2,2-bis(4-glycidyloxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-glycidyloxyphenyl)hexafluoropropane, 9,9-bis(4-glycidyloxyphenyl)fluorene, bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]methane, 2,2-bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]hexafluoropropane, 9,9-bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]fluorene, bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]methane, 2,2-bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]hexafluoropropane, 9,9-bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]fluorene, and glycidyl ethers of phenol and cresol novolacs.
- Typical examples of component (a) based on polyepoxides are 2,2-bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxyethoxy)phenyl]propane, 9,9-bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxyethoxy)phenyl]fluorene, and reaction products of epoxy resins based on novolacs with (meth)acrylic acid.
- Polyethers obtained from the reaction of the abovementioned polyols or polyepoxides with the unsaturated compounds with a hydroxy group such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, vinyl alcohol can also be used as component (a).
- Other examples for suitable components (a) are unsaturated urethanes derived from a polyisocyanate and an unsaturated compound having a hydroxy group or from a polyisocyanate, a polyol and an unsaturated compound having a hydroxy group.
- Other examples are polyesters, polyamides, or polyurethanes having ethylenically unsaturated groups in the chain. Suitable unsaturated polyesters and polyamides are also derived, for example, from maleic acid and diols or diamines. Some of the maleic acid can be replaced by other dicarboxylic acids. The polyesters and polyamides may also be derived from dicarboxylic acids and ethylenically unsaturated diols or diamines, especially from those with relatively long chains of, for example 6 to 20 C atoms. Examples of polyurethanes are those composed of saturated or unsaturated diisocyanates and of unsaturated or, respectively, saturated diols.
- Other suitable polymers with acrylate or methacrylate groups in the side chains are, for example, solvent soluble or alkaline soluble polyimide precursors, for example poly(amic acid ester) compounds, having the photopolymerizable side groups either attached to the backbone or to the ester groups in the molecule, i.e. according to EP 624826. Such oligomers or polymers can be formulated optionally with reactive diluents, like polyfunctional (meth)acrylates in order to prepare highly sensitive polyimide precursor resists.
- Further examples of the component (a) are also polymers or oligomers having at least one carboxyl function and at least two ethylenically unsaturated groups within the molecular structure, such as a resin obtained by the reaction of a saturated or unsaturated polybasic acid anhydride with a product of the reaction of phenol or cresol novolac epoxy resin and an unsaturated monocarboxylic acid, for example, commercial products such as EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD. Examples of the polybasic acid anhydride are maleic anhydride, succinic anhydride,

itaconic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methyltetrahydrophthalic anhydride, glutaric anhydride, glutaconic anhydride, citraconic anhydride, diglycolic anhydride, iminodiacetic anhydride, 1,1-cyclopentanediacetic anhydride, 3,3-dimethylglutaric anhydride, 3-ethyl-3-methylglutaric anhydride, 2-phenylglutaric anhydride, homophthalic anhydride, trimellitic anhydride, chlorendic anhydride, pyromellitic dianhydride, benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride, biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, and biphenylether tetracarboxylic acid dianhydride.

Other examples are the products from the polycondensation reaction and/or addition reaction of the compound of formula (XIV) with one or more abovementioned polybasic acid anhydrides.



wherein Y_{10} is , , , , , , , or  ;

R_{200} is hydrogen or methyl,

R_{300} and R_{400} independently of each other are hydrogen, methyl, Cl, or Br, M_{20} is substituted or unsubstituted alkylene having 1 to 10 carbon atoms, x is 0 to 5, and y is 1 to 10. Examples of such compounds as component (a) are described in JP2002-206014A, JP2004-69754A, JP2004-302245A, JP2005-77451A, JP2005-316449A, JP2005-338328A and JP3754065B2.

Polymers or oligomers as abovementioned have for example a molecular weight of about 1'000 to 1'000'000, preferably 2'000 to 200'000 and an acid value of about 10 to 200 mg KOH/g, preferably 20 to 180 mg KOH/g.

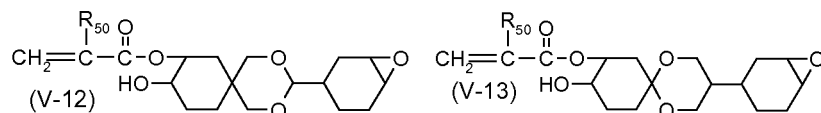
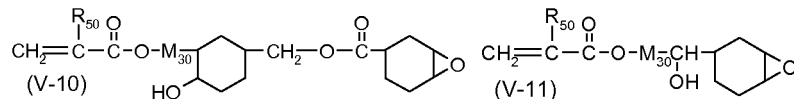
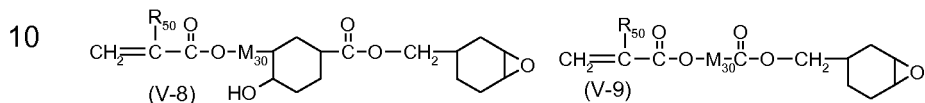
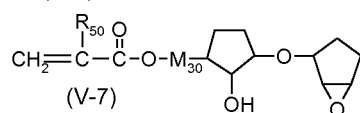
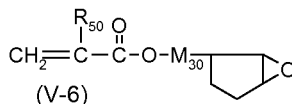
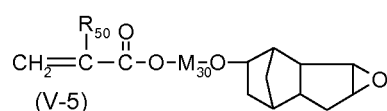
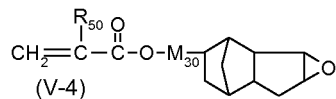
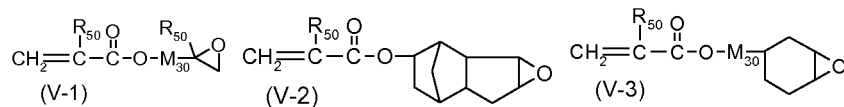
A preferred photopolymerizable composition comprises as component (a) a compound having at least two ethylenically unsaturated bonds and at least one carboxylic acid group in the molecule, in particular a reaction product obtained by adding an epoxy group containing unsaturated compound to a part of the carboxyl groups of a carboxylic acid group containing polymer or a reaction product of the compound shown below with one or more polybasic acid anhydrides. Further preferred components (a) comprise a compound obtained from the reaction of a compound of the formula XIV with one or more polybasic acid anhydrides.

Further examples are reaction products obtained by adding an epoxy group containing unsaturated compound to a part of the carboxyl groups of a carboxylic acid group containing polymer. As the carboxylic acid containing polymer, the abovementioned binder polymers which are resulting from the reaction of an unsaturated carboxylic acid compound with one or more polymerizable compounds, for example, copolymers of (meth)acrylic acid, benzyl (meth)acrylate, styrene and 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, copolymers of (meth)acrylic acid, styrene and α -methystyrene, copolymers of (meth)acrylic acid, N-phenylmaleimide, styrene and benzyl (meth)acrylate, copolymers

of (meth)acrylic acid and styrene, copolymers of (meth)acrylic acid and benzyl (meth)acrylate, copolymers of tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, styrene and (meth)acrylic acid, and the like.

Examples of the unsaturated compounds having an epoxy group are given below in the

5 formula (V-1) – (V-15);



15 wherein R₅₀ is hydrogen or methyl group, M₃₀ is substituted or unsubstituted alkylene having 1 to 10 carbon atoms.

Among these compounds, compounds having alicyclic epoxy groups are particularly preferred, because these compounds have a high reactivity with carboxyl group-containing resins, accordingly the reaction time can be shortened. These compounds further do not cause gelation in the process of reaction and make it possible to carry out the reaction stably. On the other hand, glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate are advantageous from the viewpoint of sensitivity and heat resistance because they have a low molecular weight and can give a high conversion of esterification.

Concrete examples of the abovementioned compounds are, for example a reaction product of a copolymer of styrene, α-methyl styrene and acrylic acid or a copolymer of methyl methacrylate and acrylic acid with 3,4-epoxycyclohexylmethyl (meth)acrylate.

Unsaturated compounds having a hydroxy group such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and glycerol mono(meth)acrylate can be used instead of the above mentioned

epoxy group containing unsaturated compounds as the reactant for carboxylic acid group containing polymers.

Other examples are half esters of anhydride containing polymers, for example reaction products of a copolymer of maleic anhydride and one or more other polymerizable compounds with (meth)acrylates having an alcoholic hydroxy group such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate or having an epoxy group for example such as the compounds described in the formula (V-1) – (V-15).

Reaction products of polymers having alcoholic hydroxy groups such as copolymers of 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, benzy methacrylate and styrene, with (meth)acrylic acid or (meth)acryl chloride can also be used as component (a).

Other examples are reaction products of a polyester with terminal unsaturated groups, which is obtained from the reaction of a dibasic acid anhydride and a compound having at least two epoxy groups followed by further reaction with an unsaturated compound, with a polybasic acid anhydride.

Further examples are resins obtained by the reaction of a saturated or unsaturated polybasic acid anhydride with a reaction product obtained by adding epoxy group containing (meth)acrylic compound to all of the carboxyl groups of a carboxylic acid containing polymer as mentioned above.

The photopolymerizable compounds can be used alone or in any desired mixtures.

In a color filter resist composition the whole amount of the monomers contained in the photopolymerizable composition is preferably 5 to 80 % by weight, in particular 10 to 70 % by weight based on the whole solid contents of the composition, i.e. the amount of all components without the solvent(s).

As the binder used in the color filter resist composition, which is soluble in an alkaline aqueous solution and insoluble in water, for example, a homopolymer of a polymerizable compound having one or more acid groups and one or more polymerizable unsaturated bonds in the molecule, or a copolymer of two or more kinds thereof, and a copolymer of one or more polymerizable compounds having one or more unsaturated bonds copolymerizable with these compounds and containing no acid group, can be used. Such compounds can be obtained by copolymerizing one or more kinds of a low molecular compound having one or more acid groups and one or more polymerizable unsaturated bonds in the molecule with one or more polymerizable compounds having one or more unsaturated bonds copolymerizable with these compounds and containing no acid group. Examples of acids groups are, a -COOH group, a -SO₃H group, a -SO₂NHCO- group, a phenolic hydroxy group, a -SO₂NH- group, and a -CO-NH-CO- group. Among those, a high molecular compound having a -COOH group is particularly preferred.

Preferably, the organic polymer binder in the color filter resist composition comprises an alkali soluble copolymer comprising, as addition polymerizable monomer units, at least an unsaturated organic acid compound such as acrylic acid, methacrylic acid and the like. It is preferred to use as a further co-monomer for the polymer binder an un-

5 saturated organic acid ester compound such as methyl acrylate, ethyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, styrene and the like to balance properties such as alkaline solubility, adhesion rigidity, chemical resistance etc..

The organic polymer binder can either be a random co-polymer or a block-co-polymer, for example, such as described in US 5368976.

10

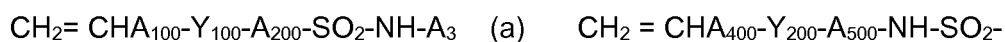
Examples of the polymerizable compounds having one or more -COOH groups and one or more polymerizable unsaturated bonds in a molecule are (meth)acrylic acid, 2-carboxyethyl (meth)acrylic acid, 2-carboxypropyl (meth)acrylic acid, crotonic acid, cinnamic acid, mono[2-(meth)acryloyloxyethyl] succinate, mono[2-(meth)acryloyloxyethyl] adipate, mono[2-(meth)acryloyloxyethyl] phthalate, mono[2-(meth)acryloyloxyethyl] hexahydrophthalate, mono[2-(meth)acryloyloxyethyl] maleate, mono[2-(meth)acryloyloxypropyl] succinate, mono[2-(meth)acryloyloxypropyl] adipate, mono[2-(meth)acryloyloxypropyl] phthalate, mono[2-(meth)acryloyloxypropyl] hexahydrophthalate, mono[2-(meth)acryloyloxypropyl] maleate, mono[2-(meth)acryloyloxybutyl] succinate, mono[2-(meth)acryloyloxybutyl] adipate, mono[2-(meth)acryloyloxybutyl] phthalate, mono[2-(meth)acryloyloxybutyl] hexahydrophthalate, mono[2-(meth)acryloyloxybutyl] maleate, 3-(alkylcarbamoyl)acrylic acid, α -chloroacrylic acid, maleic acid, monoesterified maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, mesaconic acid, maleic anhydride, and ω -carboxypolycaprolactone mono(meth)acrylate.

25 Vinylbenzenesulfonic acid and 2-(meth)acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid are examples of the polymerizable compounds having one or more -SO₃H groups and one or more polymerizable unsaturated bonds.

N-methylsulfonyl (meth)acrylamide, N-ethylsulfonyl (meth)acrylamide, N-phenylsulfonyl (meth)acrylamide, and N-(p-methylphenylsulfonyl) (meth)acrylamide are examples of the polymerizable compounds having one or more -SO₂NHCO- groups and one or more polymerizable unsaturated bonds.

35 Examples of polymerizable compounds having one or more phenolic hydroxy groups and one or more polymerizable unsaturated bonds in a molecule include hydroxyphenyl (meth)acrylamide, dihydroxyphenyl (meth)acrylamide, hydroxyphenyl-carbonyloxyethyl (meth)acrylate, hydroxyphenyloxyethyl (meth)acrylate, hydroxyphenylthioethyl (meth)acrylate, dihydroxyphenylcarbonyloxyethyl (meth)acrylate, dihydroxyphenyloxyethyl (meth)acrylate, and dihydroxy-phenylthioethyl (meth)acrylate.

40 Examples of the polymerizable compounds having one or more -SO₂NH- groups and one or more polymerizable unsaturated bonds in the molecule include compounds represented by formula (a) or (b):



A₆₀₀ (b)

wherein Y₁₀₀ and Y₂₀₀ each represents -COO-, -CONA₇₀₀-, or a single bond; A₁₀₀ and A₄₀₀ each represents H or CH₃; A₂₀₀ and A₅₀₀ each represents C₁-C₁₂alkylene optionally having a substituent, cycloalkylene, arylene, or aralkylene, or C₂-C₁₂alkylene into which an ether group and a thioether group are inserted, cycloalkylene, arylene, or aralkylene; A₃₀₀ and A₆₀₀ each represents H, C₁-C₁₂alkyl optionally having a substituent, a cycloalkyl group, an aryl group, or an aralkyl group; and A₇₀₀ represents H, C₁-C₁₂alkyl optionally having a substituent, a cycloalkyl group, an aryl group, or an aralkyl group.

The polymerizable compounds having one or more -CO-NH-CO- group and one or more polymerizable unsaturated bond include maleimide and N-acryloyl-acrylamide. These polymerizable compounds become the high molecular compounds comprising a -CO-NH-CO- group, in which a ring is formed together with a primary chain by polymerization. Further, a methacrylic acid derivative and an acrylic acid derivative each having a -CO-NH-CO- group can be used as well. Such methacrylic acid derivatives and the acrylic acid derivatives include, for example, a methacrylamide derivative such as N-acetylmethacrylamide, N-propionylmethacrylamide, N-butanoylmethacrylamide, N-pentanoylmethacrylamide, N-decanoylmethacrylamide, N-dodecanoylmethacrylamide, N-benzoylmethacrylamide, N-(p-methylbenzoyl)methacrylamide, N-(p-chlorobenzoyl)methacrylamide, N-(naphthyl-carbonyl)methacrylamide, N-(phenylacetyl)-methacrylamide, and 4-methacryloylaminophthalimide, and an acrylamide derivative having the same substituent as these. These polymerizable compounds polymerize to be compounds having a -CO-NH-CO- group in a side chain.

Examples of polymerizable compounds having one or more polymerizable unsaturated bond and containing no acid group include a compound having a polymerizable unsaturated bond, selected from esters of (meth)acrylic acid, such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, hydroxybutyl (meth)acrylate, glycerol mono(meth)acrylate, dihydroxypropyl (meth)acrylate, allyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, phenyl (meth)acrylate, methoxyphenyl (meth)acrylate, methoxyethyl (meth)acrylate, phenoxyethyl (meth)acrylate, methoxydiethyleneglycol (meth)acrylate, methoxytriethyleneglycol (meth)acrylate, methoxypropyl (meth)acrylate, methoxydipropyleneglycol (meth)acrylate, isobornyl meth(acrylate), dicyclopentadienyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate, tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-yl (meth)acrylate, aminoethyl (meth)acrylate, N, N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, aminopropyl (meth)acrylate, N, N-dimethylaminopropyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, 2-methylglycidyl (meth)acrylate, 3,4-epoxybutyl (meth)acrylate, 6,7-epoxyheptyl (meth)acrylate; vinyl aromatic compounds, such as styrene, α-methylstyrene,

vinyltoluene, p-chlorostyrene, polychlorostyrene, fluorostyrene, bromostyrene, ethoxymethyl styrene, methoxystyrene, 4-methoxy-3-methystyrene, dimethoxystyrene, vinylbenzyl methyl ether, vinylbenzyl glycidyl ether, indene, 1-methylindene; vinyl or allyl esters, such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butylate, vinyl pivalate, vinyl benzoate, vinyl trimethylacetate, vinyl diethylacetate, vinyl barate, vinyl caproate, vinyl chloroacetate, vinyl dichloroacetate, vinyl methoxyacetate, vinyl butoxyacetate, vinyl phenylacetate, vinyl acetate, vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl phenylbutylate, vinyl cyclohexylcarboxylate, vinyl salicylate, vinyl chlorobenzoate, vinyl tetrachlorobenzoate, vinyl naphthoate, allyl acetate, allyl propionate, allyl butylate, allyl pivalate, allyl benzoate, allyl caproate, allyl stearate, allyl acetoacetate, allyl lactate; vinyl or allyl ethers, such as vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl hexyl ether, vinyl octyl ether, vinyl ethylhexyl ether, vinyl methoxyethyl ether, vinyl ethoxyethyl ether, vinyl chloroethyl ether, vinyl hydroxyethyl ether, vinyl ethylbutyl ether, vinyl hydroxyethoxyethyl ether, vinyl dimethylaminoethyl ether, vinyl diethylaminoethyl ether, vinyl butylaminoethyl ether, vinyl benzyl ether, vinyl tetrahydrofurfuryl ether, vinyl phenyl ether, vinyl tolyl ether, vinyl chlorophenyl ether, vinyl chloroethyl ether, vinyl dichlorophenyl ether, vinyl naphthyl ether, vinyl anthryl ether, allyl glycidyl ether; amide type unsaturated compounds, such as (meth)acrylamide, N, N-dimethyl (meth)acrylamide, N, N-diethyl (meth)acrylamide, N, N-dibutyl (meth)acrylamide, N, N-diethylhexyl (meth)acrylamide, N, N-dicyclohexyl (meth)acrylamide, N, N-diphenyl (meth)acrylamide, N-methyl-N-phenyl (meth)acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methyl (meth)acrylamide, N-methyl (meth)acrylamide, N-ethyl (meth)acrylamide, N-propyl (meth)acrylamide, N-butyl (meth)acrylamide, N-hydroxyethyl (meth)acrylamide, N-heptyl (meth)acrylamide, N-octyl (meth)acrylamide, N-ethylhexyl (meth)acrylamide, N-hydroxyethyl (meth)acrylamide-cyclohexyl, N-benzyl (meth)acrylamide, N-phenyl (meth)acrylamide, N-tolyl (meth)acrylamide, N-hydroxyphenyl (meth)acrylamide, N-naphthyl (meth)acrylamide, N-phenylsulfonyl (meth)acrylamide, N-methylphenylsulfonyl (meth)acrylamide and N-(meth)acryloylmorpholine, diacetone acrylamide, N-methylol acrylamide, N-butoxyacrylamide; polyolefin type compounds, such as butadiene, isoprene, chloroprene and the like; (meth)acrylonitrile, methyl isopropenyl ketone, maleimide, N-phenylmaleimide, N-methylphenylmaleimide, N-methoxyphenylmaleimide, N-cyclohexylmaleimide, N-alkylmaleimide, maleic anhydride, polystyrene macromonomer, polymethyl (meth)acrylate macromonomer, polybutyl (meth)acrylate macromonomer; crotonates, such as butyl crotonate, hexyl crotonate, glycerine monocrotonate; and itaconates, such as dimethyl itaconate, diethyl itaconate, dibutyl itaconate; and maleates or fumarates, such as dimethyl maleate, dibutyl fumarate.

Preferable examples of copolymers are copolymers of methyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid, copolymers of benzyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid, copolymers of methyl (meth)acrylate/, ethyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and styrene, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, copolymers of

methyl (meth)acrylate/, butyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and styrene, copolymers of methyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and hydroxyphenyl (meth)acrylate, copolymers of methyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and polymethyl (meth)acrylate macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and polymethyl (meth)acrylate macromonomer, copolymers of tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, styrene and (meth)acrylic acid, copolymers of methyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and polystyrene macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and polystyrene macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and polystyrene macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate and polystyrene macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate and polymethyl (meth)acrylate macromonomer, copolymers of methyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and polystyrene macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and polystyrene macromonomer, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and polystyrene macromonomer, copolymers of N-phenylmaleimide, benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and styrene, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, N-phenylmaleimide, mono-[2-(meth)acryloyloxyethyl] succinate and styrene, copolymers of allyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, N-phenylmaleimide, mono-[2-(meth)acryloyloxyethyl] succinate and styrene, copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, N-phenylmaleimide, glycerol mono(meth)acrylate and styrene, copolymers of benzyl (meth)acrylate, ω -carboxypolycaprolactone mono(meth)acrylate, (meth)acrylic acid, N-phenylmaleimide, glycerol mono(meth)acrylate and styrene, and copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid, N-cyclohexylmaleimide and styrene.

There can be used as well hydroxystyrene homo- or co-polymers or a novolak type phenol resin, for example, poly(hydroxystyrene) and poly(hydroxystyrene-co-vinylcyclohexanol), a novolak resin, a cresol novolak resin, and a halogenated phenol novolak resin. More specifically, it includes, for example, the methacrylic acid copolymers, the acrylic acid copolymers, the itaconic acid copolymers, the crotonic acid copolymers, the maleic anhydride co-polymers, for example, with styrene as a comonomer, and maleic acid copolymers, and partially esterified maleic acid copolymers each described in, for example, JP 59-44615-B4 (the term "JP-B4" as used herein refers to an examined Japanese patent publication), JP 54-34327-B4, JP 58-12577-B4, and JP 54-25957-B4, JP 59-53836-A, JP 59-71048-A, JP 60-159743-A, JP 60-258539-A, JP 1-152449-A, JP 2-199403-A, and JP 2-199404-A, and which copolymers can be further reacted with an amine, as e.g. disclosed in US5650263; further, a cellulose derivative having a carboxyl group on a side chain can be used, and particularly preferred are copolymers of benzyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid and copolymers of benzyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid and other monomers, for example as described in US 4139391, JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A and JP 60-258539-A.

With respect to those having carboxylic acid groups among the above organic binder polymers, it is possible to react some or all of the carboxylic acid groups with glycidyl(meth)acrylate or an epoxy(meth)acrylate to obtain photopolymerizable organic binder polymers for the purpose of improving the photosensitivity, coating film strength, the coating solvent and chemical resistance and the adhesion to the substrate. Examples are disclosed in, JP 50-34443-B4 and JP 50-34444-B4, US5153095, by T. Kudo et al. in J. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), p. 3594-3603, US5677385, and US5650233.

The weight-average molecular weight of the binders is preferably 500 to 1'000'000, e.g. 3'000 to 1'000'000, more preferably 5'000 to 400'000.

These compounds may be used singly or as a mixture of two or more kinds. The content of the binder in the light-sensitive resin composition is preferably 10 to 95 weight %, more preferably 15 to 90 weight % based on the whole solid matters.

Further, in the color filter the total solid component of each color may contain an ionic impurity-scavenger, e.g. an organic compound having an epoxy group. The concentration of the ionic impurity scavenger in the total solid component generally is in the range from 0.1% by weight to 10% by weight.

Examples of color filters, especially with respect to the above described combinations of pigments and ionic impurity scavenger are given in EP 320264. It is understood, that the photoinitiators according to the present invention, i.e. the compounds of the formula I, II, III, IV or V in the color filter formulations described in EP 320264 can replace the triazine initiator compounds.

The compositions according to this invention can comprise additionally a crosslinking agent which is activated by an acid, for example as described in JP 10-221843A, and a compound which generates acid thermally or by actinic radiation and which activates a crosslinking reaction.

The compositions according to this invention can also comprise latent pigments which are transformed into finely dispersed pigments during the heat treatment of the latent pigment containing photosensitive pattern or coating. The heat treatment can be performed after exposure or after development of the latent pigment-containing photoimageable layer. Such latent pigments are soluble pigment precursors which can be transformed into insoluble pigments by means of chemical, thermal, photolytic or radiation induced methods as described, for example, in US5879855. This transformation of such latent pigments can be enhanced by adding a compound which generates acid at actinic exposure or by adding an acidic compound to the composition. Therefore, a color filter resist can also be prepared, which comprises a latent pigment in a composition according to this invention.

Examples for color filter resists, the composition of such resists and the processing conditions are given by T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, p. S15-S18; US5368976; US5800952; US5882843; US5879855;
5 US5866298; US5863678; JP 06-230212A; EP320264; JP 09-269410A; JP 10-221843A; JP 01-090516A; JP 10-171119A, US5821016, US5847015, US5882843, US5719008, EP881541, or EP902327.

The photoinitiators of the present invention can be used in color filter resists, for example, such as those given as examples above, or can partially or fully replace the known
10 photoinitiators in such resists. It is understood by a person skilled in the art that the use of the new photoinitiators of the present invention is not limited to the specific binder resins, crosslinkers and formulations of the color filter resist examples given hereinbefore but can be used in conjunction with any radically polymerizable component in combination with a dye or color pigment or latent pigment to form a photosensitive col-
15 or filter ink or color filter resist.

Accordingly, subject of the invention also is a color filter prepared by providing red, green and blue (RGB) colour elements and, optionally a black matrix, all comprising a photosensitive resin and a pigment on a transparent substrate and providing a trans-
20 parent electrode either on the surface of the substrate or on the surface of the color filter layer, wherein said photosensitive resin comprises a polyfunctional acrylate monomer, an organic polymer binder and a photopolymerization initiator of formula I, II, III, IV or V as described above. The monomer and binder components, as well as suitable pigments are as described above. In the manufacture of color filters the transparent
25 electrode layer can either be applied on the surface of the transparent substrate or can be provided on the surface of the red, green and blue picture elements and the black matrix. The transparent substrate is for example a glass substrate which can additionally have an electrode layer on its surface.

It is preferred to apply a black matrix between the color areas of different color in order
30 to improve the contrast of a color filter.

The photosensitive compositions of the present invention, as already stated above, are also suitable for the preparation of the black matrix of color filters. Said black matrix composition for example comprises

35 a photoinitiator compound of the formula I, II, III, IV or V of the present invention,
an organic binder, in particular an organic binder, which is an epoxy acrylate resin having a carboxyl group,
a black coloring material,
a polymer dispersant, in particular a polymer dispersant containing a basic functional
40 group.

The person skilled in the art is familiar with such formulations. Examples of suitable black matrix compositions and the components (other than the photoinitiator) as de-

scribed above are given in JP Patent No. 3754065, the disclosure of which hereby is incorporated by reference.

5 Instead of forming a black matrix using a photosensitive composition and patterning the black photosensitive composition photolithographically by patternwise exposure (i.e. through a suitable mask) to form the black pattern separating the red green and blue coloured areas on the transparent substrate it is alternatively possible to use an inorganic black matrix. Such inorganic black matrix can be formed from deposited (i.e. sputtered) metal (i.e. chromium) film on the transparent substrate by a suitable imaging
10 process, for example utilizing photolithographic patterning by means of an etch resist, etching the inorganic layer in the areas not protected by the etch resist and then removing the remaining etch resist.

15 There are different methods known how and at which step in the color filter manufacturing process the black matrix can be applied. It can either be applied directly on the transparent substrate prior to formation of the red, green and blue (RGB) colour filter as already mentioned above, or it can be applied after the RGB colour filter is formed on the substrate.

20 In a different embodiment of a color filter for a liquid crystal display, according to US626796, the black matrix can also be applied on the substrate opposite to the RGB color filter element-carrying substrate, which is separated from the former by a liquid crystal layer.

25 If the transparent electrode layer is deposited after applying the RGB color filter elements and -optionally - the black matrix, an additional overcoat film as a protective layer can be applied on the color filter layer prior to deposition of the electrode layer, for example, as described in US 5650263.

30 To form an overcoat layer of a color filter, photosensitive resin or thermosetting resin compositions are employed. The photosensitive composition of the present invention can also be used to form such overcoat layers, because a cured film of the composition is excellent in flatness, hardness, chemical and thermal resistance, transparency especially in a visible region, adhesion to a substrate, and suitability for forming a transparent
35 conductive film, e.g., an ITO film, thereon. In the production of a protective layer, there has been a demand that unnecessary parts of the protective layer, for example on scribing lines for cutting the substrate and on bonding pads of solid image sensors should be removed from the substrate as described in JP57-42009A, JP1-130103A and JP1-134306A. In this regard, it is difficult to selectively form a protective layer with
40 good precision using the above-mentioned thermosetting resins. The photosensitive composition, however, allows to easily remove the unnecessary parts of the protective layer by photolithography.

- It is obvious to those skilled in the art, that the photosensitive compositions of the present invention can be used for generating red, green and blue color pixels and a black matrix, for the manufacture of a color filter, regardless of the above described differences in processing, regardless, of additional layers which can be applied and regardless of differences in the design of the color filter. The use of a composition according to the present invention to form colored elements shall not be regarded as limited by different designs and manufacturing processes of such color filters.
- 10 The photo-sensitive composition of the present invention can suitably be used for forming a color filter but will not be limited to this application. It is useful as well for a recording material, a resist material, a protective layer, a dielectric layer, in display applications and display elements, a paint, and a printing ink.
- 15 The photosensitive compositions according to the invention are also suitable for manufacturing interlayer insulating layers or dielectric layers in a liquid crystal display, and more particularly in a reflection type liquid crystal display including an active matrix type display having a thin film transistor (TFT) as a switching device, and a passive matrix type without a switching device.
- 20 In recent years, liquid crystal displays have, for example, been widely used for pocket-type TV sets and terminal devices for communication by virtue of its small thickness and light weight. A reflection type liquid crystal display without necessity of using a back light is in particular in demand because it is ultra-thin and light-weight, and it can significantly reduce power consumption. However, even if a back light is removed out of a presently available transmission type color liquid crystal display and a light reflection plate is added to a lower surface of the display, it would cause a problem in that the efficiency of utilizing lights is low, and it is not possible to have practical brightness. As a solution to this problem, there have been suggested various reflection type liquid crystal displays for enhancing an efficiency of utilizing lights. For instance, a certain reflection type liquid crystal display is designed to include a pixel electrode having reflection function.
- 30 The reflection type liquid crystal display includes an insulating substrate and an opposing substrate spaced away from the insulating substrate. A space between the substrates is filled with liquid crystals. A gate electrode is formed on the insulating substrate, and both the gate electrode and the insulating substrate are covered with a gate insulating film. A semiconductor layer is then formed on the gate insulating film above the gate electrode. A source electrode and a drain electrode are also formed on the gate insulating film in contact with the semiconductor layer. The source electrode, the drain electrode, the semiconductor layer, and the gate electrode cooperate with one another to thereby constitute a bottom gate type TFT as a switching device.
- 40 An interlayer insulating film is formed covering the source electrode, the drain electrode, the semiconductor layer, and the gate insulating film therewith. A contact hole is

formed throughout the interlayer insulating film on the drain electrode. A pixel electrode made of aluminum is formed on both the interlayer insulating film and an inner sidewall of the contact hole. The drain electrode of the TFT is eventually in contact with the pixel electrode through the interlayer insulating film. The interlayer insulating layer is generally designed to have a roughened surface by which the pixel electrode acts as a reflection plate which diffuses lights to get a wider angle for viewing (angle of visibility).

The reflection type liquid crystal display remarkably enhances an efficiency of using lights by virtue that the pixel electrode acts as a light reflection plate.

In the above-mentioned reflection type liquid crystal display, the interlayer insulating film is designed to have projections and recesses by photolithography. To form and control a fine shape of the projections and recesses in micrometer order for surface roughness and to form contact holes, photolithography methods using positive and negative photoresists are used. For these resists the compositions according to the invention are especially suitable.

The photosensitive compositions according to the invention can further be used for manufacturing spacers, which control a cell gap of the liquid crystal part in liquid crystal display panels. Since the properties of light transmitted or reflected through the liquid crystal layer in a liquid crystal display are dependent on the cell gap, the thickness accuracy and uniformity over the pixel array are critical parameters for the performance of the liquid crystal display unit. In a liquid crystal cell, the spacing between the substrates in the cell is maintained constant by sparsely distributing glass or polymer spheres about several micrometers in diameter as spacers between the substrates.

The spacers are thus held between the substrates to maintain the distance between the substrates at a constant value. The distance is determined by the diameter of the spacers. The spacers assure the minimum spacing between the substrates; i.e., they prevent a decrease in distance between the substrates. However, they cannot prevent the substrates from being separated apart from each other, i.e. the increase in distance between the substrates. Additionally, this method of using spacer beads has problems of the uniformity in the diameter of spacer beads and difficulty in the even dispersion of spacer beads on the panel, as well as nonuniform orientation and decrease in brightness and/or optical aperture depending on the location of spacers on pixel array region. Liquid crystal displays having a large image display area have recently been attracting much attention. However, the increase in the area of a liquid crystal cell generally produces the distortion of the substrates constituting the cell. The layer structure of the liquid crystal tends to be destroyed due to the deformation of the substrate. Thus, even when spacers are used for maintaining the spacing between the substrates constant, a liquid crystal display having a large image display area is unfeasible because the display experiences disturbances. Instead of the above spacer sphere dispersion method, a method of forming columns in the cell gap as spacers has been proposed. In this method, columns of a resin are formed as spacers in the region between the pixel array

region and the counter electrode to form a prescribed cell gap. Photosensitive materials having adhesive properties with photolithography are commonly used, for instance, in the manufacturing process of color filters. This method is advantageous compared with the conventional method using spacer beads in the points that location, number and height of the spacers may be controlled freely. In recent years, as the spread of the touch panel type liquid crystal displays such as mobile audio players and handheld game platforms, the mechanical stress to liquid crystal panel tends to grow. The demand for spacer that controls the cell gap to raise mechanical strength becomes strong thus the multi-spacer method is used. According to the multi-spacer method, when cell gap narrows by pressure from the outside, adding to main-spacer that controls the cell gap normally lower sub-spacer supports the cell gap against external stress. The multi-spacer can follow the contraction of liquid crystal at low temperature conditions by main-spacer and prevent to generate bubbles inside the liquid crystal.

The multi-spacer which contains main-spacer and sub-spacer is formed in the same step using, for example, a halftone mask as described in JPA-2011065133. The photosensitive compositions according to the invention are eligible for manufacturing process using halftone mask.

In a color liquid crystal display panel, such spacers are formed in the nonimaging area under black matrix of color filter elements. Therefore, the spacers formed using photosensitive compositions do not decrease brightness and optical aperture.

Photosensitive compositions for producing protective layer with spacers for color filters are disclosed in JP 2000-81701A and dry film type photoresists for spacer materials are also disclosed in JP 11-174459A and JP 11-174464A. As described in the documents, the photosensitive compositions, liquid and dry film photoresists, are comprising at least an alkaline or acid soluble binder polymer, a radically polymerizable monomer, and a radical initiator. In some cases, thermally crosslinkable components such as epoxide and carboxylic acid may additionally be included.

The steps to form spacers using a photosensitive composition are as follows: a photosensitive composition is applied to the substrate, for instance a color filter panel and after the substrate is prebaked, it is exposed to light through a mask. Then, the substrate is developed with a developer and patterned to form the desired spacers. When the composition contains some thermosetting components, usually a postbaking is carried out to thermally cure the composition.

The photocurable compositions according to the invention are suitable for producing spacers for liquid crystal displays (as described above) because of their high sensitivity.

The photosensitive compositions according to the invention are also suitable for manufacturing microlens arrays used in liquid crystal display panels, image sensors and the like.

Microlenses are microscopic passive optical components that fit on active optoelectronic devices such as detectors, displays, and light emitting devices (light-emitting diodes,

transversal and vertical cavity lasers) to improve their optical input or output quality. The areas of applications are wide and cover areas such as telecommunications, information technology, audio-visual services, solar cells, detectors, solid-state light sources, and optical interconnects.

- 5 Present optical systems use a variety of techniques to obtain efficient coupling between microlenses and microoptical devices.

The microlens arrays are used for condensing illuminating light on the picture element regions of a nonluminescent display device, such as a liquid crystal display devices, to increase the brightness of the display, for condensing incident light or as a means for
10 forming an image on the photoelectric conversion regions of a line image sensor used for example in facsimiles and the like to improve the sensitivity of these devices, and for forming an image to be printed on a photosensitive means used in liquid crystal printers or light emitting diode (LED) printers.

The most common application is their use to improve the efficiency of photodetector arrays of a solid-state image sensing device such as a charge coupled device (CCD).
15 In a detector array, the collection of as much light as possible in each detector element or pixel is wanted. If a microlens is put on top of each pixel, the lens collects incoming light and focuses it onto an active area that is smaller than the size of the lens.

According to the prior-art, microlens arrays can be produced by a variety of methods;
20 for each of them compositions according to the present invention may be employed.

(1) A method for obtaining convex lenses wherein a pattern of the lenses in a planar configuration is drawn on a thermoplastic resin by a conventional photolithographic technique or the like, and then the thermoplastic resin is heated to a temperature above the softening point of the resin to have flowability, thereby causing a sag in the
25 pattern edge (so called "reflowing") (see, e.g., JP 60-38989A, JP 60-165623A, JP 61-67003A, and JP 2000-39503A). In this method, when the thermoplastic resin used is photosensitive, a pattern of the lenses can be obtained by exposure of this resin to light.

(2) A method for forming a plastic or glass material by the use of a mold or a stamper.
30 As lens material, a photocurable resin and a thermosetting resin can be used in this method (see, e.g., WO99/38035).

(3) A method for forming convex lenses on the basis of a phenomenon in which when a photosensitive resin is exposed to light in a desired pattern by the use of an aligner, unreacted monomers move from the unexposed regions to the exposed regions, result-
35 ing in a swell of the exposed regions (see, e.g., Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol. 5, No. 2, pp. 118-123 (1987) and Vol. 6, No. 2, pp. 87-92(1988)).

On the upper surface of a supporting substrate, a photosensitive resin layer is formed. Thereafter, with the use of a separate shading mask, the upper surface of the photo-
40 sensitive resin layer is illuminated with light from a mercury lamp or the like, so that the photosensitive resin layer is exposed to the light. As a result, the exposed portions of

the photosensitive resin layer swell into the shape of convex lenses to form the light condensing layer having a plurality of microlens.

(4) A method for obtaining convex lenses wherein a photosensitive resin is exposed to light by a proximity exposure technique in which a photomask is not brought into contact with the resin, to cause a blur at the pattern edge, so that the amount of photochemical reaction products is distributed depending upon the degree of blurring at the pattern edge (see, e.g., JP 61-153602A).

(5) A method for generating a lens effect wherein a photosensitive resin is exposed to light with a particular intensity distribution to form a distribution pattern of refractive index depending upon the light intensity (see, e.g., JP 60-72927A and JP 60-166946A).

The photosensitive compositions according to the invention can be used in any one of the above-mentioned methods to form microlens arrays using photocurable resin compositions.

A particular class of techniques concentrates on forming microlenses in thermoplastic resins like photoresist. An example is published by Popovic et al. in the reference SPIE 898, pp.23-25 (1988). The technique, named reflow technique, comprises the steps of defining the lenses' footprint in a thermoplastic resin, e.g. by photolithography in a photosensitive resin like a photoresist, and subsequently heating this material above its reflow temperature. The surface tension draws the island of photoresist into a spherical cap with a volume equal to the original island before the reflow. This cap is a plano-convex microlens. Advantages of the technique are, amongst others, the simplicity, the reproducibility, and the possibility of integration directly on top of a light-emitting or light-detecting optoelectronic device.

In some cases, an overcoat layer is formed on the patterned lens units with a rectangular shape prior to reflowing to avoid a sagging of the island of the resin in the middle without reflow into a spherical cap in the reflow step. The overcoat acts as a permanent protective layer. The coating layer is also made of a photosensitive composition.

Microlens arrays can also be fabricated by the use of a mold or a stamper as, for example, disclosed in EP0932256. A process of manufacturing the planar microlens array is as follows: a release agent is coated on a shaping surface of a stamper on which convex portions are densely arranged, and a photocurable synthetic resin material having a high refractive index is set on the shaping surface of the stamper. Next, the base glass plate is pushed onto the synthetic resin material, thereby spreading the synthetic resin material, and the synthetic resin material is cured by irradiating with ultraviolet radiation or by heating and is shaped to form the convex microlenses. Thereafter the stamper is peeled off. Then, a photocurable synthetic resin material having a low refractive index is additionally coated onto the convex microlenses as an adhesive layer and a glass substrate which is made into a cover glass plate is pushed onto the synthetic resin material, thereby spreading the same. The synthetic resin material is then cured and finally the planar microlens array is formed.

As disclosed in US5969867, a similar method using a mold is applied for the production of a prism sheet, which is used as a part of backlight units for color liquid crystal display panels to enhance the brightness. A prism sheet forming a prism row on one side is mounted on the light-emitting surface of the backlight. For fabricating a prism sheet, an
5 active energy ray-curable composition is cast and spread in a lens mold which is made of metal, glass or resin and forms the lens shape of the prism row, etc., after which a transparent substrate sheet is placed onto it and active energy rays from an active energy ray-emitting source are irradiated through the sheet for curing. The prepared lens sheet is then released from the lens mold to obtain the lens sheet.

10 The active energy ray-curable composition used to form the lens section must have a variety of properties, including adhesion to the transparent substrate, and suitable optical characteristics.

Lenses at least with some photoresists in the prior art are not desirable for some applications since the optical transmittance in the blue end of the optical spectrum is poor.

15 Because the photocurable compositions according to the invention have low yellowing properties, both thermally and photochemically, they are suitable for the production of microlens arrays as described above.

The novel radiation-sensitive compositions are also suitable for photo-lithographic steps used in the production process of plasma display panels (PDP), particularly for
20 the imaging forming process of barrier rib, phosphor layer and electrodes.

The PDP is a planar display for displaying images and information by virtue of the emission of light by gas discharge. By the construction of panel and the method of operation, it is known in two types, i.e. DC (direct current) type and AC (alternating current) type.
25

By way of example, the principle of the DC type color PDP will be briefly explained. In the DC type color PDP, the space intervening between two transparent substrates (generally glass plates) is divided into numerous minute cells by latticed barrier ribs interposed between the transparent substrates. In the individual cells a discharge gas, such as He or Xe, is sealed. On the rear wall of each cell there is a phosphor layer which, on being excited by the ultraviolet light generated by the discharge of the discharge gas, emits visible light of three primary colors. On the inner faces of the two substrates, electrodes are disposed as opposed to each other across the relevant cells. Generally, the cathodes are formed of a film of transparent electroconductive material
30 such as NESA glass. When a high voltage is applied between these electrodes formed on the fore wall and the rear wall, the discharge gas which is sealed in the cells induces plasma discharge and, by virtue of the ultraviolet light radiated consequently, incites the fluorescent elements of red, blue, and green colors to emit lights and effect the display of an image. In the full-color display system, three fluorescent elements severally
35 of the three primary colors of red, blue, and green mentioned above jointly form one
40 picture element.

The cells in the DC type PDP are divided by the component barrier ribs of a lattice, whereas those in the AC type PDP are divided by the barrier ribs which are arranged parallel to each other on the faces of the substrates. In either case, the cells are divided by barrier ribs. These barrier ribs are intended to confine the luminous discharge within a fixed area to preclude false discharge or cross talk between adjacent discharge cells and ensure ideal display.

The compositions according to the invention also find application for the production of one- or more-layered materials for the image recording or image reproduction (copies, reprography), which may be mono- or polychromatic. Furthermore the materials are suitable for color proofing systems. In this technology formulations containing micro-capsules can be applied and for the image production the radiation curing can be followed by a thermal treatment. Such systems and technologies and their applications are for example disclosed in US5376459.

The compounds of the formula I, II, III, IV or V are also suitable as photoinitiators in the holographic data storage application. Said photoinitiators generate radicals and initiate polymerization of monomer upon irradiation with blue laser radiation, suitable for holographic data storage. The wavelength range of the blue laser is 390-420 nm, preferably 400-410 nm and particularly 405 nm. Holographic storage systems (holographic recording media) are for example used to record and to retrieve a large amount of data with fast access time. The photoinitiators of the invention are for example in particular suitable for systems as described for example in WO 03/021358.

The holographic data storage system is preferably comprised of a matrix network of low-refractive index matrix precursors and high-refractive index photopolymerizable monomers.

The matrix precursor and photoactive monomer can be selected such that (a) the reaction by which the matrix precursor is polymerized during the cure is independent from the reaction by which the photoactive monomer will be polymerized during writing of a pattern, e.g. data, and (b) the matrix polymer and the polymer resulting from polymerization of the photoactive monomer (the photopolymer) are compatible with each other. The matrix is considered to be formed when the photorecording material, i.e. the matrix material plus the photoactive monomer, photoinitiator and/or additives, exhibits an elastic modulus of at least about 10^5 Pa, generally about 10^5 Pa to about 10^9 Pa.

The media matrix is formed by in-situ polymerization which yields as cross-linked network in the presence of the photopolymerizable monomers which remain "dissolved" and unreacted. The matrix containing un-reacted, photopolymerizable monomers can also be formed by other means, for example by using a solid-resin matrix material in which the photoreactive, liquid monomer is homogeneously distributed. Then, monochromatic exposure generates the holographic pattern, which according to the light intensity distribution, polymerizes the photoreactive monomers in the solid pre-formed matrix. The unreacted monomers (where light intensity was at a minimum) diffuse

through the matrix, producing a modulation of the refractive index that is determined by the difference between the refractive indices of the monomer and the matrix and by the relative volume fraction of the monomer. The thickness of the recording layer is in the range of several micrometers up to a thickness of one millimeter. Because of such thick
5 holographic data storage layers it is required that the photoinitiator combines high photoreactivity with low absorbance, in order to render the layer transparent at the laser wavelength to assure that the extent of photopolymerization is as little as possible dependent on the exposure depth into the recording layer.

It was found that the photoinitiators of the present invention combine high reactivity
10 with low absorbance at 405 nm and are suitable for this application. Dyes and sensitizers can also be added to the formulations. Suitable dyes and sensitizers for blue laser radiation are for example coumarines, xanthenes, thioxanthenes, see list above.

In particular relevant are thioxanthenes, coumarins and benzophenones as mentioned under items 1., 2. and 3. in the list given above.

15 It was found that the photoinitiators allow photopolymerization of monomers in thick layers, such as required for holographic data storage, with high sensitivity and yield recording layers which are sensitive to blue laser radiation. The photoinitiators, when applied at a concentration of 2-8 wt% in the photosensitive layer of 20 micron thickness yield an absorbance of the layer which comprises the photoinitiator, of less than 0.4,
20 preferably less than 0.2 at the laser wavelength.

The photoinitiators are in particular suitable for the preparation of optical articles (for example optical waveguides) or holographic recording media e.g. comprising a polymer and an organic photoinitiator as described above, having a maximum absorption at a UV wavelength in the range of 340-450 nm, wherein the refractive index contrast adjusted sensitivity is greater than $3 \times 10^{-6} \Delta n / (\text{mJ}/\text{cm}^2)$. For example, the polymer is
25 formed by polymerizing a material comprising component 1 and component 2, wherein component 1 comprises a NCO-terminated pre-polymer and component 2 comprises a polyol. Component 1 is, for example, diphenylmethane diisocyanate, toluene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, a derivative of hexamethylene diisocyanate, a
30 methylenebiscyclohexylisocyanate, a derivative of methylenebiscyclohexylisocyanate. Component 2 is for example a polyol of propylene oxide. Preferably, the photoactive monomer is an acrylate monomer. In such media the shrinkage induced by writing is usually less than 0.25%.

35 Photocuring further is of great importance for printings, since the drying time of the ink is a critical factor for the production rate of graphic products, and should be in the order of fractions of seconds. UV-curable inks are particularly important for screen printing and offset inks.

40 As already mentioned above, the novel mixtures are highly suitable also for producing printing plates. This application uses, for example, mixtures of soluble linear polyamides or styrene/butadiene and/or styrene/isoprene rubber, polyacrylates or polymethyl

methacrylates containing carboxyl groups, polyvinyl alcohols or urethane acrylates with photopolymerizable monomers, for example acrylamides and/or methacrylamides, or acrylates and/or methacrylates, and a photoinitiator. Films and plates of these systems (wet or dry) are exposed over the negative (or positive) of the printed original, and the uncured parts are subsequently washed out using an appropriate solvent or aqueous solutions.

Another field where photocuring is employed is the coating of metals, in the case, for example, of the coating of metal plates and tubes, cans or bottle caps, and the photocuring of polymer coatings, for example of floor or wall coverings based on PVC.

Examples of the photocuring of paper coatings are the colourless varnishing of labels, record sleeves and book covers.

Also of interest is the use of the novel photoinitiators for curing shaped articles made from composite compositions. The composite compound consists of a self-supporting matrix material, for example a glass fibre fabric, or alternatively, for example, plant fibres [cf. K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], which is impregnated with the photocuring formulation. Shaped parts comprising composite compounds, when produced using the novel compounds, attain a high level of mechanical stability and resistance. The novel compounds can also be employed as photocuring agents in moulding, impregnating and coating compositions as are described, for example, in EP7086. Examples of such compositions are gel coat resins, which are subject to stringent requirements regarding curing activity and yellowing resistance, and fibre-reinforced mouldings, for example, light diffusing panels which are planar or have lengthwise or crosswise corrugation. Techniques for producing such mouldings, such as hand lay-up, spray lay-up, centrifugal casting or filament winding, are described, for example, by P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Examples of articles which can be produced by these techniques are boats, fibre board or chipboard panels with a double-sided coating of glass fibre-reinforced plastic, pipes, containers, etc. Further examples of moulding, impregnating and coating compositions are UP resin gel coats for mouldings containing glass fibres (GRP), such as corrugated sheets and paper laminates. Paper laminates may be based on urea resins or melamine resins. Prior to production of the laminate, the gel coat is produced on a support (for example a film). The novel photocurable compositions can also be used for casting resins or for embedding articles, for example electronic components, etc..

The compositions and compounds according to the invention can be used for the production of holographies, waveguides, optical switches wherein advantage is taken of the development of a difference in the index of refraction between irradiated and unirradiated areas.

The use of photocurable compositions for imaging techniques and for the optical production of information carriers is also important. In such applications, as already described above, the layer (wet or dry) applied to the support is irradiated imagewise, e.g. through a photomask, with UV or visible light, and the unexposed areas of the layer are removed by treatment with a developer. Application of the photocurable layer to metal can also be carried out by electrodeposition. The exposed areas are polymeric through crosslinking and are therefore insoluble and remain on the support. Appropriate colouration produces visible images. Where the support is a metallized layer, the metal can, following exposure and development, be etched away at the unexposed areas or reinforced by electroplating. In this way it is possible to produce electronic circuits and photoresists. When used in image-forming materials the novel photoinitiators provide excellent performance in generating so called printout images, whereby a color change is induced due to irradiation. To form such printout images different dyes and/or their leuco form are used and examples for such print out image systems can be found e.g. in WO96/41240, EP706091, EP511403, US3579339 and US4622286.

The novel photoinitiator is also suitable for a photopatternable composition for forming a dielectric layer of a multilayer layer circuit board produced by a sequential build-up process.

The invention, as described above, provides compositions, as well as a process, for producing pigmented and nonpigmented paints and varnishes, powder coatings, printing inks, printing plates, adhesives, pressure sensitive adhesives, dental compositions, gel coats, photoresists for electronics, etch resists, both liquid and dry films, solder resists, resists to manufacture color filters for a variety of display applications (a color filter resist contains pigments, pigments and dyes (i.e. hybrid systems) or dyes alone), resists to generate structures in the manufacturing processes of plasma-display panels (e.g. barrier rib, phosphor layer, electrode), electroluminescence displays and LCD (e.g. interlayer insulating layers, spacers, multi-spacers, microlens arrays), for encapsulating electrical and electronic components, for producing magnetic recording materials, micromechanical parts, waveguides, optical switches, plating masks, colour proofing systems, glass fibre cable coatings, screen printing stencils, three-dimensional objects by means of stereolithography, image recording materials for holographic recordings (e.g. for holographic data storage (HDS)), microelectronic circuits, decolorizing materials, formulations containing microcapsules, photoresist materials for a UV and visible laser direct imaging system and for forming dielectric layers in a sequential build-up layer of a printed circuit board; wherein the process comprises irradiating a composition as described above with electromagnetic radiation in the range from 150 to 600 nm, or with electron beam or with X-rays.

Substrates used for photographic information recordings include, for example, films of polyester, cellulose acetate or polymer-coated papers; substrates for offset printing

formes are specially treated aluminium, substrates for producing printed circuits are copper-clad laminates, and substrates for producing integrated circuits are, for example, silicon wafers. The layer thickness of the photosensitive layer for photographic materials and offset printing forms is generally from about 0.5 μm to 10 μm , while for
5 printed circuits it is from 0.1 μm to about 100 μm . Following the coating of the substrates, the solvent is removed, generally by drying, to leave a coat of the photoresist on the substrate.

Coating of the substrates can be carried out by applying to the substrate a liquid composition, a solution or a suspension. The choice of solvents and the concentration depend principally on the type of composition and on the coating technique. The solvent should be inert, i.e. it should not undergo a chemical reaction with the components and should be able to be removed again, after coating, in the course of drying. Examples
10 of suitable solvents are ketones, ethers and esters, such as methyl ethyl ketone, isobutyl methyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, N-methylpyrrolidone, dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethane, ethyl acetate, n-butyl acetate, ethyl 3-ethoxypropionate, 2-methoxypropylacetate, methyl-3-methoxypropionate, 2-heptanone, 2-pentanone, and ethyl lactate.
15 The solution is applied uniformly to a substrate by means of known coating techniques, for example by spin coating, dip coating, knife coating, curtain coating, brushing, spraying, especially by electrostatic spraying, and reverse-roll coating, and also by means of electrophoretic deposition. It is also possible to apply the photosensitive layer to a temporary, flexible support and then to coat the final substrate, for example a copper-clad circuit board, or a glass substrate by transferring the layer via lamination.
20 The quantity applied (coat thickness) and the nature of the substrate (layer support) are dependent on the desired field of application. The range of coat thicknesses generally comprises values from about 0.1 μm to more than 100 μm , for example 0.1 μm to 1 cm, preferably 0.5 μm to 1000 μm .
25

30 Following the coating of the substrates, the solvent is removed, generally by drying, to leave an essentially dry resist film of the photoresist on the substrate.

The photosensitivity of the novel compositions can extend in general from about 150 nm to 600 nm, for example 190-600 nm, (UV-vis region). Suitable radiation is present, for example, in sunlight or light from artificial light sources. Consequently, a large
35 number of very different types of light sources are employed. Both point sources and arrays ("lamp carpets") are suitable. Examples are carbon arc lamps, xenon arc lamps, low-, medium-, high- and super high- pressure mercury lamps, possibly with metal halide dopes (metal-halogen lamps), microwave-stimulated metal vapour lamps, excimer
40 lamps, superactinic fluorescent tubes, fluorescent lamps, argon incandescent lamps, electronic flashlights, photographic flood lamps, light emitting diodes (LED), electron beams and X-rays. The distance between the lamp and the substrate to be exposed in

accordance with the invention may vary depending on the intended application and the type and output of lamp, and may be, for example, from 2 cm to 150 cm. Laser light sources, for example excimer lasers, such as F₂ excimer lasers at 157 nm exposure, KrF excimer lasers for exposure at 248 nm and ArF excimer lasers for exposure at 193 nm are also suitable. Lasers in the visible region can also be employed.

The term "imagewise" exposure includes both, exposure through a photomask comprising a predetermined pattern, for example a slide, a chromium mask, a stencil mask or a reticle, as well as exposure by means of a laser or light beam, which for example is moved under computer control over the surface of the coated substrate and in this way produces an image. Suitable UV laser exposure systems for the purpose are, for example, provided by Etec and Orbotech (DP-100™ DIRECT IMAGING SYSTEM). Other examples of laser light sources are, for example excimer lasers, such as F₂ excimer lasers at 157 nm exposure, KrF excimer lasers for exposure at 248 nm and ArF excimer lasers for exposure at 193 nm. Further suitable are solid state UV lasers (e.g. Gemini from ManiaBarco, DI-2050 from PENTAX) and violet laser diodes with 405 nm output (DI-2080, DI-PDP from PENTAX). Lasers in the visible region can also be employed. And the computer-controlled irradiation can also be achieved by electron beams. It is also possible to use masks made of liquid crystals that can be addressed pixel by pixel to generate digital images, as is, for example, described by A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, p. 275-281 and by K.-P. Nicolay in *Offset Printing* 1997, 6, p. 34-37.

Following the imagewise exposure of the material and prior to development, it may be advantageous to carry out thermal treatment for a short time. After the development a thermal post bake can be performed to harden the composition and to remove all traces of solvents. The temperatures employed are generally 50-250°C, preferably 80-220°C; the duration of the thermal treatment is in general between 0.25 and 60 minutes.

The photocurable composition may additionally be used in a process for producing printing plates or photoresists as is described, for example, in DE4013358. In such a process the composition is exposed for a short time to visible light with a wavelength of at least 400 nm, without a mask, prior to, simultaneously with or following imagewise irradiation.

After the exposure and, if implemented, thermal treatment, the unexposed areas of the photosensitive coating are removed with a developer in a manner known per se.

As already mentioned, the novel compositions can be developed by aqueous alkalis or organic solvents. Particularly suitable aqueous-alkaline developer solutions are aqueous solutions of tetraalkylammonium hydroxides or of alkali metal silicates, phosphates, hydroxides and carbonates. Minor quantities of wetting agents and/or organic solvents may also be added, if desired, to these solutions. Examples of typical organic

solvents, which may be added to the developer liquids in small quantities, are cyclohexanone, 2-ethoxyethanol, toluene, acetone and mixtures of such solvents. Depending on the substrate also solvents, e.g. organic solvents, can be used as developer, or, as mentioned above mixtures of aqueous alkalis with such solvents. Particularly useful
5 solvents for solvent development include methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethyleneglycol dimethyl ether, propyleneglycol monomethyl ether acetate, ethyl-3-ethoxypropionate, methyl-3-methoxypropionate, n-butyl acetate, benzyl alcohol, acetone, methyl ethyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, 2-heptanone, 2-pentanone, epsilon-caprolactone,
10 gamma-butyrolactone, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoramide, ethyl lactate, methyl lactate, epsilon-caprolactam, and N-methyl-pyrrolidinone. Optionally, water can be added to these solvents up to a level at which still a clear solution is obtained and at which sufficient solubility of the unexposed areas of the light
15 sensitive composition is maintained.

The invention therefore also provides a process for the photopolymerization of compounds containing ethylenically unsaturated double bonds, i.e. monomeric, oligomeric or polymeric compounds containing at least one ethylenically unsaturated double bond,
20 which comprises adding to these compounds at least one photoinitiator of the formula I, II, III, IV or V as described above and irradiating the resulting composition with electromagnetic radiation, in particular light of the wavelength 150 to 600 nm, in particular 190-600 nm, with electron beam, or with X-rays.

In other words, adding to these compounds compounds containing ethylenically unsaturated double bonds at least one photoinitiator of the formula I, II, III, IV or V as described above and irradiating the resulting composition with electromagnetic radiation,
25 in particular light of the wavelength 150 to 600 nm, in particular 190-600 nm, with electron beam, or with X-rays.

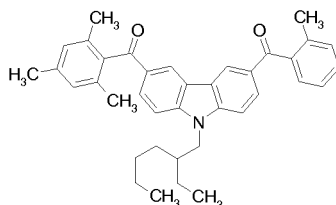
The invention further provides a coated substrate which is coated on at least one surface with a composition as described above, and describes a process for the photographic production of relief images, in which a coated substrate is subjected to image-wise exposure and then the unexposed portions are removed with a developer. Image-wise exposure may be effected by irradiating through a mask or by means of a laser or electron beam as already described above. Of particular advantage in this context is the laser beam exposure already mentioned above.
30
35

The compounds of the invention have a good thermal stability, low volatility, good storage stability and high solubility, and are also suitable for photopolymerisations in the presence of air (oxygen). Further, they cause only low yellowing in the compositions after photopolymerization.
40

The examples which follow illustrate the invention in more detail, without restricting the scope said examples only. Parts and percentages are, as in the remainder of the description and in the claims, by weight, unless stated otherwise. Where alkyl radicals having more than three carbon atoms are referred to in the examples without any men-

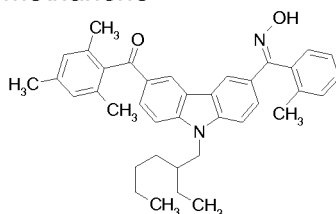
Example 1 Synthesis of [9-(2-ethyl-hexyl)-6-(acetoxymino-*o*-tolyl-methyl)-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone

1.a Synthesis of [9-(2-ethyl-hexyl)-6-(2-methyl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone



To 9-(2-ethyl-hexyl)-9H-carbazole (1.40 g; 5.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) are added 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (0.91 g; 5.00 mmol) and AlCl_3 (0.69 g; 5.15 mmol) at 0°C . After stirring for 3 h at 0°C , AlCl_3 (0.69 g; 5.15 mmol) and *o*-toluoyl chloride (0.80 g; 5.15 mmol) are added at 0°C , and the mixture is stirred at room temperature overnight. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layer is washed with H_2O and brine, dried over MgSO_4 , and concentrated and dried in vacuo to give a beige solid as a crude product (2.08 g). The product is used for the next reaction without further purification. The structure is confirmed by ^1H -NMR spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0.81 (t, 3H), 0.92 (t, 3H), 1.21-1.42 (m, 8H), 2.05 (m, 1H), 2.13 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 4.20 (m, 2H), 6.94 (s, 2H), 7.27-7.37 (m, 4H), 7.41-7.45 (m, 3H), 7.98-8.02 (m, 2H), 8.56 (br, 1H), 8.57 (s, 1H).

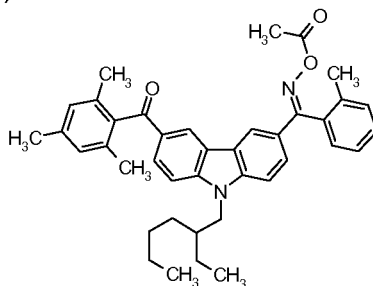
1.b Synthesis of [9-(2-ethyl-hexyl)-6-(hydroxymino-*o*-tolyl-methyl)-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone



To [9-(2-ethyl-hexyl)-6-(2-methyl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone (2.00 g; 3.78 mmol) in pyridine (10 mL) are added hydroxylammonium chloride (0.52 g; 7.55 mmol) at 120°C , and then the mixture is stirred at 120°C overnight. After it is cooled at room temperature, the reaction mixture is poured into water, and the crude product is extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layer is washed with water and brine and dried over MgSO_4 . After CH_2Cl_2 is removed by concentration, the crude product is recrystallized with a mixed solvent of CH_2Cl_2 (2 mL) and *n*-hexane (10 mL) to give a beige solid. It is collected by filtration, and washed with *n*-hexane, and then it is dried to give a beige solid (0.66 g; 31%). The product is com-

posed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0.82 (m), 1.25 (m), 2.02 (m), 2.12 (s), 2.25 (s), 2.36 (s), 4.20 (m), 6.92 (s), 7.20 (d), 7.33-7.745 (m), 7.65 (br), 7.89 (br), 8.16 (s), 8.55 (br).

1.c Synthesis of [9-(2-Ethyl-hexyl)-6-(acetoxymino-*o*-tolyl-methyl)-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone

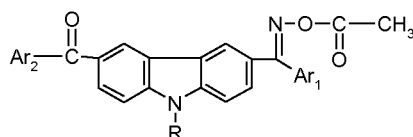


To [9-(2-ethyl-hexyl)-6-(hydroxyimino-*o*-tolyl-methyl)-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone in AcOEt (ethyl acetate) (5 mL) are added triethylamine (0.36 g; 3.54 mmol) and acetyl chloride (0.28 g; 3.54 mmol) at 0 °C. Then the mixture is stirred at 0 °C for 1 h. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted with AcOEt. The combined organic layer is washed with H_2O and brine, dried over MgSO_4 , and concentrated and dried in vacuo to give a yellow resin as a crude product. The crude product is composed of an isomeric mixture according to $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of CH_2Cl_2 and *n*-hexane (4:1) to obtain a pale yellow solid (0.49 g, 69%). The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0.82 (t, 3H), 0.92 (t, 3H), 2.02 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 2.12 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.20 (m, 2H), 6.93 (s, 2H), 7.14 (dd, 1H), 7.30-7.43 (m, 5H), 7.71 (br, 1H), 8.00 (br, 1H), 8.32 (br, 1H), 8.52 (br, 1H).

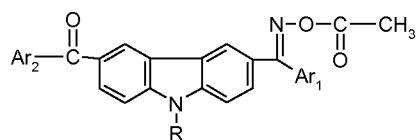
Examples 2-11

In case of the compounds of example 2-5, the corresponding di-ketone intermediates are prepared according to the procedure as described in example 1.a with the corresponding aryl chloride using 9-(2-ethyl-hexyl)-9H-carbazole or 9-ethyl-9H-carbazole as a starting material, and then the oxime and the oxime ester are prepared according to the procedures as disclosed in examples 1.b and 1.c. In case of the compound of example 6, the corresponding di-ketone is prepared by reaction of [6-(2-chloromethyl-benzoyl)-9-ethyl-9H-carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-methanone with ethyl mercaptoacetate, and then the oxime and the oxime ester are prepared according to the procedures as disclosed in examples 1.b and 1.c. The corresponding diketone intermediates of the compounds of examples 7-11 are prepared by reacting mono- or difluorinated diketone intermediate with the corresponding nucleophiles. Then, the oxime and the oxime ester are prepared according to the procedures as disclosed in examples 1.b and 1.c. The compounds of the examples 2, 3, 5, 6, 7, 9 and 11 are obtained as an isomeric mixture, but the compounds of the other examples are obtained as a single component.

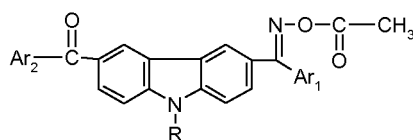
Table 1



Example	Ar ₁	Ar ₂	R	¹ H-NMR δ [ppm]
2				1.48 (t, 3H), 2.12 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.38 (q, 2H), 6.93 (s, 2H), 7.13 (d, 1H), 7.28-7.45 (m, 5H), 7.73 (br, 1H), 7.99 (br, 1H), 8.34 (br, 1H), 8.52 (br, 1H)
3				0.80-0.98(m), 1.18-1.48(m), 2.01(s), 2.05(m), 2.16(s), 2.18(s), 2.22(s), 3.72(s), 4.17(m), 6.67(d), 7.14(d), 7.20-7.44(m), 7.59(d), 7.66(d), 7.97(d), 8.05(d), 8.21(s), 8.33(s), 8.54(s), 8.61(s)
4				0.78-0.96(m), 1.18-1.45(m), 2.03(m), 2.10(s), 2.12(s), 2.35(s), 4.19(m), 6.93(s), 7.37-7.44(m), 7.56(d), 7.68(br), 8.00(br), 8.24(br), 8.40(d), 8.52(br)
5				0.82-0.98(m), 1.20-1.48(m), 2.05(s), 2.06(s), 2.13(s), 2.16(s), 2.23(s), 2.36(s), 4.22(m), 6.93(s), 7.15(d), 7.23-7.45(m), 7.46-7.59(m), 7.95(br), 8.20(s), 8.41(br), 8.56(br)



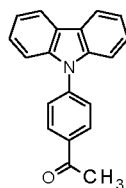
Example	Ar ₁	Ar ₂	R	¹ H-NMR δ [ppm]
6				1.21 (t), 1.46 (t), 2.05 (s), 2.12 (s), 2.36 (s), 3.06 (d), 3.71 (d), 4.09 (q), 4.40 (m), 6.93 (s), 7.20 (d), 7.36-7.42 (m), 7.50 (t), 7.61 (d), 7.73 (br), 8.00 (br), 8.22 (s), 8.35 (br), 8.52 (br)
7				0.81-1.02(m), 1.10-1.52(m), 2.04(m), 2.08(s), 2.12(s), 2.16(s), 2.35(s), 3.24(m), 3.32(m), 3.86(m), 3.89(m), 4.19(m), 4.22(m), 6.84(d), 6.92(s), 6.96(d), 6.96(d), 7.34-7.54(m), 7.74(br), 7.98(s), 8.04(br), 8.25(s), 8.48(br)
8				1.46(t), 2.08(s), 2.12(s), 2.36(s), 3.18(s), 3.48(t), 3.50(s), 3.81(t), 4.04(t), 4.21(t), 4.38(q), 6.60(d), 6.67(s), 6.93(s), 7.04(d), 7.36(d), 7.40(d), 7.74(br), 8.04(br), 8.33(s), 8.50(br)
9				1.48(t), 2.12(s), 2.19(s), 2.36(s), 4.11(t), 4.42(q), 5.03(m), 6.88(d), 6.93(s), 7.18(t), 7.41(d), 7.48(d), 7.49(d), 7.61(d), 7.72(d), 7.93(br), 8.08(s), 8.55(br)



Example	Ar ₁	Ar ₂	R	¹ H-NMR δ [ppm]
10				1.46(t), 2.07(s), 2.09(s), 2.12(s), 2.36(s), 4.38- 4.45(m), 6.93(s), 7.07(d), 7.20(d), 7.38(d), 7.53(m), 7.78(br), 7.96(br), 8.25(br), 8.55(br)
11				1.44(t), 2.06(s), 2.11(s), 2.19(s), 2.36(s), 3.90(t), 4.20-4.50(m), 6.93(s), 7.07(d), 7.20(d), 7.30- 7.56(m), 7.60(d), 7.63(d), 7.82(br), 8.12(br), 8.25(br), 8.56(br)

Example 12 [1-[4-[3-[N-acetoxy-C-phenyl-carbonimidoyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]phenyl]ethylideneamino] acetate

12.a 1-(4-carbazol-9-ylphenyl)ethanone

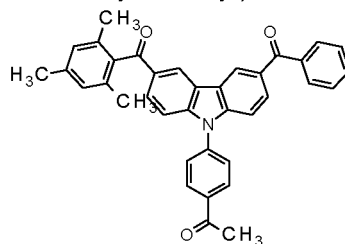


5

To carbazole (5.02g; 30.0 mmol) in DMSO (50 mL) is added 4-fluoroacetophenone (3.45 g; 25.0 mmol) and K₂CO₃ (10.4 g; 75.2 mmol), and the mixture is stirred at 135°C overnight. The mixture is poured into water to afford a precipitate, which is isolated by filtration and washed with water. The crude product thus obtained is further purified by recrystallization from TBME (tert-butyl methyl ether), giving the product as a light brown solid. The structure is confirmed by the ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.71 (s), 7.32 (d), 7.41-7.50 (m), 7.72 (d), 8.15 (d), 8.21 (d).

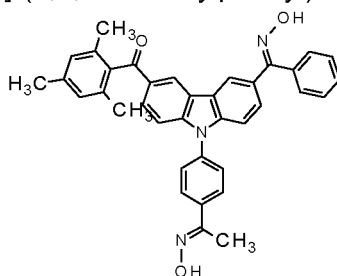
10

12.b 1-[4-[3-benzoyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]phenyl]ethanone



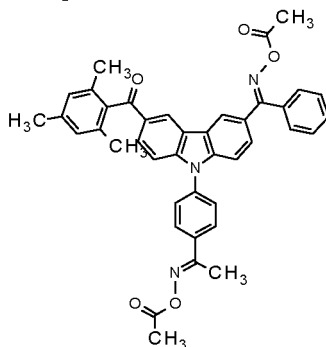
To 1-(4-carbazol-9-ylphenyl)ethanone (5.73 g; 20.0 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) are added 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (3.84g; 21.0 mmol) and AlCl₃ (5.60 g, 42.0 mmol) at 0 °C. After stirring over night at room temperature, AlCl₃ (2.80 g, 21.0 mmol) and benzoyl chloride (2.95 g, 21.0 mmol) are added at 0 °C, and the mixture is stirred at room temperature overnight. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO₄. After CH₂Cl₂ is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of CH₂Cl₂ and *n*-hexane (1:1) to obtain a pale white solid (2.25 g, 21%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.14 (s), 2.39 (s), 2.72 (s), 6.94 (s), 7.43-7.58 (m), 7.58-7.68 (m), 7.70- 7.80 (m), 7.82-7.89 (m), 7.97 (d), 8.02 (d), 8.11 (d), 8.26 (d), 8.28 (d), 8.60 (br), 8.64 (s).

12.c [9-[4-[N-hydroxy-C-methyl-carbonimidoyl]phenyl]-6-[N-hydroxy-C-phenyl-carbonimidoyl]carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethylphenyl)methanone



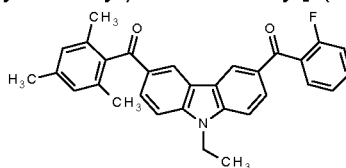
To 1-[4-[3-benzoyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]phenyl]ethanone (1.10 g; 2.00 mmol) in pyridine (5 mL) is added hydroxylammonium chloride (0.81 g; 12.0 mmol) at 100 °C, and then the mixture is stirred at 100 °C overnight. After it is cooled at room temperature, the reaction mixture is poured into water, and the crude product is extracted twice with AcOEt (ethyl acetate). The combined organic layer is washed with water and brine and dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of AcOEt and *n*-hexane (1:2) to obtain a pale white solid (2.48 g, 22%). The product is composed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.12 (s), 2.33 (s), 2.40 (s), 6.88 (s), 7.30-7.66 (m), 7.88 (d), 7.90 (d), 7.99 (br), 8.20 (s), 8.55 (br).

12.d [1-[4-[3-[N-acetoxy-C-phenyl-carbonimidoyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]phenyl]ethylideneamino] acetate



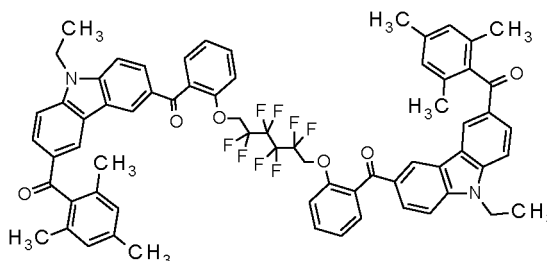
To [9-[4-[N-hydroxy-C-methyl-carbonimidoyl]phenyl]-6-[N-hydroxy-C-phenyl-carbonimidoyl]carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethylphenyl)methanone (0.24 g; 0.42 mmol) in AcOEt (5 mL) are added triethylamine (0.43 g; 4.24 mmol) and acetyl chloride (0.34 g; 4.24 mmol) at 0 °C. Then the mixture is stirred at 0 °C for 3 hours. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted with AcOEt. The combined organic layer is washed with H₂O and brine, dried over MgSO₄, and concentrated. The crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of AcOEt and *n*-hexane (1:1) to obtain a pale yellow solid (0.28 g, 74%). The product is composed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.11 (s), 2.13 (s), 2.31 (s), 2.32 (s), 2.35 (s), 2.36 (s), 2.50 (s), 2.51 (s), 6.93 (s), 6.94 (s), 7.31-7.54 (m), 7.58-7.69 (m), 7.98 (br), 8.01-8.08 (m), 8.41 (s), 8.55 (br).

Example 13 [[2-[6-[2-[N-acetoxy-C-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-carbonimidoyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]methylene]amino acetate
13.a [9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-(2-fluorophenyl)methanone



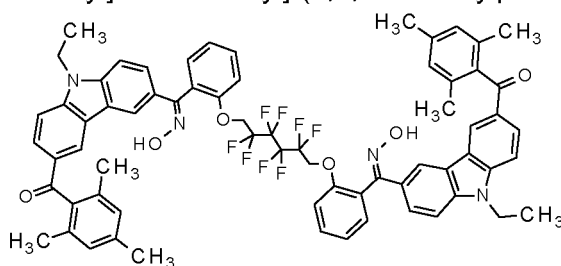
To 9-ethyl-9H-carbazole (8.50 g; 43.5 mmol) in CH₂Cl₂ (200 mL) are added 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (8.35g; 45.7 mmol) and AlCl₃ (6.37 g; 47.8 mmol) at 0 °C. After stirring for 20 minutes, AlCl₃ (6.53 g; 48.9 mmol) is added and 2-fluorobenzoyl chloride (7.26 g; 45.7 mmol) is added dropwise, and then the mixture is stirred at room temperature for 5 hours. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted twice with CH₂Cl₂. The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO₄. After 100 mL of *n*-hexane is added there, CH₂Cl₂ is removed by concentration to give a white solid. It is collected by filtration, and washed with *n*-hexane, and then it is dried to give a white solid (17.82 g; 88%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.49 (t), 2.13 (s), 2.38 (s), 4.42 (q), 6.94 (s), 7.21 (t), 7.32 (t), 7.44 (d), 7.46 (d), 7.53-7.62 (m), 8.25 (br), 8.04 (d), 8.56 (br), 8.60 (s); ¹⁹F-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: -111.75.

13.b [2-[6-[2-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazole-3-carbonyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]methanone



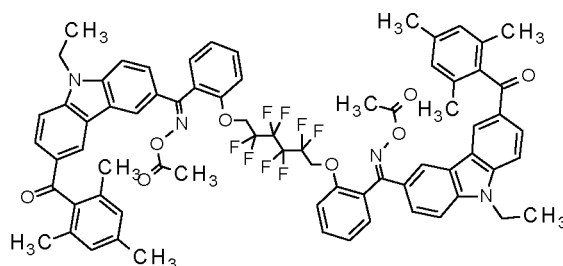
To [9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-(2-fluorophenyl)methanone (1.86 g; 4.01 mmol) in pyridine (10 mL) are added 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanediol (0.47 g; 1.8 mmol) and sodium hydroxide (0.24 g; 6.0 mmol) at 80 °C. The mixture is stirred overnight. The reaction mixture is poured into ice-water, the crude product is extracted twice with AcOEt. The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration, the crude product is recrystallized with a mixed solvent of CH₂Cl₂ (2 mL) and *n*-hexane (10 mL) to give a beige solid. It is collected by filtration, and washed with *n*-hexane, and then it is dried to give a beige solid (0.44 g; 21%). The product is composed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.42 (t), 2.10 (s), 2.37 (s), 4.22 (t), 4.35 (q), 6.92 (s), 7.19 (t), 7.34-7.50 (m), 7.92 (s), 7.94 (br), 8.50 (s), 8.51 (br).

13.c [9-ethyl-6-[C-[2-[6-[2-[C-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-N-hydroxy-carbonimidoyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-N-hydroxy-carbonimidoyl]carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethylphenyl)methanone



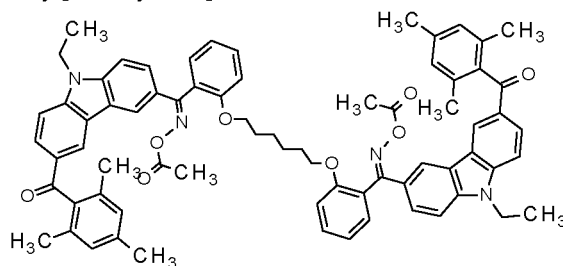
To [2-[6-[2-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazole-3-carbonyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]methanone (0.44 g; 0.38 mmol) in pyridine (5 mL) are added hydroxylammonium chloride (0.16 g; 2.30 mmol) at 100 °C, and then the mixture is stirred at 100 °C overnight. After it is cooled at room temperature, the reaction mixture is poured into water, and the crude product is extracted twice with AcOEt (ethyl acetate). The combined organic layer is washed with water and brine and dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of AcOEt and *n*-hexane (1:1) to obtain a pale white solid (0.28 g, 63%). The product is composed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.23 (t), 2.11 (m), 2.32 (s), 2.35 (s), 4.32-4.64 (m), 6.91 (s), 7.06-7.42 (m), 7.42 (d), 7.46-7.56 (m), 7.75 (br), 7.80-7.91 (m), 7.93 (s), 8.00 (s), 8.37 (s), 8.63 (br).

13.d [[2-[6-[2-[N-acetoxy-C-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]carbonimidoyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]methylene]amino acetate



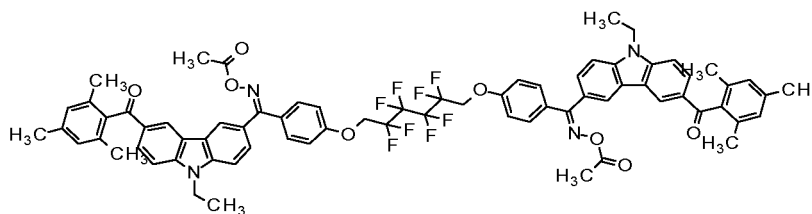
To [9-ethyl-6-[C-[2-[6-[2-[C-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-N-hydroxy-carbonimidoyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-N-hydroxy-carbonimidoyl]carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethylphenyl)methanone (0.28 g; 0.24 mmol) in AcOEt (5 mL) are added triethylamine (0.24 g; 2.4 mmol) and acetyl chloride (0.19 g; 2.4 mmol) at 0 °C. Then the mixture is stirred at 0 °C for 4 hours. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted with AcOEt. The combined organic layer is washed with H₂O and brine, dried over MgSO₄, and concentrated. The crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of AcOEt and *n*-hexane (1:1) to obtain a pale yellow solid (0.16 g, 54%). The product is composed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.22(m), 2.01(s), 2.08(s), 2.11(s), 2.16(s), 2.34(s), 2.35(s), 4.05(t), 4.33(m), 6.80(m), 6.92(s), 6.98(m), 7.16(s), 7.28-7.54(m), 7.60(d), 7.64(d), 7.71(br), 7.95(br), 8.02(s), 8.28(br), 8.52(br).

Example 14 [[2-[6-[2-[N-acetoxy-C-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]carbonimidoyl]phenoxy]hexoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]methylene]amino acetate



The corresponding dimer intermediate of diketone is prepared according to the procedure as disclosed in example 13.b with 1,6-hexanediol instead of 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanediol, and then the oxime and oxime ester are prepared the same procedure as 13.c and 13.d respectively. The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0.78(m), 1.15(m), 1.39(t), 2.00(s), 2.10(s), 2.35(s), 3.60(m), 4.31(q), 6.85(d), 6.92(s), 7.03(t), 7.12(d), 7.28(d), 7.32-7.42(m), 7.65(br), 7.96(br), 8.30(br), 8.50(br).

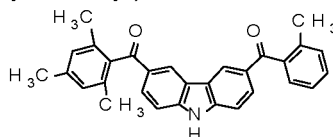
Example 15 [[4-[6-[4-[N-acetoxy-C-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]carbonimidoyl]phenoxy]-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-hexoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]methylene]amino acetate



The corresponding diketone intermediate is prepared according to the procedure as disclosed in example 13.a with 4-fluorobenzoyl chloride instead of 2-fluorobenzoyl chloride, and then the dimer of diketone, oxime and oxime ester are prepared the same procedure as 13.b, 13.c and 13.d respectively. The product is composed of an isomeric mixture, and the structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 1.47(t), 1.52(t), 2.10(s), 2.12(s), 2.34(s), 3.38(t), 4.36-4.66(m), 6.90-6.98(m), 7.04-7.12(m), 7.14-7.48(m), 7.50(s), 7.60(d), 7.72(br), 8.01(s), 8.04(br), 8.28(br), 8.52(br).

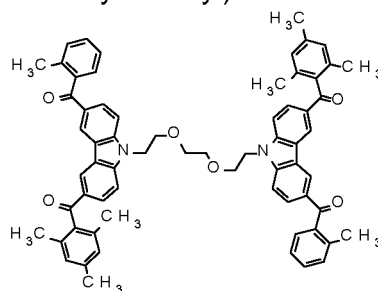
- 10 **Example 16** [[9-[2-[2-[2-[3-[N-acetoxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methylene]amino acetate

16.a o-Tolyl-[6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]methanone



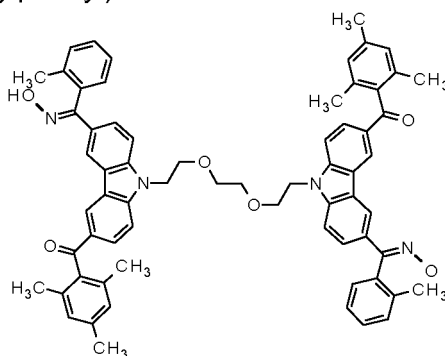
- 15 To 9-benzyl-9H-carbazole (2.50 g; 9.72 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) are added 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride (1.86g; 10.2 mmol) and AlCl_3 (1.48 g; 11.1 mmol) at 0 °C. After stirring for 2 hours, AlCl_3 (1.55 g; 11.6 mmol) is added and o-toluoyl chloride (1.58 g; 10.2 mmol) is added dropwise, and then the mixture is stirred at room temperature overnight. To the mixture AlCl_3 (1.51 g; 11.3 mmol) is added, and the reaction mixture is stirred for 1 hour at 50°C. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO_4 . After CH_2Cl_2 is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with CH_2Cl_2 to obtain a white solid (2.23 g, 53%). The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 2.00 (s), 2.22 (s), 2.31 (s), 6.96 (s), 7.25 (t), 7.31 (d), 7.36 (d), 7.41 (t), 7.43 (t), 7.45 (t), 7.61 (t), 7.63 (d), 7.73 (br), 7.78 (d), 7.79 (d), 8.54 (s), 8.55 (s).

16.b [9-[2-[2-[2-[3-(2-methylbenzoyl)-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methanone



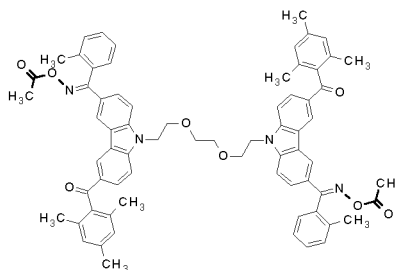
To o-Tolyl-[6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]methanone (1.62 g; 3.76 mmol) in DMA (20 mL) are added triethylene glycol bis(p-toluenesulfonate) (0.90 g; 2.0 mmol) and potassium parbonate (1.11 g; 8.39 mmol). After stirring overnight at room temperature, the reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted twice with AcOEt. The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with CH₂Cl₂ to obtain a white solid (1.60 g, 87%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.01 (s), 2.24 (s), 2.33 (s), 3.33 (s), 3.72 (t), 4.37 (t), 6.92 (s), 7.16-7.44 (m), 7.86-8.04 (m), 8.50 (s), 8.53 (s).

16.c [6-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-9-[2-[2-[2-[3-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethylphenyl)methanone



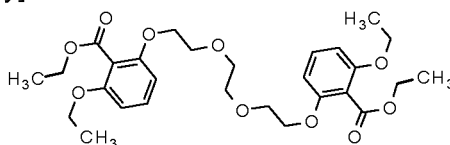
To [9-[2-[2-[2-[3-(2-methylbenzoyl)-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methanone (1.50 g; 1.53 mmol) in pyridine (10 mL) is added hydroxylammonium chloride (7.32 g; 12.0 mmol) at 120 °C, and then the mixture is stirred at 120 °C overnight. After it is cooled at room temperature, the reaction mixture is poured into water, and the crude product is extracted twice with AcOEt (ethyl acetate). The combined organic layer is washed with water and brine and dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of CH₂Cl₂ and AcOEt (5:1) to obtain a white solid (0.50 g, 33%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.07 (s), 2.21 (s), 2.35 (s), 3.33 (s), 3.68 (t), 4.32 (t), 6.90 (s), 7.15 (d), 7.26-7.40 (m), 7.69 (br), 7.87 (br), 8.07 (s), 8.53 (br).

16.d [[9-[2-[2-[2-[3-[N-acetoxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methylene]amino acetate



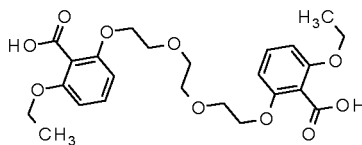
To [6-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-9-[2-[2-[2-[3-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-6-(2,4,6-trimethylbenzoyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]carbazol-3-yl]-(2,4,6-trimethylphenyl)methanone (0.50 g; 0.50 mmol) in THF (5 mL) are added triethylamine (0.20 g; 2.0 mmol) and acetyl chloride (0.15 g; 1.9 mmol) at 0 °C. Then the mixture is stirred at 0 °C for 1.5 hours. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted with AcOEt. The combined organic layer is washed with H₂O and brine, dried over MgSO₄, and concentrated. The crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting AcOEt to obtain a white solid (0.36 g, 67%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2.09 (s), 2.15 (s), 2.17 (s), 2.35 (s), 3.31 (s), 3.69 (t), 4.32 (t), 6.91 (s), 7.09 (d), 7.26-7.41 (m), 7.66 (br), 7.96 (br), 8.31 (br), 8.49 (br).

Example 17 [[6-[2-[2-[2-[2-[2-[6-[N-acetoxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-9-ethyl-carbazole-3-carbonyl]-3-ethoxy-phenoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]-6-ethoxy-benzoyl]-9-ethyl-carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methylene]amino acetate
17.a ethyl 2-ethoxy-6-[2-[2-[2-(3-ethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]benzoate



To ethyl 6-ethoxy-2-hydroxybenzoate (5.00 g; 23.8 mmol) in DMA (50 mL) are added triethylene glycol bis(p-toluenesulfonate) (5.48 g; 12.0 mmol) and potassium carbonate (9.86 g; 71.4 mmol). After stirring at 80 °C for 3 hours, the reaction mixture is poured into water, and the crude product is extracted twice with AcOEt. The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration and dried under vacuo, a white solid is obtained (2.62 g, 34%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.30-1.39 (m), 3.68 (s), 3.81 (t), 4.04 (q), 4.14 (t), 4.36 (q), 6.53 (d), 7.22 (t)

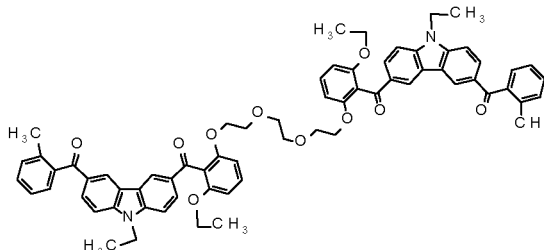
17.b 2-[2-[2-[2-(2-carboxy-3-ethoxy-phenoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]-6-ethoxybenzoic acid



To ethyl 2-ethoxy-6-[2-[2-[2-(3-ethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]benzoate (2.60 g; 4.89 mmol) in a mixed solvent of methanol (30 mL) and H₂O (60 mL) is added sodium hydroxide (4.08 g; 102 mmol). After stirring at 100 °C overnight, the reaction mixture is cooled at room temperature. The mixture is acidified with concentrated hydrochloric acid to pH= 3.0 and the crude product is extracted twice with AcOEt. The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO₄. After AcOEt is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with AcOEt to obtain a white solid (0.83 g, 35%).

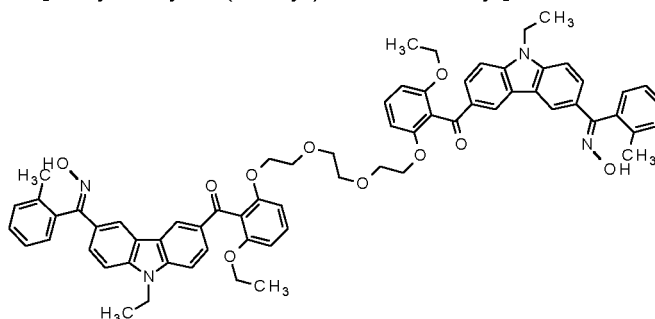
The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 1.44 (t), 3.88 (s), 3.91 (t), 4.09-4.20 (m), 6.53 (d), 6.59 (d), 7.28 (t).

17.c [6-[2-ethoxy-6-[2-[2-[2-[3-ethoxy-2-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)carbazole-3-carbonyl]phenoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]benzoyl]-9-ethyl-carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methanone



To 2-[2-[2-[2-(2-carboxy-3-ethoxy-phenoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]-6-ethoxy-benzoic acid (0.83 g; 1.7 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) are added oxalyl chloride (0.68 g; 5.36 mmol) and 1 drop of DMF. After stirring for 2 hours, CH_2Cl_2 is removed by concentration, and the crude product is dried under vacuo. To 9-ethyl-9H-carbazol (0.68 g, 3.5 mmol) in CH_2Cl_2 are added AlCl_3 (0.51 g; 3.8 mmol) and o-toluoyl chloride (0.56 g; 3.6 mmol) at 0°C . After stirring for 1 hour, AlCl_3 (0.58 g; 4.3 mmol) and the acid chloride prepared above are added at 0°C , and then the mixture is stirred at room temperature for 3 hours. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted twice with CH_2Cl_2 . The combined organic layer is washed with water and brine, dried over MgSO_4 . After CH_2Cl_2 is removed by concentration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of CH_2Cl_2 and AcOEt (5:1) to obtain a white solid (1.04 g, 56%). The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 1.13 (t), 1.43 (t), 2.31 (s), 2.93 (s), 3.30 (t), 3.88 (t), 4.00 (q), 4.35 (q), 6.54 (d), 6.63 (d), 7.24-7.44 (m), 7.94 (d), 7.97 (d), 8.53 (s).

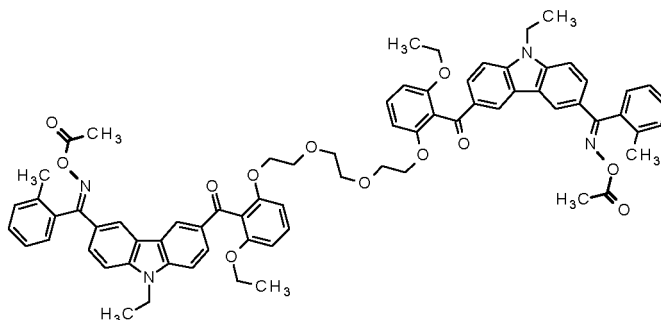
17.d [2-ethoxy-6-[2-[2-[2-[3-ethoxy-2-[9-ethyl-6-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]carbazole-3-carbonyl]phenoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]carbazol-3-yl]methanone



To [6-[2-ethoxy-6-[2-[2-[2-[3-ethoxy-2-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)carbazole-3-carbonyl]phenoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]benzoyl]-9-ethyl-carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methanone (1.03 g; 0.935 mmol) in pyridine (10 mL) is added hydroxylammonium chloride (0.41 g; 5.8 mmol) at 120°C , and then the mixture is stirred at 120°C overnight. After it is cooled at room temperature, the reaction mixture is poured into water, and the crude product is extracted twice with AcOEt (ethyl acetate). The combined organic layer is washed with water and brine and dried over MgSO_4 . After AcOEt is removed by con-

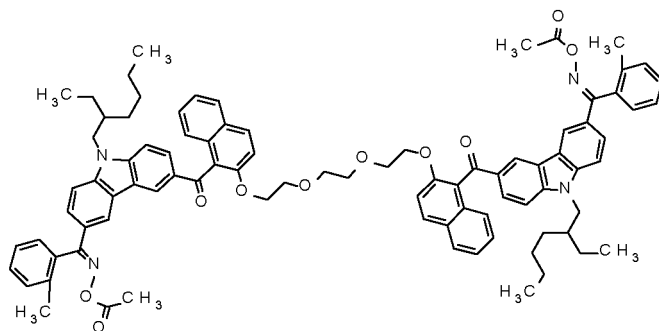
centration, the crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting with a mixed solvent of CH₂Cl₂ and AcOEt (3:1) to obtain a white solid (0.45 g, 44%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.12 (t), 1.37 (t), 2.22 (s), 2.92 (s), 3.29 (t), 3.88 (t), 3.97 (q), 4.27 (q), 6.53 (d), 6.61 (d), 7.17 (d), 7.24-7.40 (m), 7.58 (d), 7.88 (d), 8.16 (s), 8.54 (s).

17.e [[6-[2-[2-[2-[2-[2-[6-[N-acetoxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-9-ethyl-carbazole-3-carbonyl]-3-ethoxy-phenoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]-6-ethoxy-benzoyl]-9-ethyl-carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methylene]amino acetate



To[2-ethoxy-6-[2-[2-[2-[3-ethoxy-2-[9-ethyl-6-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]carbazole-3-carbonyl]phenoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]phenyl]-[9-ethyl-6-[N-hydroxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]carbazol-3-yl]methanone (0.42 g; 0.38 mmol) in THF (10 mL) are added triethylamine (0.12 g; 1.2 mmol) and acetyl chloride (0.15 g; 1.9 mmol) at 0 °C. Then the mixture is stirred at 0 °C for 2 hours. The reaction mixture is poured into ice-water, and the crude product is extracted with AcOEt. The combined organic layer is washed with H₂O and brine, dried over MgSO₄, and concentrated. The crude product is purified by column chromatography on silica gel eluting AcOEt to obtain a white solid (0.38 g, 84%). The structure is confirmed by ¹H-NMR spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1.13 (t), 1.39 (t), 2.04 (s), 2.17 (s), 2.92 (s), 3.30 (t), 3.88 (t), 3.98 (q), 4.30 (q), 6.53 (d), 6.62 (d), 7.11 (d), 7.26-7.42 (m), 7.70 (d), 7.92 (d), 8.27 (s), 8.52 (s).

Example 18 [[6-[2-[2-[2-[2-[1-[6-[N-acetoxy-C-(o-tolyl)carbonimidoyl]-9-(2-ethylhexyl)-carbazole-3-carbonyl]-2-naphthyl]oxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]naphthalene-1-carbonyl]-9-(2-ethylhexyl)carbazol-3-yl]-(o-tolyl)methylene]amino acetate

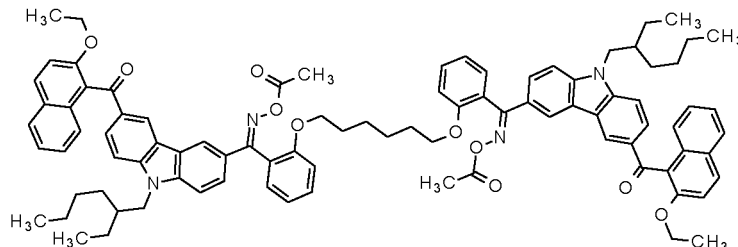


The corresponding dimer intermediate of the diketone is prepared according to the procedure as disclosed in example 17.c with the corresponding diketone, and then the

oxime and oxime ester are prepared according to the same procedure as 17.d and 17.e respectively.

The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0.82 (t), 0.85 (t), 1.14-1.40 (m), 1.85 (s), 1.95 (m), 2.04 (s), 3.13 (s), 3.39 (t), 4.06 (t), 4.10 (d), 7.10 (d),
 5 7.26-7.42 (m), 7.53 (d), 7.74 (d), 7.82 (d), 7.89 (d), 7.90 (d), 8.19 (s), 8.56 (s).

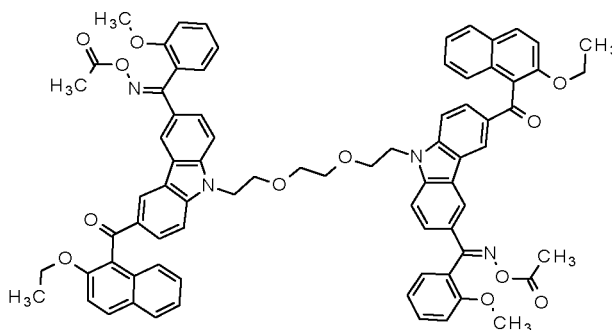
Example 19 [[2-[6-[2-[N-acetoxy-C-[6-(2-ethoxynaphthalene-1-carbonyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazol-3-yl]carbonimidoyl]phenoxy]hexoxy]phenyl]-[6-(2-ethoxynaphthalene-1-carbonyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazol-3-yl]methylene]amino acetate



The corresponding dimer intermediate of the diketone is prepared according to the procedure as disclosed in example 13.b with the corresponding diketone, and then the oxime and oxime ester are prepared according to the same procedure as 13.c and 13.d respectively.

The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0.82 (t), 0.85 (t), 1.09 (t), 1.22-1.40 (m), 1.95 (m), 2.05 (s), 3.63 (t), 4.08 (t), 4.13 (d), 6.85 (d), 7.04 (t), 7.11 (d), 7.26-7.42 (m), 7.54 (d), 7.73 (d), 7.84 (d), 7.94 (d), 7.95 (d), 8.18 (s), 8.57 (s).

Example 20 [[9-[2-[2-[2-[3-[N-acetoxy-C-(2-methoxyphenyl)carbonimidoyl]-6-(2-ethoxynaphthalene-1-carbonyl)carbazol-9-yl]ethoxy]ethoxy]ethyl]-6-(2-ethoxynaphthalene-1-carbonyl)carbazol-3-yl]-(2-methoxyphenyl)methylene]amino acetate



The corresponding dimer intermediate of the diketone is prepared according to the procedure as disclosed in example 16.b with the corresponding diketone, and then the oxime and oxime ester are prepared according to the same procedure as 16.c and 16.d respectively.

The structure is confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 1.10 (t), 2.05 (s), 3.25 (s), 3.62 (t), 3.70 (s), 4.09 (q), 4.26 (t), 7.02 (d), 7.03 (t), 7.08 (d), 7.26-7.34 (m), 7.46 (t), 7.49 (d), 7.76 (d), 7.80 (d), 7.88 (d), 7.92 (d), 8.20 (s), 8.57 (s).

Application Examples

Example A1: Sensitivity tests

- 5 A photocurable composition for a sensitivity test is prepared by mixing the following components:

11.0	parts by weight of	REGAL [®] 400 pigment black (provided by CABOT),
11.0	parts by weight of	EFKA [®] 4046, dispersant for pigment provided by BASF),
10.3	parts by weight of	Ripoxyl [®] SPC1000, alkaline soluble polymer (provided by SHOWA DENKO),
3.6	parts by weight of	dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate ((DPHA), provided by SIGMA-ALDRICH)
1.0	parts by weight of	photoinitiator
48.5	parts by weight of	propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)
15.6	parts by weight of	cyclohexanone

- All operations are carried out under yellow light. The compositions are applied to a glass plate using a spincoater. The solvent is removed by heating at 80°C for 10 minutes in a convection oven. The thickness of the dry film is approximately 1.2 μm. A stepwedge pattern mask with 9 linear steps and 9 logarithmic steps of different optical density (Edmund Optics, EIA GrayScale Pattern Slide) is placed on the resist directly. Exposure is carried out using a 250W super high pressure mercury lamp (USH-IO, USH-250BY) at a distance of 15 cm. A total exposure dose measured by an optical power meter (ORC UV Light Measure Model UV-M02 with UV-35 detector) on the glass filter is 500mJ/cm². After exposure, the exposed film is developed with an alkaline solution (5 % aqueous solution of DL-A4, YOKOHAMA OILS & FATS) for 10 seconds after break time at 28°C by using a spray type developer (AD-1200, MIKASA). Break time is the development time of the unexposed region. The necessary UV dose for full curing (i.e. the pattern is not dissolved with the alkaline solution) is calculated from the residual thickness of each step after development. The smaller the value of the dose, the more sensitive is the tested initiator. The results are listed in Table 2.

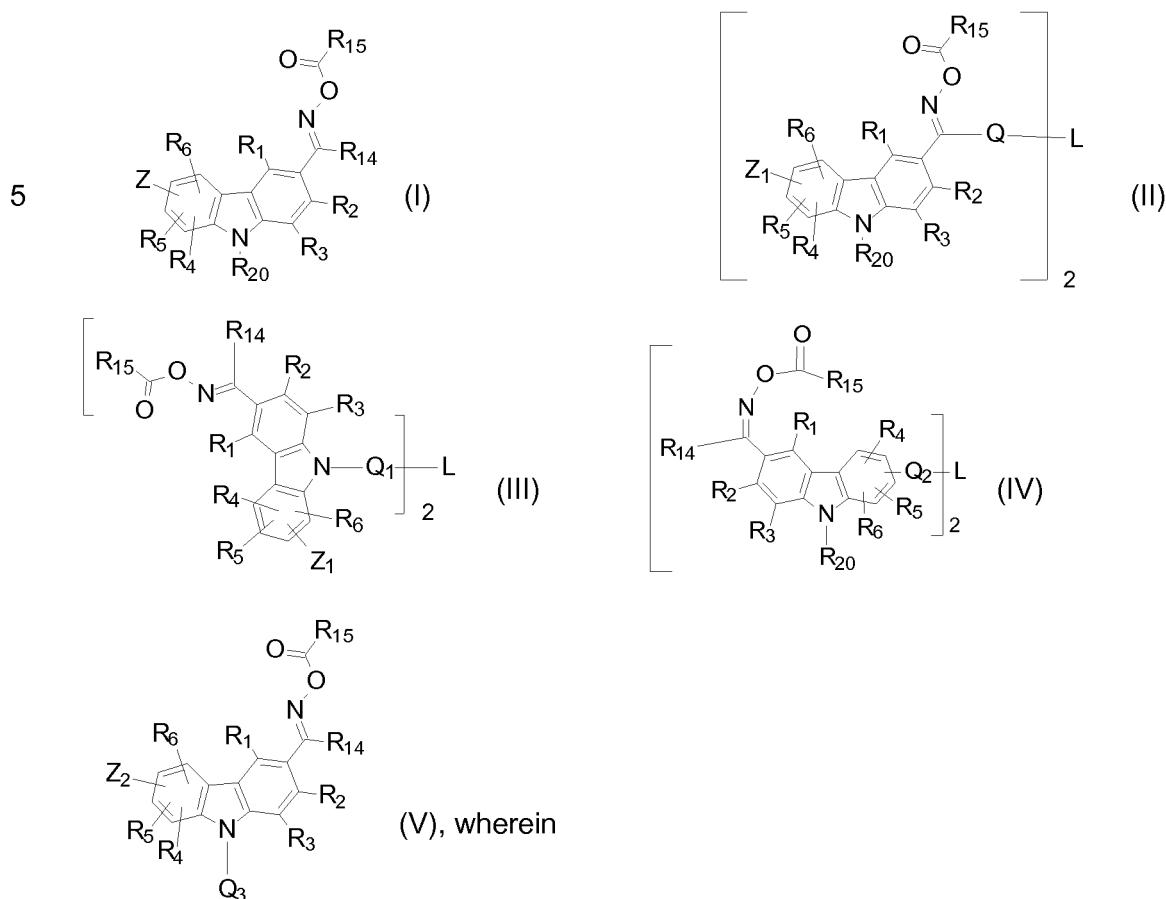
Table 2

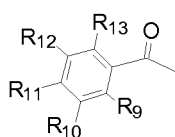
photoinitiator of example	necessary UV dose for full curing
1	39 mJ/cm ²
2	32 mJ/cm ²
3	42 mJ/cm ²
4	37 mJ/cm ²
6	35 mJ/cm ²
7	37 mJ/cm ²
8	22 mJ/cm ²
9	39 mJ/cm ²

photoinitiator of example	necessary UV dose for full curing
10	32 mJ/cm ²
11	33 mJ/cm ²
12	28 mJ/cm ²
13	15 mJ/cm ²
14	15 mJ/cm ²
15	29 mJ/cm ²
16	18 mJ/cm ²
17	19 mJ/cm ²
18	22 mJ/cm ²
19	23 mJ/cm ²
20	20 mJ/cm ²

Patent Claims

1. Compounds of the formula I, II, III, IV or V



Z is  or C₄-C₂₀heteroaroyl which is unsubstituted or substituted by

one or more identical or different R₁₀;

10 **Z₁** independently of each other are NO₂, C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl, where C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀;

provided that in formula III at least one Z₁ is other than NO₂;

Z₂ is C₇-C₂₀aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl, where C₇-C₁₈aroyl or C₄-C₂₀heteroaroyl are
15 unsubstituted or substituted by one or more identical or different R₁₀; or Z₂ is NO₂;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and **R₆** independently of each other are hydrogen, halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉ or NR₁₈R₁₉;

- or R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆ independently of each other are C₆-C₂₀aryl, or C₄-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl or halogen;
- R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ independently of each other are hydrogen, halogen, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, CN, NO₂ or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, SR₁₇, CONR₁₈R₁₉, C₆-C₂₀aryl, C₃-C₂₀heteroaryl or C₃-C₂₀cycloalkyl, C₃-C₂₀cycloalkyl interrupted by one or more O, S, NR₂₁;
- or R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ independently of each other are C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl or M;
- provided that** R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine;
- R₁₄ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,
- 15 PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, M, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, $\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N-O-C(=O)-R'_{15}}$ or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxy carbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxy carbonyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by M;
- 20 Q is C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, M, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, $\text{---}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N-O-C(=O)-R'_{15}}$ or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each of which C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxy carbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxy carbonyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or by M;
- 25 Q₁ is a direct bond, C₁-C₂₀alkylene, C₁-C₂₀alkenylene, which C₁-C₂₀alkylene OR C₁-C₂₀alkenylene are unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, NR₁₈R₁₉, C₁-C₂₀heteroaryl, , CONR₁₈R₁₉, $\text{---}\overset{\text{R}_{29}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}\text{X}_2\text{R}_{30}$, phenyl or by phenyl substituted by halogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, or NR₁₈R₁₉;
- 30

or Q_1 is C_3 - C_{10} cycloalkylene or C_3 - C_{10} cycloalkenylene, both of which optionally are interrupted by O, CO or NR_{21} ;

or Q_1 is C_2 - C_{20} alkylene interrupted by one or more O or C_2 - C_{20} alkenylene interrupted by one or more O, which interrupted C_2 - C_{20} alkylene or C_2 - C_{20} alkenylene is unsubstituted

5 or substituted by one or more halogen, OR_{16} , $COOR_{16}$, $NR_{18}R_{19}$, C_1 - C_{20} heteroaryl, ,

$CONR_{18}R_{19}$, $\begin{array}{c} R_{29} \\ | \\ -N- \\ | \\ X_2R_{30} \end{array}$, phenyl or by phenyl substituted by halogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;

or Q_1 is phenylene, naphthylene, coumarinyne or C_1 - C_{20} heteroarylene, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_{12} alkyl, phenyl, halogen, C_1 -

10 C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_3 - C_{10} cycloalkyl which optionally is interrupted by O, CO or NR_{21} ;

or Q_1 is phenylene- O^* or naphthylene- O^* , each of which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen, phenyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;

or Q_1 is C_1 - C_{20} alkylene- CO^* or phenylene- CO^* which is unsubstituted or substituted by

15 by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen, phenyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;

or Q_1 is C_1 - C_{20} alkylene- $O-CO^*$ which is optionally interrupted by one or more O and which interrupted or uninterrupted C_1 - C_{20} alkylene- $O-CO^*$ is unsubstituted or substituted by one or more OH;

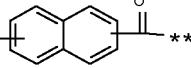
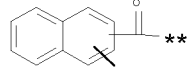
or Q_1 is phenylene- $O-CO^*$ which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 -

20 C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, halogen, phenyl, OR_{16} , SR_{17} , or $NR_{18}R_{19}$;

or Q_1 is $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{42} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{C} \end{array}$;

p is an integer 1 or 2;

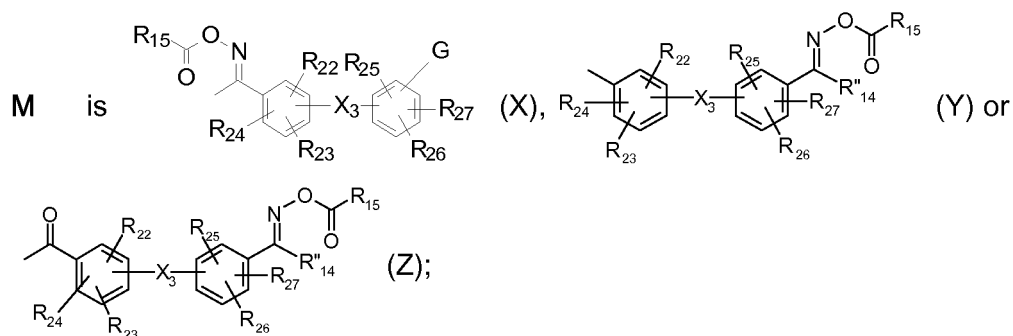
where the asterix in the definitions for Q_1 denotes the bond to L;

Q_2 is  or  where the double asterisk denotes the bond

25 to the carbazyl group and wherein the naphthyleneoyl or phenyleneoyl is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

Q_3 is phenylene, naphthylene or C_3 - C_{12} heteroarylene, all of which are substituted by

$\begin{array}{c} R_{14} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ -\text{C}-\text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{15} \end{array}$;



G is NO₂ or -COR₂₈;

L is C₁-C₂₀alkylene, C₂-C₁₂alkenylene, O-phenylene-O, O-naphthylene-O, S-C₁-C₂₀alkylene-S, S-phenylene-S, S-naphthylene-S,

C₂-C₂₀alkylene which is interrupted by one or more groups selected from the group consisting of O, S, CO, (CO)O, O(CO), phenylene and naphthylene,

or L is O-C₁-C₂₀alkylene-O, O-C₂-C₂₀alkylene-O which is interrupted by one or more groups selected from the group consisting of O, S, CO, (CO)O, O(CO), phenylene and naphthylene,

or L is S-C₂-C₂₀alkylene-S which is interrupted by one or more groups selected from the group consisting of O, S, CO, (CO)O, O(CO), phenylene and naphthylene,

wherein all radicals L as defined are unsubstituted or substituted by one or more halogen;

R''₁₄ is C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by phenyl or by phenyl which is substituted by one or more halogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉;

or R''₁₄ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl or by phenyl which is substituted by OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

or R''₁₄ is CN, CONR₁₈R₁₉, NO₂, C₁-C₄haloalkyl, S(O)_m-C₁-C₆alkyl; S(O)_m-phenyl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl or SO₂-C₁-C₆alkyl;

or R''₁₄ is SO₂O-phenyl which is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl; or is diphenyl phosphinoyl or di-(C₁-C₄alkoxy)-phosphinoyl;

or R''₁₄ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,

PO(OC_kH_{2k+1})₂, SO-C₁-C₁₀alkyl, SO₂-C₁-C₁₀alkyl, or by C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, S, C(O)O, OC(O), phenylene, naphthylene or by NR₂₁, or each

of which is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-

C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or by NR₁₈R₁₉;

R₁₅ is hydrogen, C₃-C₈cycloalkyl, C₂-C₅alkenyl, C₁-C₂₀alkoxy or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, phenyl, C₁-C₂₀alkylphenyl or CN;

5 or R₁₅ is phenyl or naphthyl each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl, halogen, CN, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

or R₁₅ is C₃-C₂₀heteroaryl, benzyloxy or phenoxy, each of which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, C₁-C₄haloalkyl or halogen;

k is an integer 1-10;

10 m is an integer 1 or 2;

R'₁₄ has one of the meanings as given for R₁₄ or is C₁-C₂₀alkyl;

R'₁₅ has one of the meanings as given for R₁₅;

X₁ is O, CO, S or a direct bond;

X₂ is O, S, SO or SO₂;

15 X₃ is O, S or NR'₂₀;

R₁₆ is hydrogen, phenyl-C₁-C₃alkyl, C₁-C₂₀alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, SH, CN, C₃-C₆alkenoxy, O(C₁-C₄alkyl), OCH₂CH₂CN, OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₁-C₄alkyl), O(CO)-(C₂-C₄)alkenyl, O(CO)-phenyl, (CO)OH, (CO)O(C₁-C₄alkyl), C₃-C₂₀cycloalkyl, SO₂-(C₁-C₄haloalkyl), O(C₁-C₄haloalkyl),

20 O(C₁-C₂₀arylene)-M, or by C₃-C₂₀cycloalkyl which is interrupted by one or more O;

or R₁₆ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁, which interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by O-C₆-C₂₀arylene-M, in which O-C₆-C₂₀arylene-M, the arylene is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl or O(C₁-C₆alkyl);

25 or R₁₆ is (CH₂CH₂O)_{n+1}H, (CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈alkyl), C₁-C₈alkanoyl, C₂-C₁₂alkenyl, C₃-C₆alkenoyl, or C₃-C₂₀cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O, S, CO or NR₂₁;

or R₁₆ is C₁-C₈alkyl-C₃-C₁₀cycloalkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more O;

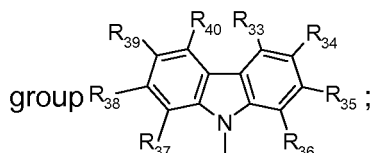
30 or R₁₆ is benzoyl which is unsubstituted or substituted by one or more C₁-C₆alkyl, halogen, OH, or C₁-C₃alkoxy;

or R₁₆ is phenyl, naphthyl or C₃-C₂₀heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN, NO₂, phenyl-C₁-C₃alkyloxy, phenoxy, C₁-C₁₂alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, N(C₁-C₁₂alkyl)₂, diphenylamino or

35 —X₁—C(=N)—O—C(=O)—R'₁₅;

- n is 1-20;
- R_{17} is hydrogen, C_2 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl or phenyl- C_1 - C_3 alkyl, wherein the C_2 - C_{12} alkenyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl or phenyl- C_1 - C_3 alkyl is uninterrupted or interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;
- 5 or R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more OH, SH, CN, C_3 - C_6 alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_2-C_4)alkenyl$, $O(CO)-(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)$ -phenyl, $COOR_{16}$ or S- C_6 - C_{20} arylene-M;
- or R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more OH, SH, CN, C_3 - C_6 alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)-(C_2-C_4)alkenyl$,
- 10 $O(CO)-(C_1-C_4alkyl)$, $O(CO)$ -phenyl or $COOR_{16}$;
- or R_{17} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} , which interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by S- C_6 - C_{20} arylene-M;
- or R_{17} is $(CH_2CH_2O)_nH$, $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8alkyl)$, C_2 - C_8 alkanoyl or C_3 - C_6 alkenoyl;
- or R_{17} is benzoyl which is unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, halogen,
- 15 OH, C_1 - C_4 alkoxy or C_1 - C_4 alkylsulfanyl;
- or R_{17} is phenyl, naphthyl or C_3 - C_{20} heteroaryl, each of which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, CN, NO_2 , phenyl- C_1 - C_3 alkyloxy, phenoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfanyl, phenylsulfanyl, $N(C_1-C_{12}alkyl)_2$, diphenylamino, $(CO)O(C_1-C_8alkyl)$, $(CO)-C_1-C_8alkyl$, $(CO)N(C_1-C_8alkyl)_2$ or
- 20
$$-X-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15} ;$$
- R_{18} and R_{19} independently of each other are hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_4 hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} alkoxyalkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl, phenyl- C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_8 alkanoyl, C_1 - C_8 alkanoyloxy, C_3 - C_{12} alkenoyl, $SO_2-(C_1-C_4haloalkyl)$ or benzoyl;
- or R_{18} and R_{19} are phenyl, naphthyl or C_3 - C_{20} heteroaryl, each of which is unsubstituted
- 25 or substituted by one or more halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_{20} alkoxy, C_1 - C_{12} alkyl, benzoyl or C_1 - C_{12} alkoxy;
- or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O, S, or NR_{21} , and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is unsubstituted
- 30 or substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{20} alkoxy, $=O$, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{31}R_{32}$, COR_{41} , NO_2 , halogen, C_1 - C_4 -haloalkyl, CN, phenyl,
$$-X-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15}$$
 or by C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;

or R₁₈ and R₁₉ together with the N-atom to which they are attached form a



R₂₀ is hydrogen, COR₄₁ or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉, PO(OC_kH_{2k+1})₂ or M;

5 or R₂₀ is C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or M;

or R₂₀ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉, M, Z,

10 $\text{—X—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$ or by C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁,

or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

15 R'₂₀ is hydrogen, COR₄₁ or C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉, NR₁₈R₁₉ or PO(OC_kH_{2k+1})₂;

or R'₂₀ is C₂-C₂₀alkyl of which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O, OC(O) or NR₂₁, wherein the interrupted C₂-C₂₀alkyl is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OR₁₆, SR₁₇, COOR₁₆, CONR₁₈R₁₉ or NR₁₈R₁₉;

20 or R'₂₀ is C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, CN, NO₂, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉,

$\text{—X—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$ or by C₁-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR₂₁,

or each of which C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl is substituted by one or more C₁-C₂₀alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, COOR₁₆,

25 CONR₁₈R₁₉, phenyl, C₃-C₈cycloalkyl, C₃-C₂₀heteroaryl, C₆-C₂₀aryloxycarbonyl, C₃-C₂₀heteroaryloxycarbonyl, OR₁₆, SR₁₇ or NR₁₈R₁₉;

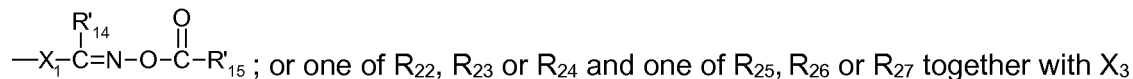
R₂₁ is hydrogen, C₁-C₂₀alkyl, C₁-C₄haloalkyl or C₂-C₂₀alkyl which is interrupted by one or more O, CO, C(O)O or OC(CO),

30 or R₂₁ is COR₄₁, phenyl-C₁-C₄alkyl or C₃-C₈cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O or CO,

or R₂₁ is phenyl or naphthyl both of which are unsubstituted or substituted by one or

more C₁-C₂₀alkyl, halogen, C₁-C₄haloalkyl, OR₁₆, SR₁₇, NR₁₈R₁₉ or $\text{—X—}\overset{\text{R}'_{14}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{—R}'_{15}$;

R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} or R_{27} independently of each other are hydrogen, COR_{41} , NO_2 or



or one of R_{22} , R_{23} or R_{24} and one of R_{25} , R_{26} or R_{27} together with X_3

and the phenyl rings to which they are attached form a heteroaromatic ring system;

R_{28} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by

one or more phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , or each of which C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl, C_6 - C_{20} aryloxycarbonyl, C_3 - C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} or

$NR_{18}R_{19}$;

R_{29} is $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $(CO)R_{16}$; or R_{29} has one of the meanings given for R_{18} and R_{19} ;

R_{30} is $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, $(CO)R_{16}$; or R_{30} has one of the meanings given for R_{16} ;

R_{31} and R_{32} independently of each other are hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_3 - C_{10} cycloalkyl or phenyl;

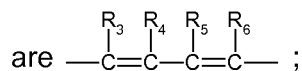
or R_{31} and R_{32} together with N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring, which is uninterrupted or is interrupted by O, S or NR_{21} , and which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring is not condensed or to which 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring a benzene ring is con-

densed;

R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} and R_{40} independently of each other are hydro-

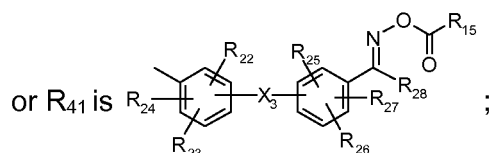
gen, $-X_1-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15}$, NO_2 , COR_{41} , C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$, halogen, CN, phenyl or C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by one or more O, S, CO or NR_{21} ;

or R_{35} and R_{36} or R_{37} and R_{38} or both, R_{35} and R_{36} and R_{37} and R_{38}



R_{41} is C_6 - C_{20} aryl or C_3 - C_{20} heteroaryl each of which is unsubstituted or substituted by one or more phenyl, halogen, C_1 - C_4 haloalkyl, CN, NO_2 , OR_{16} , SR_{17} , $NR_{18}R_{19}$ or by C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, S or NR_{21} , or each of which C_6 - C_{20} aryl

or C_3 - C_{20} heteroaryl is substituted by one or more C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, $COOR_{16}$, $CONR_{18}R_{19}$, phenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_3 - C_{20} heteroaryl, C_6 - C_{20} aryloxycarbonyl, C_3 - C_{20} heteroaryloxycarbonyl, OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$;



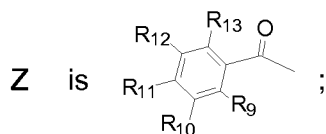
or R_{41} is hydrogen, OH, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, CO or NR_{21} , or R_{41} is C_3 - C_{20} cycloalkyl which is uninterrupted or is interrupted by O, S, CO or NR_{21} ;

- 5 R_{42} is hydrogen, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_2 - C_5 alkenyl, C_1 - C_{20} alkoxy or is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, phenyl, C_1 - C_{20} alkylphenyl or CN;

or R_{42} is phenyl or naphthyl, both of which are unsubstituted or substituted by one or more C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, halogen, CN, OR_{16} , SR_{17} or $NR_{18}R_{19}$;

- 10 or R_{42} is benzyloxy or phenoxy both of which are unsubstituted or substituted one or more C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl or halogen.

2. Compounds of the formula I, II, III or IV according to claim 1, wherein



- 15 Z_1 is C_7 - C_{20} aryl, which is unsubstituted or substituted by one or more identical or different R_{10} ;

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are hydrogen;

R_{10} and R_{12} are hydrogen;

R_{11} is hydrogen, OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

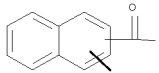
- 20 R_9 and R_{13} independently of each other are OR_{16} or C_1 - C_{20} alkyl;

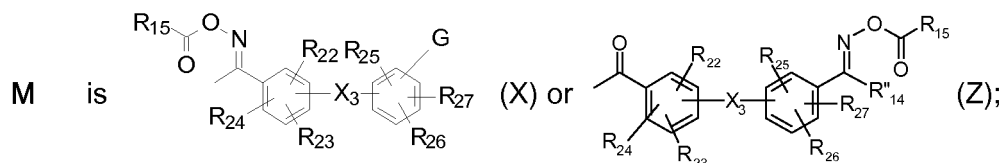
R_{14} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by one or more NO_2 , OR_{16} ,

$NR_{18}R_{19}$ or C_1 - C_{20} alkyl which C_1 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by SR_{17} ;

Q is C_6 - C_{20} arylene;

Q_1 is C_1 - C_{20} alkylene;

- 25 Q_2 is  where the double asterisk denotes the bond to the carbazyl group;



G is $-COR_{28}$;

L is O- C_1 - C_{20} alkylene-O, O- C_2 - C_{20} alkylene-O which is interrupted by one or more O;

- R''_{14} is C_1 - C_{20} alkyl or C_6 - C_{20} aryl which C_6 - C_{20} aryl is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl;
- R_{15} is C_1 - C_{20} alkyl;
- R'_{14} is C_1 - C_{20} alkyl;
- 5 R'_{15} is C_1 - C_{20} alkyl;
- X_3 together with R_{24} and R_{27} and the phenyl rings to which they are attached forms a heteroaromatic ring system;
- R_{16} is C_1 - C_{20} alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, $O(C_1$ - C_4 alkyl), $O(CO)$ -(C_1 - C_4 alkyl) or $O(C_1$ - C_{20} arylene)-M;
- 10 or R_{16} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, which interrupted C_2 - C_{20} alkyl is substituted by O - C_6 - C_{20} arylene-M, in which O - C_6 - C_{20} arylene-M, the arylene is unsubstituted or substituted by $O(C_1$ - C_6 alkyl);
- or R_{16} is C_1 - C_8 alkanoyl;
- R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is unsubstituted or substituted by $COOR_{16}$;
- 15 R_{18} and R_{19} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl,
- or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a 5- or 6-membered saturated or unsaturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O,
- or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a group
-
- 20 R_{20} is C_1 - C_{20} alkyl or C_2 - C_{20} alkyl of which is interrupted by one or more O, wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is unsubstituted or substituted by $NR_{18}R_{19}$;
- or R_{20} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by $-X_1-\overset{R'_{14}}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-R'_{15}$;
- R_{22} , R_{23} , R_{25} and R_{26} are hydrogen,
- R_{24} and R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a
- 25 heteroaromatic ring system;
- R_{28} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl;
- R_{33} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} and R_{40} independently of each other are hydrogen;
- R_{34} is $-X_1-\overset{R'_{14}}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-R'_{15}$;
- R_{39} is COR_{41} ;
- 30 R_{41} is C_6 - C_{20} aryl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{20} alkyl.

3. Compounds of the formula I, II, III or IV according to claim 2, wherein

Z_1 is C_7 - C_{20} aryl, which is substituted by R_{10} ;

R''_{14} is C_1 - C_{20} alkyl or C_6 - C_{20} aryl which is substituted by C_1 - C_{20} alkyl;

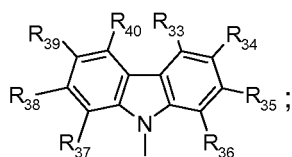
R_{16} is C_1 - C_{20} alkyl, which is unsubstituted or substituted by one or more halogen, OH, $O(C_1-C_4\text{alkyl})$, $O(CO)-(C_1-C_4\text{alkyl})$ or $O(C_1-C_{20}\text{arylene})-M$;

- 5 or R_{16} is C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by one or more O, which interrupted C_2 - C_{20} alkyl is substituted by $O-C_6-C_{20}\text{arylene}-M$, in which $O-C_6-C_{20}\text{arylene}-M$, the arylene is substituted by $O(C_1-C_6\text{alkyl})$;

or R_{16} is C_1 - C_8 alkanoyl;

R_{17} is C_1 - C_{20} alkyl which is substituted by $COOR_{16}$;

- 10 R_{18} and R_{19} independently of each other are C_1 - C_{20} alkyl,
or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a 6-membered saturated ring which is uninterrupted or is interrupted by O,
or R_{18} and R_{19} together with the N-atom to which they are attached form a group



- 15 R_{20} is C_1 - C_{20} alkyl or C_2 - C_{20} alkyl of which is interrupted by one or more O, wherein the interrupted C_2 - C_{20} alkyl is substituted by $NR_{18}R_{19}$;

or R_{20} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by $-X-\overset{\overset{R'_{14}}{|}}{C}=N-O-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'_{15}$;

R_{24} and R_{27} together with X_3 and the phenyl rings to which they are attached form a carbazoyl ring system;

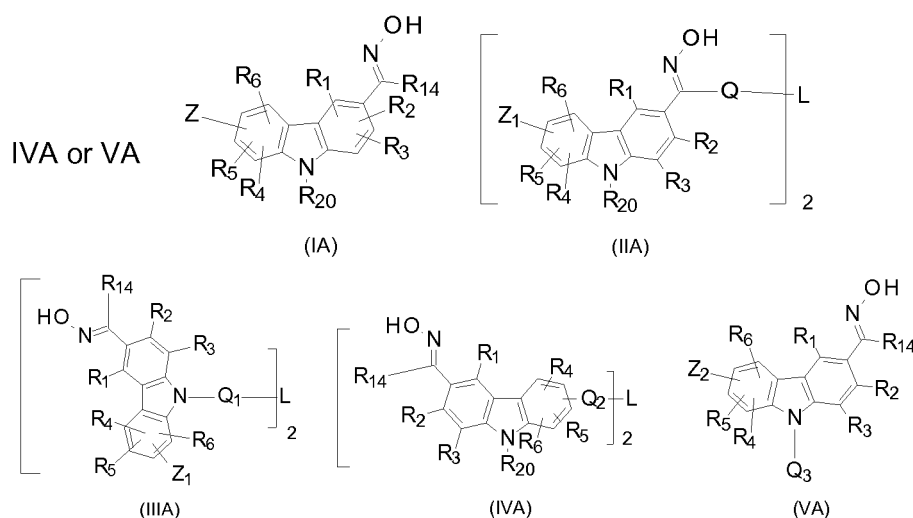
- 20 R_{28} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by C_1 - C_{20} alkyl;
 R_{41} is C_6 - C_{20} aryl which is substituted by C_1 - C_{20} alkyl.

4. A photopolymerizable composition comprising

- (a) at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound and
25 (b) as photoinitiator, at least one compound of the formula I, II, III, IV or V as defined in claim 1.

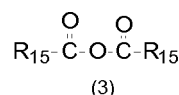
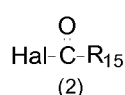
5. A photopolymerizable composition according to claim 4, wherein the component (a)
is a resin obtained by the reaction of a saturated or unsaturated polybasic acid anhy-
30 dride with a product of the reaction of an epoxy resin and an unsaturated monocarbox-
ylic acid.

6. A photopolymerizable composition according to claim 4, additionally to the photoinitiator (b) comprising at least one further photoinitiator (c), and/or other additives (d).
7. A photopolymerizable composition according to claim 6 as further additive (d) comprising a pigment or a mixture of pigments or a mixture of one or more pigments with one or more dyes.
8. A photopolymerizable composition according to claim 7 as further additive (d) comprising a dispersant or a mixture of dispersants.
9. A photopolymerizable composition according to anyone of claims 4-8, comprising 0.05 to 25 % by weight of the photoinitiator (b), or the photoinitiators (b) and (c), based on the composition.
10. A photopolymerizable composition according to anyone of claims 4-9 as further additive (d) comprising a photosensitizer, in particular a compound selected from the group consisting of benzophenone, benzophenone derivatives, thioxanthone, thioxanthone derivatives, anthraquinone, anthraquinone derivatives, coumarin and coumarine derivatives.
11. A photopolymerizable composition according to anyone of claims 4-10 additionally comprising a binder polymer (e), in particular a copolymer of methacrylate and methacrylic acid.
12. A process for the preparation of a compound of the formula I, II, III, IV or V according to claim 1 by reacting the corresponding oxime compound of formula IA, IIA, IIIA,



wherein **Z**, **Z**₁, **Z**₂, **Q**, **Q**₁, **Q**₂, **Q**₃, **L**, **R**₁, **R**₂, **R**₃, **R**₄, **R**₅, **R**₆, **R**₂₀, and **R**₁₄ are as defined in claim 1,

with an acyl halide of the formula 2 or an anhydride of the formula 3

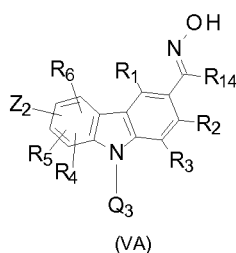
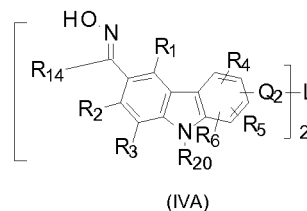
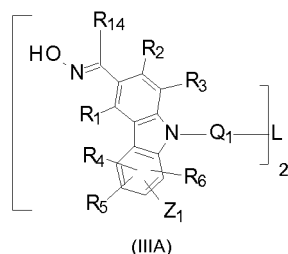
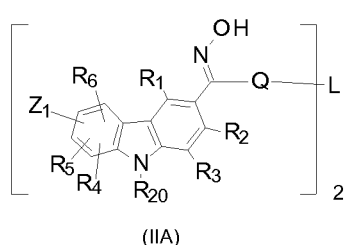
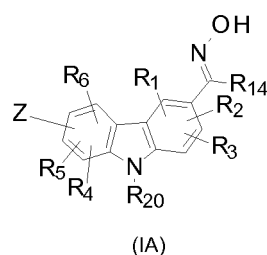


- 5 wherein **Hal** is a halogen, in particular Cl, and **R**₁₅ is as defined in claim 1, in the presence of a base or a mixture of bases.

13. A process for the photopolymerization of compounds containing ethylenically unsaturated double bonds, which comprises irradiating a composition according to any-
10 one of claims 4-11 with electromagnetic radiation in the range from 150 to 600 nm, or with electron beam or with X-rays.

14. A color filter prepared by providing red, green and blue picture elements and optionally a black matrix, all comprising a photosensitive resin and a pigment on a trans-
15 parent substrate and providing a transparent electrode either on the surface of the substrate or on the surface of the color filter layer, wherein said photosensitive resin comprises a polyfunctional acrylate monomer, an organic polymer binder and a photopolymerization initiator of formula I, II, III, IV or V as defined in claim 1.

- 20 15. Compounds of the IA, IIA, IIIA, IVA or VA



wherein Z, Z₁, Z₂, Q, Q₁, Q₂, Q₃, L, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₂₀, and R₁₄ are as defined in claim 1.

16. A coated substrate which is coated on at least one surface with a composition according to claim 4.

17. A process for the photographic production of relief images, in which a coated substrate according to claim 16 is subjected to imagewise exposure and then the unexposed portions are removed with a developer.

10

18. Use of a compound of the formula I, II, III, IV or V according to claim 1 for the photopolymerization of a composition comprising at least one ethylenically unsaturated photopolymerizable compound.

15 19. Process according to claim 13 for producing pigmented and nonpigmented paints and varnishes, powder coatings, printing inks, printing plates, adhesives, dental compositions, gel coats, photoresists, for encapsulating electrical and electronic components, for producing magnetic recording materials, micromechanical parts, waveguides, optical switches, plating masks, colour proofing systems, glass fibre cable coatings,
20 screen printing stencils, three-dimensional objects by means of stereolithography, image recording materials for holographic recordings, microelectronic circuits, decolorizing materials, formulations containing microcapsules.

Abstract

Oxime ester compounds of the formula I, II, III, IV or V, wherein Z is for example (formula A); Z₁ for is NO₂, unsubstituted or substituted C₇-C₂₀aroyl or unsubstituted or substituted C₄-C₂₀heteroaroyl; provided that at least one Z₁ is other than NO₂; Z₂ is for example unsubstituted or substituted C₇-C₂₀aroyl; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆ for example are hydrogen, halogen, or unsubstituted or substituted C₁-C₂₀alkyl, unsubstituted or substituted C₆-C₂₀aryl, or unsubstituted or substituted C₄-C₂₀heteroaryl; R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ and R₁₃ for example are hydrogen, halogen, OR₁₆, unsubstituted or substituted C₁-C₂₀alkyl; *provided that* R₉ and R₁₃ are neither hydrogen nor fluorine; R₁₄ is for example unsubstituted or substituted C₆-C₂₀aryl or C₃-C₂₀heteroaryl Q is for example C₆-C₂₀arylene or C₃-C₂₀heteroarylene; Q₁ is -C₁-C₂₀alkylene-CO-; Q₂ is naphthoylene; Q₃ is for example phenylene; L is for example O-alkylene-O-; R₁₅ is for example hydrogen or C₁-C₂₀alkyl; R₂₀ is for example hydrogen, or unsubstituted or substituted C₁-C₂₀alkyl; are effective photoinitiators.