



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1014009A5

NUMERO DE DEPOT : 2000/0621

Classif. Internat. : C07C C07D C08F

Date de délivrance le : 04 Février 2003

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Octobre 2000 à 20H05 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
Klybeckstrasse 141, CH-4057 BASEL(SUISSE)

représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes) S.c.A.,
Avenue Gabrielle Petit 2 - B 7940 BRUGELLETTE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, sur base de la demande divisionnaire issue de la demande initiale n° 9900431 déposée en date du 21/06/99, pour : COMPOSE PHOTO-INITIATEUR, COMPOSITION LE CONTENANT, ET LEURS UTILISATIONS.

INVENTEUR(S) : Matsumoto Akira, B-102, 56, Higashiura-machi, Ichijyoji, Sakyo-ku, Kyoto City 606 (JP); Hidetaka Oka, 18-27, Suenari-cho, Takarazuka, Hyogo 665 (JP); Ohwa Masaki, 1-1-4, Kotoku-cho, Nada-ku, Kobe City 657 (JP)

PRIORITE(S) 26.06.98 EP EPA98810595

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 04 Février 2003
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

L. WUYTS
CONSEILLER

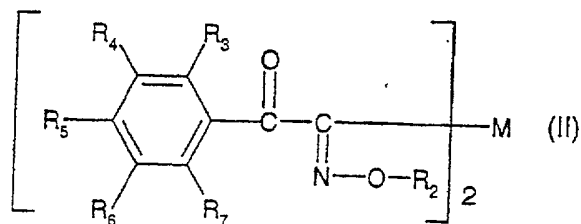
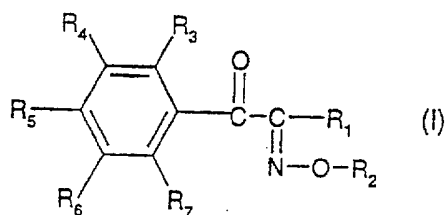
"Composé photo-initiateur, composition le contenant,
et leurs utilisations"

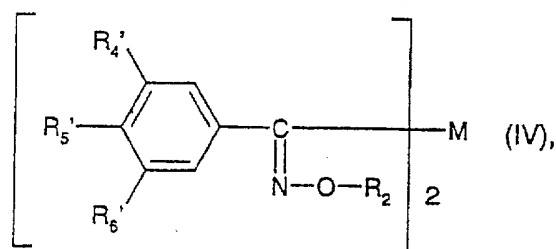
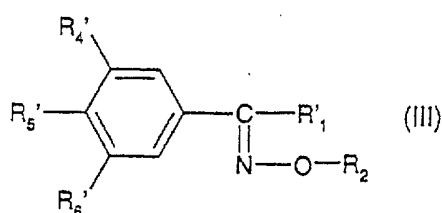
L'invention concerne de nouvelles O-acyloximes et leur utilisation comme photo-initiateurs dans des compositions photopolymérisables.

D'après le brevet US 3 558 309, on sait que certains dérivés d'esters d'oxime sont des photo-initiateurs. Le brevet US 4 255 515 fait connaître des esters d'oxime. Le brevet US 4 590 145 fait connaître plusieurs esters d'oximes à substituant *p*-diméthyl- et *p*-diéthylamino. Le brevet US 4 202 697 fait connaître des esters d'oxime à substituant acrylamino. Certains esters de *p*-alcoxyphényloxime sont décrits dans *Chemical Abstract* N° 96:52526c, *J. Chem. Eng. Data* 9 (3), 403-404 (1964), *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* 41 (5) 573-578 (1994), JP 62-273259-A (= *Chemical Abstract* 109:83463w), JP 62-286961-A (= Derwent N° 88-025703/04), JP 62-201859-A (= Derwent N° 87-288481/41), JP 62-184056-A (= Derwent N° 87-266739/38), US 5 019 482 et *J. of Photochemistry and Photobiology A* 107, 261-269 (1997).

Dans la technologie de la photopolymérisation, il existe encore un besoin de photo-initiateurs très réactifs, faciles à préparer et faciles à manipuler. De plus, ces nouveaux photo-initiateurs doivent répondre aux grandes exigences de l'industrie pour ce qui concerne des propriétés telles que, par exemple, la stabilité thermique et la stabilité au stockage.

On a découvert le fait surprenant que les composés répondant aux formules I, II, III et IV exercent une action étonnamment bonne dans les réactions de photopolymérisation :





formules dans lesquelles

R_1 est un groupe phényle qui est n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , phényle, halogéno, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un
 5 groupe alkyle en C_1-C_{20} ; ou est un groupe alkyle en C_2-C_{20} facultativement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe cycloalkyle en C_5-C_8 , alcanoyle en C_2-C_{20} ; ou est un groupe benzoyle qui n'est pas subs-
 10 titué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , phényle, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxy-
 15 carbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe $CONR_{10}R_{11}$, CN , NO_2 , halogénoalkyle en C_1-C_4 , $S(O)_m$ -alkyle en C_1-C_6 ; ou est un groupe $S(O)_m$ -aryle en C_6-C_{12} non substitué ou substitué par
 20 un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} ; ou est un groupe SO_2O -alkyle en C_1-C_6 , SO_2O -aryle en C_6-C_{10} ou diphénylphosphinoyle ;

m est 1 ou 2 ;

R_1' est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} faculta-
 25 tivement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultati-
 vement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ;
 ou est un groupe phénoxy-carbonyle qui n'est pas substitué ou
 est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 ,
 halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe cyclo-
 30 alkyle en C_5-C_8 , $CONR_{10}R_{11}$ ou CN , ou est un groupe phényle

substitué par SR_9 , auquel cas un cycle penta- ou hexagonal est facultativement formé par l'intermédiaire du radical R_9 en établissant une liaison avec un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et R_6' ; ou bien, si
 5 au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' peut aussi être un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, OH, OR_2 , phényle, phényle halogéné ou phényle substitué par SR_9 , lequel groupe alkyle en C_1-C_{12} est facultativement interrompu par -O- ou -NH-(CO)- ;
 10

R_2 est un groupe alcanoyle en C_2-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno ou CN ; ou est un groupe alcénoyle en C_4-C_6 , à condition que la double liaison ne soit pas conjuguée avec
 15 le groupe carbonyle ; ou est un groupe benzoyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, CN, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_6 ; ou est un groupe phénoxcarbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué
 20 par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 ou halogéno ;

chacun de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 , indépendamment des autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclopentyle, cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs
 25 groupes OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe benzyle, benzoyle, alcanoyle en C_2-C_{12} ; ou est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs -O- et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxcarbonyle ; ou est un groupe OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 ou
 30 $NR_{10}R_{11}$, les substituants OR_8 , SR_9 et $NR_{10}R_{11}$ formant facultativement des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 , R_9 , R_{10} et/ou R_{11} avec d'autres substituants présents sur le noyau phényle ou avec l'un des
 35 atomes de carbone du noyau phényle ;

à condition qu'au moins l'un des groupes R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 soit OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

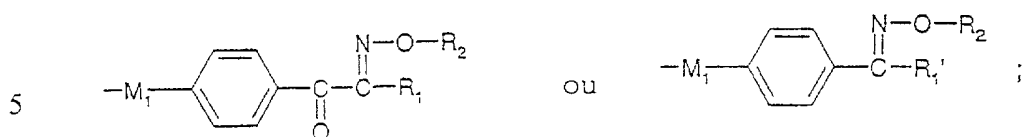
chacun de R_4' , R_5' et R_6' , indépendamment des autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclopentyle, cyclohexyle ; ou est un groupe
5 phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe benzyle, benzoyle, alcanoyle en C_2-C_{12} ; ou est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs -O- et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs
10 groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxycarbonyle ; ou est un groupe OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 ou $NR_{10}R_{11}$, les substituants OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 ou $NR_{10}R_{11}$, formant facultativement des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 , R_9 , R_{10} et/ou R_{11} avec
15 d'autres substituants présents sur le noyau phényle ou avec l'un des atomes de carbone du noyau phényle ;

à condition qu'au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' soit OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

et à condition que si R_5' est un groupe méthoxy
20 ou éthoxy et R_4' et R_6' sont tous deux simultanément l'hydrogène et R_1' est CN, R_2 n'est pas un groupe benzoyle, 4-(alkyle en C_1-C_{10})benzoyle, isopropoxycarbonyle ou 4-chlorophénoxycarbonyle ;

R_8 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ;
25 ou un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est substitué par un ou plusieurs groupes -OH, -SH, -CN, alcoxy en C_1-C_4 , alcénoxy en C_3-C_6 , $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(alkyle\ en\ C_1-C_4)$, $-O(CO)-alkyle$ en C_1-C_4 , $-O(CO)-phényle$, $-(CO)OH$ ou $-(CO)O(alkyle\ en\ C_1-C_4)$; ou est un groupe alkyle en C_2-C_6
30 qui est interrompu par un ou plusieurs -O- ; ou est un groupe $-(CH_2CH_2O)_nH$, alcanoyle en C_2-C_8 , alcényle en C_3-C_{12} , alcénoyle en C_3-C_6 , cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en

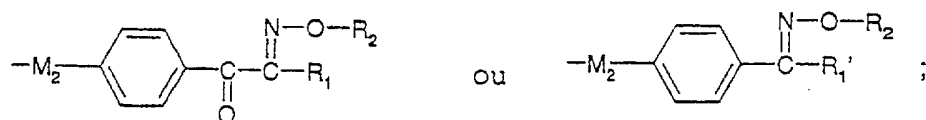
C_1-C_4 ; ou est un groupe phényl(alkyle en C_1-C_3),
 Si(alkyle en C_1-C_3)₂(phényle)_{3- x} , ou un groupe



n est de 1 à 20,

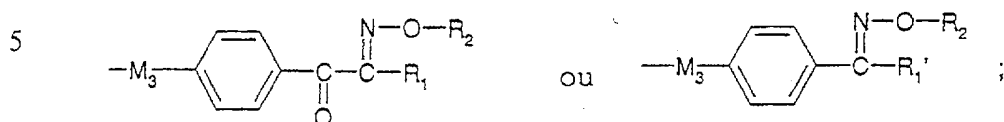
r est 1, 2 ou 3 ;

R_9 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,
 10 alcényle en C_3-C_{12} , cyclohexyle ; ou est un groupe alkyle
 en C_2-C_6 qui est substitué par un ou plusieurs groupes
 -OH, -SH, -CN, alcoxy en C_1-C_4 , alcénoxy en C_3-C_6 ,
 -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(alkyle en C_1-C_4), -O(CO)-alkyle
 en C_1-C_4 , -O(CO)-phényle, -(CO)OH ou -(CO)O(alkyle en
 15 C_1-C_4) ; ou est un groupe alkyle en C_2-C_{12} qui est
 interrompu par un ou plusieurs -O- ou -S- ; ou est un
 groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué
 par un ou plusieurs groupes halogéno, alkyle en C_1-C_{12} ou
 alcoxy en C_1-C_4 ; ou est un groupe phényl(alkyle en C_1-C_3)
 20 ou un groupe



25 chacun de R_{10} et R_{11} , indépendamment de l'autre,
 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , hydroxyalkyle
 en C_2-C_4 , alcoxyalkyle en C_2-C_{10} , alcényle en C_3-C_5 ,
 cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényl(alkyle en C_1-C_3) ; ou est un
 groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué
 30 par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en
 C_1-C_4 ; ou est un groupe alcanoyale en C_2-C_3 , alcénoyle en
 C_3-C_6 ou benzoyale ; ou bien R_{10} et R_{11} forment ensemble un
 groupe alkylène en C_2-C_6 facultativement interrompu par
 -O- ou -NR₈- et/ou facultativement substitué par un ou

plusieurs groupes hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, alcanoyloxy en C₂-C₄ ou benzoyloxy ; ou bien, lorsque R₁₀ est l'hydrogène, R₁₁ peut être un groupe de formule



M est un groupe alkylène en C₁-C₁₂, cyclohexylène, phénylène, -(CO)O-(alkylène en C₂-C₁₂)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- ou -(CO)-(alkylène en C₂-C₁₂)-(CO)- ;

M₁ est une liaison directe ou un groupe alkylène-oxy en C₁-C₁₂ facultativement interrompu par 1 à 5 -O-, -S- et/ou -NR₁₀- ;

15 M₂ est une liaison directe ou un groupe alkylène-S- en C₁-C₁₂ facultativement interrompu par 1 à 5 -O-, -S- et/ou -NR₁₀- ;

M₃ est une liaison directe, un groupe pipérazino ; ou est un groupe alkylène-NH- en C₁-C₁₂ facultativement interrompu par 1 à 5 -O-, -S- et/ou -NR₁₀- ;

à condition que

(i) si R₅ est un groupe méthoxy et R₂ est un groupe benzoyle ou acétyle, alors R₁ n'est pas un groupe phényle ;

25 (ii) si R₅ est un groupe méthoxy et R₁ est un groupe éthoxycarbonyle, alors R₂ n'est pas un groupe benzoyle ou éthoxycarbonyle ;

(iii) si R₅ est un groupe méthoxy et R₁ est un groupe 4-méthoxybenzoyle, alors R₂ n'est pas un groupe éthoxycarbonyle ;

30 (iv) si R₅ est un groupe méthacroylamino et R₁ est un groupe méthyle, alors R₂ n'est pas un groupe benzoyle ;

- (v) si R_5 et R_4 sont tous deux OR_8 ou R_5 et R_6 sont tous deux OR_8 et ces groupes OR_8 forment ensemble un cycle par l'intermédiaire de R_8 en donnant ainsi $-O-CH_2-O-$, et R_1 est un groupe méthyle, alors R_2 n'est pas un groupe acétyle ;
- (vi) si R_4 , R_5 et R_6 sont simultanément des groupes méthoxy et R_1 est un groupe éthoxycarbonyl, alors R_2 n'est pas un groupe acétyle ;
- (vii) si R_5 est un groupe méthoxy et R_4 et R_6 sont simultanément des groupes acétoxy, et R_1 est un groupe éthyle, alors R_2 n'est pas un groupe acétyle ;
- (viii) si, dans la formule III, R_1' est un groupe méthyle, R_5' est un groupe phénylthio et R_4' et R_6' sont tous deux H, alors R_2 n'est pas un groupe 4-chloro-benzoyle,
- et dans lesquelles l' α -acétoxyimino-p-aminophénylacétate d'éthyle est exclu.

Les composés des formules I, II, III et IV sont caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un substituant alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, alkylamino ou arylamino directement lié au groupe phényle ou benzoyle lié à l'atome de carbone de la fonction oximino.

Les groupes phényle substitués sont substitués une à quatre fois, par exemple une, deux ou trois fois, notamment deux fois. Les substituants sur le noyau phényle sont de préférence fixés à la position 4 ou en configuration 3,4, 3,4,5, 2,6 ou 2,4,6 sur le noyau phényle, notamment aux positions 4 ou 3,4.

Un groupe alkyle en C_1-C_{20} est linéaire ou ramifié et c'est, par exemple, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , C_1-C_{14} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 ou C_1-C_4 ou alkyle en C_4-C_{12} ou C_4-C_8 . Des exemples en sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, *tert*-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, octadécyle et icosyle. Les groupes alkyle en C_1-C_{12} , alkyle en C_2-C_{12} , alkyle en C_1-C_8 , alkyle en C_1-C_6 , alkyle en C_2-C_6 et alkyle en C_1-C_4 sont définis comme ci-dessus pour un groupe alkyle en C_1-C_{20} à concurrence du nombre correspondant d'atomes de carbone.

Un groupe alkyle en C_2-C_{20} qui est interrompu par un ou plusieurs -O- est, par exemple, interrompu 1 à 9, 1 à 5, 1 à 3 ou une ou deux fois par -O-. Deux atomes O sont séparés par au moins deux groupes méthylène, c'est-à-dire un groupe éthylène. Les groupes alkyle sont linéaires ou ramifiés. Par exemple, il apparaît les motifs structuraux suivants $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ où $y = 1$ à 9, $-(CH_2-CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ ou $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$. Un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est interrompu par 1 ou 2 -O- est par exemple $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OCH_2CH_3$ ou $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$.

Un groupe hydroxyalkyle en C_2-C_4 est un groupe alkyle en C_2-C_4 qui est substitué par un ou deux groupes OH. Le groupe alkyle est linéaire ou ramifié. Des exemples sont

les groupes 2-hydroxyéthyle, 1-hydroxyéthyle, 1-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle, 3-hydroxypropyle, 1-hydroxybutyle, 4-hydroxybutyle, 2-hydroxybutyle, 3-hydroxybutyle, 2,3-dihydroxypropyle ou 2,4-dihydroxybutyle.

5 Un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} est, par exemple, un groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclo-dodécyle, notamment cyclopentyle et cyclohexyle, de préférence cyclohexyle.

10 Un groupe alcoxy en C_1-C_4 est linéaire ou ramifié et c'est, par exemple, un groupe méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, *n*-butyloxy, *sec*-butyloxy, isobutyloxy ou *tert*-butyloxy.

Un groupe alcoxyalkyle en C_2-C_{10} est un groupe alkyle en C_2-C_{10} qui est interrompu par un atome O. Un groupe
15 alkyle en C_2-C_{10} est défini comme ci-dessus pour un groupe alkyle en C_1-C_{20} à concurrence du nombre correspondant d'atomes de carbone. Des exemples en sont les groupes méthoxyméthyle, méthoxyéthyle, méthoxypropyle, éthoxyméthyle, éthoxyéthyle, éthoxypropyle, propoxyméthyle,
20 propoxyéthyle, propoxypropyle.

Un groupe alcanoyle en C_2-C_{20} est linéaire ou ramifié et c'est, par exemple, un groupe alcanoyle en C_2-C_{18} , C_2-C_{14} , C_2-C_{12} , C_2-C_8 , C_2-C_6 ou C_2-C_4 ou alcanoyle en C_4-C_{12} ou C_4-C_8 . Des exemples en sont les groupes acétyle,
25 propionyle, butanoyle, isobutanoyle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle, nonanoyle, décanoyle, dodécanoyle, tétradécanoyle, pentadécanoyle, hexadécanoyle, octadécanoyle, eicosanoyle, de préférence acétyle. Les groupes alcanoyle en C_2-C_{12} , alcanoyle en C_2-C_8 , alcanoyle en C_2-C_6 et alcanoyle
30 en C_2-C_4 sont définis comme ci-dessus pour un groupe alcanoyle en C_2-C_{20} à concurrence du nombre correspondant d'atomes de carbone.

Un groupe alcanoyloxy en C_2-C_4 est linéaire ou ramifié, par exemple un groupe acétyloxy, propionyloxy,
35 butanoyloxy, isobutanoyloxy, de préférence acétyloxy.

Un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} est un groupe linéaire ou ramifié et c'est, par exemple, un groupe

méthoxycarbonate, éthoxycarbonate, propoxycarbonate, *n*-butyloxycarbonate, isobutyloxycarbonate, 1,1-diméthylpropoxycarbonate, pentyloxycarbonate, hexyloxycarbonate, heptyloxycarbonate, octyloxycarbonate, nonyloxycarbonate, 5 décyloxycarbonate ou dodécyloxycarbonate, notamment méthoxycarbonate, éthoxycarbonate, propoxycarbonate, *n*-butyloxycarbonate ou isobutyloxycarbonate, de préférence méthoxycarbonate.

Un groupe alcoxycarbonate en C_2-C_6 et un groupe 10 alcoxycarbonate en C_2-C_4 sont définis comme ci-dessus pour le groupe alcoxycarbonate en C_2-C_{12} à concurrence du nombre correspondant d'atomes de carbone.

Un groupe alcoxycarbonate en C_2-C_{12} qui est interrompu par un ou plusieurs -O- est linéaire ou ramifié. Deux 15 atomes O sont séparés par au moins deux groupes méthylène, c'est-à-dire un groupe éthylène.

Le groupe phénoxycarbonate est $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ . Les

groupes phénoxycarbonate substitués sont substitués une à quatre fois, par exemple une, deux ou trois fois, notamment 20 deux ou trois fois. Les substituants sur le noyau phényle sont de préférence fixés aux positions 4 ou 3,4, 3,4,5, 2,6, 2,4 ou 2,4,6 sur le noyau phényle, notamment à la position 4 ou 3,4.

Un groupe phényl(alkyle en C_1-C_3) est par exemple 25 un groupe benzyle, phényléthyle, α -méthylbenzyle ou α,α -diméthylbenzyle, notamment benzyle.

Les groupes alcényle en C_3-C_{12} peuvent être mono- ou polyinsaturés et sont, par exemple, des groupes allyle, méthallyle, 1,1-diméthylallyle, 1-butényle, 3-butényle, 30 2-butényle, 1,3-pentadiényle, 5-hexényle, 7-octényle ou dodécényle, notamment allyle.

Les groupes alcénoxy en C_3-C_6 peuvent être mono- ou polyinsaturés et sont, par exemple, des groupes allyloxy, méthallyloxy, butényloxy, penténoxy, 1,3-pentadiényloxy, 35 5-hexényloxy.

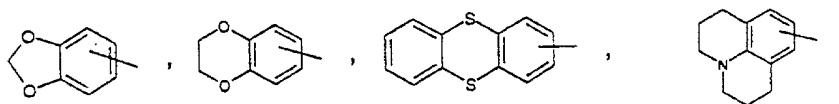
Les groupes alcénoyle en C_3-C_6 peuvent être mono- ou polyinsaturés et sont, par exemple, des groupes propénoyle, 2-méthylpropénoyle, buténoyle, penténoyle, 1,3-pentadiénoyle, 5-hexénoyle.

5 Le groupe méthylsulfanyle est $-SCH_3$.

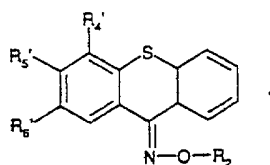
Un halogène est le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, notamment le fluor, le chlore ou le brome, de préférence le fluor ou le chlore.

10 Un groupe aryle en C_6-C_{12} est, par exemple, un groupe phényle, 1-naphtyle, 2-naphtyle, de préférence phényle.

Si les substituants OR_8 , SR_9 et $NR_{10}R_{11}$ sur un noyau phényle forment des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 , R_9 , R_{10} et/ou R_{11} avec d'autres substituants présents sur le noyau phényle ou avec l'un des atomes de carbone du noyau phényle, on obtient des structures comprenant deux ou quatre cycles (y compris le noyau phényle). Des exemples en sont



20 Si R_1' est un groupe phényle qui est substitué par SR_9 , où un cycle penta- ou hexagonal est facultativement formé par l'intermédiaire du radical R_9 en établissant une liaison avec un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et R_6' , la structure suivante peut par exemple être formée



25 Les composés de formule III dans lesquels R_9 est un groupe phényle et R_2 est un groupe benzyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène sont de préférence exclus de la définition susmentionnée.

Des composés préférés sont ceux de formules I et III dans lesquels

R_1 est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , phényle, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe alkyle en C_1-C_{20} facultativement interrompu par un ou plusieurs -O- et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe halogénalkyle en C_1-C_4 ;

R_1' est un groupe phénoxy-carbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est $-CONR_{10}R_{11}$; ou bien, si au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' peut aussi être un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, OH, OR_2 , phényle, phényle halogéné ou phényle substitué par SR_9 , lequel groupe alkyle en C_1-C_{12} est facultativement interrompu par -O- ou -NH-(CO)- ;

R_2 est un groupe alcanoyle en C_2-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ou est un groupe alcénoyle en C_4-C_6 , à condition que la double liaison ne soit pas conjuguée avec le groupe carbonyle ; ou est un groupe benzoyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 ou halogéno ;

R_3 et R_7 sont l'hydrogène ;

chacun de R_4 , R_6 , R_4' et R_6' , indépendamment des autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , OR_8 ou SR_9 , les substituants OR_8 et SR_9 formant facultativement des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 et/ou R_9 avec d'autres substituants présents sur le noyau phényle ou avec l'un des atomes de carbone du noyau phényle ; et

R_5 et R_5' sont OR_8 ou SR_9 .

Des composés particulièrement préférés sont ceux de formule I ou III dans lesquels au moins l'un de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 ou de R_4' , R_5' et R_6' est SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$.

D'autres composés préférés de formule I sont tels que, dans la formule I, R_3 et R_7 sont l'hydrogène et R_4 et R_5 sont tous deux OR_8 .

- 5 Dans des composés particuliers de formule I ou III, R_3 , R_4 et R_7 ou R_4' et R_6' sont l'hydrogène et R_5 ou R_5' est SR_9 . En particulier, des composés particulièrement préférés sont de tels composés où R_9 est un groupe phényle, c'est-à-

dire les composés dans lesquels R_5 ou R_5' est $-s-\text{C}_6\text{H}_5$.

- Des composés préférés de formule III sont ceux dans
10 lesquels R_1' est un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno ou phényle, notamment ceux dans lesquels R_5' est SR_9 , en particulier $-s-\text{C}_6\text{H}_5$.

- Un intérêt supplémentaire est porté aux formules I,
15 II, III ou IV dans lesquelles

R_1 est un groupe phényle ou alkyle en C_1-C_{12} ;

- R_1' est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_4 , ou un groupe phényle qui est substitué par SR_9 , où un cycle penta- ou hexagonal est formé par l'intermédiaire du groupe
20 R_9 en établissant une liaison à un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et R_6' ; ou, si au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' est un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un groupe phényle ou un ou plusieurs atomes de fluor ;

- 25 R_2 est un groupe alcanoyle en C_2-C_4 , ou un groupe benzoyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou halogéno ;

R_3 , R_6 et R_7 sont l'hydrogène ;

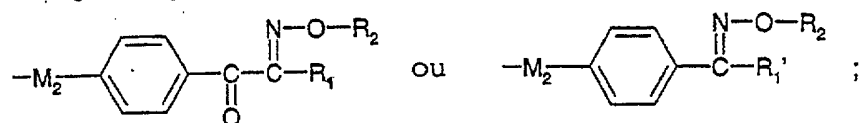
- 30 chacun de R_4 et R_5 , indépendamment de l'autre, est l'hydrogène ou un groupe OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

chacun de R_4' et R_5' , indépendamment de l'autre, est

l'hydrogène ou un groupe OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

R_6' est l'hydrogène ;

R_8 et R_9 sont des groupes alkyle en C_1-C_4 , phényle ou



R_{10} et R_{11} sont des groupes méthyle ou éthyle, ou bien R_{10} et R_{11} forment ensemble un groupe alkylène en

5 C_2-C_6 qui interrompu par $-O-$;

M est un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; et

M_2 est une liaison directe.

Un intérêt supplémentaire est porté aux composés de formule III dans lesquels R_4' et R_6' sont l'hydrogène

10 et R_5' est SR_9 .

De préférence, R_1 est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , phényle, halogéno, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$, ou bien R_1 est un groupe alkyle en C_1-C_{20} qui n'est pas

15 substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , phényle, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$.

En particulier, des composés préférés sont ceux dans lesquels au moins l'un des groupes R_3 à R_7 est SR_9 ou OR_8 , ou notamment ceux dans lesquels au moins l'un des groupes R_3

20 à R_7 est $NR_{10}R_{11}$ ou SR_9 , en particulier SR_9 .

R_5 est de préférence SR_9 , OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$, notamment SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$, en particulier SR_9 . Les composés des formules I et III sont préférés.

D'autres composés préférés sont ceux dans lesquels

25 R_3 et R_7 sont l'hydrogène.

R_1 est de préférence un groupe alkyle en C_1-C_{12} .

R_2 est de préférence un groupe benzoyle, méthylbenzoyle, diméthylbenzoyle ou acétyle.

R_6' est de préférence l'hydrogène.

30 R_1' est de préférence un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou 4-(alkylthio en C_1-C_4)phényle.

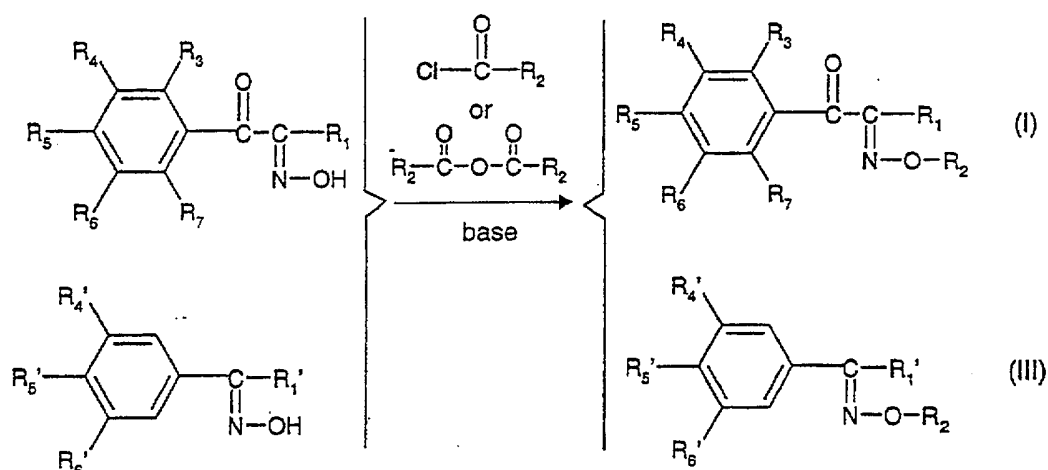
R_5' est de préférence un groupe alkylthio en C_1-C_4 ou phénylthio.

Des composés préférés selon la présente invention

35 sont le O-benzoate de 2-oxime de 1-(4-phénylsulfanyl-phényl)-

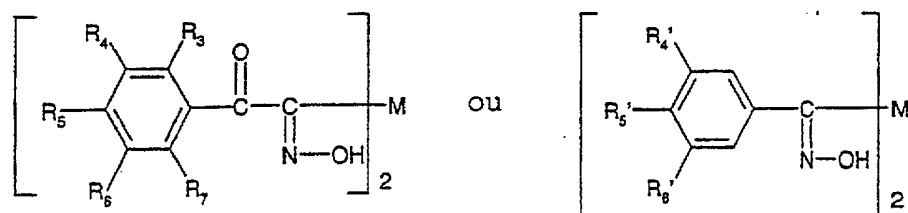
butane-1,2-dione, le O-benzoate de 2-oxime de 1-(4-phénylsulfanyl-phényl)octane-1,2-dione, le O-acétate d'oxime de 1-(4-phénylsulfanyl-phényl)octane-1-one, le O-acétate d'oxime de 1-(4-phénylsulfanyl-phényl)butane-1-one, en particulier le O-benzoate de 2-oxime de 1-(4-phénylsulfanyl-phényl)octane-1,2-dione.

Les esters d'oxime des formules I, II, III et IV sont préparés par des procédés décrits dans la littérature, par exemple par réaction des oximes correspondantes ($R_2 = H$) avec un chlorure d'acyle ou un anhydride dans un solvant inerte tel que, par exemple, le tétrahydrofurane ou le diméthylformamide, en présence d'une base, par exemple une amine tertiaire telle que la triéthylamine, ou dans un solvant basique tel que la pyridine.



Ces réactions sont bien connues de l'homme de l'art et sont généralement conduites à des températures de -15 à $+50^{\circ}\text{C}$, de préférence 0 à 20°C .

Les composés de formules II et IV peuvent être obtenus d'une façon analogue en utilisant les oximes appropriées comme matières de départ :



R_1 à R_7 et R_1' , R_4' , R_5' , R_6' et M étant tels que définis ci-dessus.

Les oximes requises comme matières de départ peuvent être obtenues par divers procédés décrits dans des ouvrages de chimie classiques (par exemple *Advanced Organic Chemistry* de J. March, 4ème Édition, Wiley Interscience, 1992) ou dans des monographies spécialisées, par exemple *Organic functional group preparations* de S.R. Sandler & W. Karo, vol. 3, Academic Press.

10 L'un des procédés les plus commodes est, par exemple, la réaction de cétones avec l'hydroxylamine ou ses sels dans des solvants polaires comme l'éthanol ou l'éthanol aqueux. Dans ce cas, une base telle que l'acétate de sodium est ajoutée pour régler le pH du mélange réactionnel. Il est
15 bien connu que la vitesse de la réaction dépend du pH et la base peut être ajoutée au début ou continuellement durant la réaction. Des solvants basiques tels que la pyridine peuvent également être utilisés comme base et/ou comme solvant ou co-solvant. La température de réaction est généralement la
20 température de reflux du mélange, habituellement 60 à 120°C. Un autre procédé commode pour la synthèse d'oximes est la nitrosation de groupes méthylène "actifs" avec l'acide nitreux ou un nitrite d'alkyle. Des conditions alcalines, comme décrit par exemple dans *Organic Syntheses*, Vol. coll.
25 VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pages 199 et 840, ainsi que des conditions acides, comme décrit par exemple dans *Organic Synthesis*, Vol. coll. V, pages 32 et 373, Vol. coll. III, pages 191 et 513, Vol. coll. II, pages 202, 204 et 363, conviennent pour la préparation des oximes utilisées
30 comme matières de départ dans l'invention. L'acide nitreux est habituellement produit à partir de nitrite de sodium. Le nitrite d'alkyle peut être, par exemple, le nitrite de méthyle, le nitrite d'éthyle, le nitrite d'isopropyle, le nitrite de butyle, le nitrite d'isoamyle.

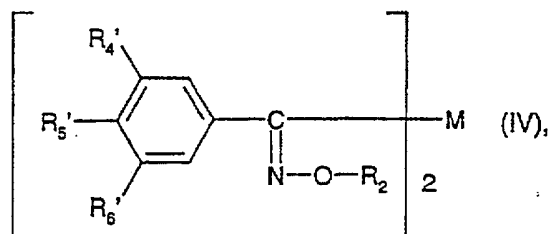
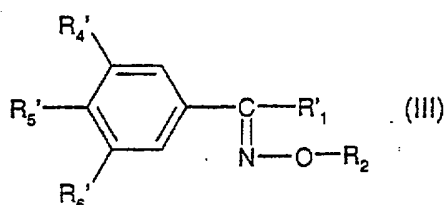
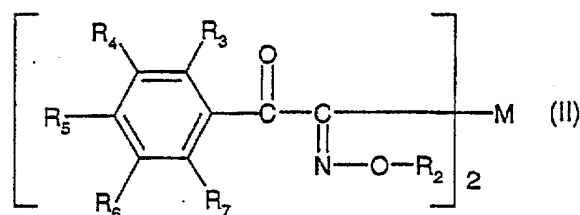
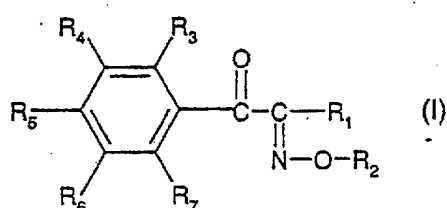
35 Chaque groupe ester d'oxime peut exister en deux configurations (Z) ou (E). Il est possible de séparer les isomères par des techniques classiques, mais il est également

possible d'utiliser le mélange d'isomères comme agent photo-initiateur. Par conséquent, l'invention concerne également les mélanges d'isomères de configuration des composés des formules I, II, III et IV.

- 5 Selon l'invention, les composés des formules I, II, III et IV peuvent être utilisés comme photo-initiateurs pour la photopolymérisation de composés éthyléniquement insaturés ou de mélanges qui contiennent ces composés.

L'invention concerne donc également des compositions
10 photopolymérisables comprenant

- (a) au moins un composé photopolymérisable éthyléniquement insaturé, et
- (b) comme photo-initiateur, au moins un composé de formule I, II, III et/ou IV



15 dans lesquelles

- R_1 est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , phényle, halogéno, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe cycloalkyle en C_5-C_8 , alkyle en C_1-C_{20} ; ou est un groupe
20 alkyle en C_2-C_{20} facultativement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe alcanoyle en C_2-C_{20} ; ou est un groupe benzoyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 ,

phényle, OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe alcoxy-carbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxy-carbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un
 5 ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe $-CONR_{10}R_{11}$, CN , NO_2 , halogénalkyle en C_1-C_4 , $S(O)_m$ -alkyle en C_1-C_6 ; ou est un groupe $S(O)_m$ -aryle en C_6-C_{12} non substitué ou substitué par
 10 un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} ; ou est un groupe SO_2O -alkyle en C_1-C_6 , SO_2O -aryle en C_6-C_{10} ou diphényl-phosphinoyle ;

m est 1 ou 2 ;

R_1' est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxcarbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe
 15 cycloalkyle en C_5-C_8 , $-CONR_{10}R_{11}$ ou CN ; ou est un groupe phényle substitué par SR_9 , auquel cas un cycle penta- ou hexagonal est facultativement formé par l'intermédiaire du radical R_9 en établissant une liaison avec un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et
 20 R_6' ; ou bien, si au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' peut aussi être un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, OH , OR_2 , phényle, phényle halogéné ou phényle substitué par SR_9 , lequel groupe alkyle en C_1-C_{12} est
 25 facultativement interrompu par $-O-$ ou $-NH-(CO)-$;

R_2 est un groupe alcanoyale en C_2-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno ou CN ; ou est un groupe alcénoyale en C_4-C_6 , à condition que la double liaison ne soit pas conjuguée
 35 avec le groupe carbonyle ; ou est un groupe benzoyale qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, CN , OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

ou est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_6 ; ou est un groupe phénoxy-carbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 ou halogéno ;

- chacun de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 , indépendamment des
 5 autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclopentyle, cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe benzyle, benzoyle, alcanoyale en C_2-C_{12} ; ou est un groupe alcoxy-carbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou
 10 plusieurs -O- et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxy-carbonyle ; ou est un groupe OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 ou $NR_{10}R_{11}$, les substituants OR_8 , SR_9 et $NR_{10}R_{11}$ formant facultativement
 15 des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 , R_9 , R_{10} et/ou R_{11} avec d'autres substituants présents sur le noyau phényle ou avec l'un des atomes de carbone du noyau phényle ;

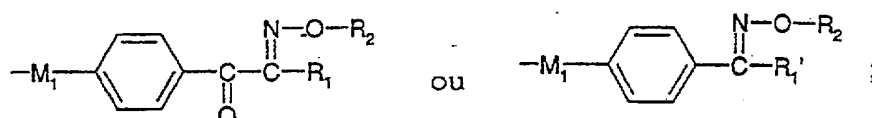
- à condition qu'au moins l'un des groupes R_3 , R_4 , R_5 ,
 20 R_6 et R_7 soit OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

- chacun de R_4' , R_5' et R_6' , indépendamment des autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclopentyle, cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par OR_8 , SR_9 ou
 25 $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe benzyle, benzoyle, alcanoyale en C_2-C_{12} ; ou est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs -O- et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxy-carbonyle ; ou est un groupe OR_8 ,
 30 SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 ou $NR_{10}R_{11}$, les substituants OR_8 , SR_9 et $NR_{10}R_{11}$ formant facultativement des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 , R_9 , R_{10} et/ou R_{11} avec d'autres substituants présents sur le noyau phényle ou avec l'un des atomes de carbone du noyau
 35 phényle ;

à condition qu'au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' soit OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$;

et à condition que si R_5' est un groupe méthoxy et R_4' et R_6' sont tous deux simultanément l'hydrogène et R_1' est CN, R_2' ne soit pas un groupe benzoyle ou 4-(alkyle en C_1-C_{10})benzoyle ;

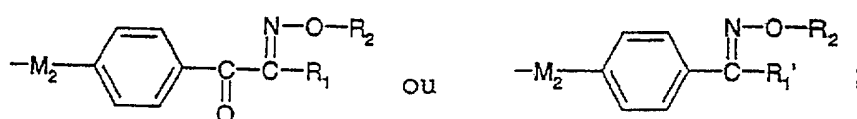
- 5 R_8 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ; ou un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est substitué par un ou plusieurs groupes -OH, -SH, -CN, alcoxy en C_1-C_4 , alcénoxy en C_3-C_6 , $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(alkyle\ en\ C_1-C_4)$, $-O(CO)-alkyle$ en C_1-C_4 , $-O(CO)-phényle$, $-(CO)OH$ ou $-(CO)O(alkyle\ en\ C_1-C_4)$;
- 10 ou est un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est interrompu par un ou plusieurs -O- ; ou est un groupe $-(CH_2CH_2O)_nH$, alcanoyloxy en C_2-C_8 , alcényloxy en C_3-C_{12} , alcénoxy en C_3-C_6 , cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno,
- 15 alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_4 ; ou est un groupe phényl(alkyle en C_1-C_3), $Si(alkyle\ en\ C_1-C_8)_r(phényle)_{3-r}$, ou un groupe



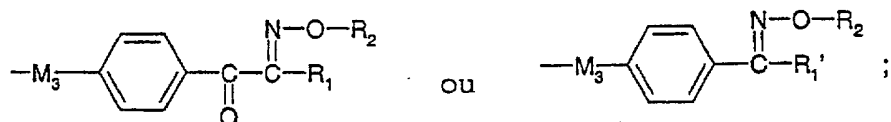
n est de 1 à 20,

- 20 r est 1, 2 ou 3 ;

- R_9 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , alcényloxy en C_3-C_{12} , cyclohexyle ; ou est un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est substitué par un ou plusieurs groupes -OH, -SH, -CN, alcoxy en C_1-C_4 , alcénoxy en C_3-C_6 , $-OCH_2CH_2CN$,
- 25 $-OCH_2CH_2(CO)O(alkyle\ en\ C_1-C_4)$, $-O(CO)-alkyle$ en C_1-C_4 , $-O(CO)-phényle$, $-(CO)OH$ ou $-(CO)O(alkyle\ en\ C_1-C_4)$; ou est un groupe alkyle en C_2-C_{12} qui est interrompu par un ou plusieurs -O- ou -S- ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes
- 30 halogéno, alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_4 ; ou est un groupe phényl(alkyle en C_1-C_3) ou un groupe



chacun de R_{10} et R_{11} , indépendamment de l'autre, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxyalkyle en C_2-C_{10} , alcényle en C_3-C_5 , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényl(alkyle en C_1-C_3) ; ou est un groupe phényle
 5 qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_4 ; ou est un groupe alcanoyle en C_2-C_3 , alcénoyle en C_3-C_6 ou benzoyle ; ou bien R_{10} et R_{11} forment ensemble un groupe alkylène en C_2-C_6 facultativement interrompu par $-O-$ ou $-NR_8-$ et/ou
 10 facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle, alcoxy en C_1-C_4 , alcanoyloxy en C_2-C_4 ou benzoyloxy ; ou bien, lorsque R_{10} est l'hydrogène, R_{11} peut être un groupe de formule



15 M est un groupe alkylène en C_1-C_{12} , cyclohexylène, phénylène, $-(CO)O-(\text{alkylène en } C_2-C_{12})-O(CO)-$, $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ ou $-(CO)-(\text{alkylène en } C_2-C_{12})-(CO)-$;

M_1 est une liaison directe ou un groupe alkylène-oxy en C_1-C_{12} facultativement interrompu par 1 à 5 $-O-$, $-S-$
 20 et/ou $-NR_{10}-$;

M_2 est une liaison directe ou un groupe alkylène-S- en C_1-C_{12} facultativement interrompu par 1 à 5 $-O-$, $-S-$ et/ou $-NR_{10}-$;

M_3 est une liaison directe, un groupe pipérazino ;
 25 ou est un groupe alkylène-NH- en C_1-C_{12} facultativement interrompu par 1 à 5 $-O-$, $-S-$ et/ou $-NR_{10}-$;
 à condition que

- (i) si R_5 est un groupe méthoxy et R_2 est un groupe benzoyle ou acétyle, alors R_1 ne soit pas un groupe
 30 phényle ;
- (ii) si R_5 est un groupe méthoxy et R_1 est un groupe éthoxycarbonyle, alors R_2 ne soit pas un groupe benzoyle ou éthoxycarbonyle ;

- (iii) si R_5 est un groupe méthoxy et R_1 est un groupe 4-méthoxybenzoyl, alors R_2 ne soit pas un groupe éthoxycarbonyl ;
- (iv) si R_5 est un groupe méthacroylamino et R_1 est un groupe méthyle, alors R_2 ne soit pas un groupe benzoyl ;
- (v) si R_5 et R_4 sont tous deux OR_8 ou R_5 et R_6 sont tous deux OR_8 et ces groupes OR_8 forment ensemble un cycle par l'intermédiaire de R_8 en donnant ainsi $-O-CH_2-O-$, et R_1 est un groupe méthyle, alors R_2 ne soit pas un groupe acétyle ;
- (vi) si R_4 , R_5 et R_6 sont simultanément des groupes méthoxy et R_1 est un groupe éthoxycarbonyl, alors R_2 ne soit pas un groupe acétyle.

En plus du composant (b), la composition peut contenir au moins un autre photo-initiateur (c), et/ou d'autres co-initiateurs et/ou d'autres additifs (d).

Les composés insaturés (a) peuvent contenir une ou plusieurs doubles liaisons oléfiniques. Ils peuvent être de masse moléculaire basse (monomères) ou élevée (oligomères). Des exemples de monomères contenant une double liaison sont les acrylates et méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, par exemple l'acrylate de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthylhexyle ou 2-hydroxyéthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de méthyle ou le méthacrylate d'éthyle. Les silicone-acrylates sont également intéressants. D'autres exemples sont l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, les (méth)acrylamides N-substitués, des esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle, des éthers de vinyle tels que l'éther d'isobutyle et de vinyle, des alkyl- et halogénostyrènes, la N-vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène.

Des exemples de monomères contenant deux ou plusieurs doubles liaisons sont les diacrylates d'éthylène-glycol, propylène-glycol, néopentyl-glycol, hexaméthylène-glycol ou bisphénol A, et le 4,4'-bis(2-acryloxyéthoxy)diphénylpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate ou tétraacrylate de pentaérythritol, l'acrylate de vinyle,

le divinylbenzène, le succinate de divinyle, le phtalate de diallyle, le phosphate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle et l'isocyanurate de tris(2-acroyléthyle).

Des exemples de composés polyinsaturés de masse
5 moléculaire relativement élevée (oligomères) sont des résines époxy acrylées, des polyesters acrylés, des polyesters contenant des groupes éther de vinyle ou époxy, ainsi que des polyuréthannes et polyéthers. D'autres
exemples d'oligomères insaturés sont des résines polyesters
10 insaturées, qui sont habituellement préparées à partir d'acide maléique, d'acide phtalique et d'un ou plusieurs diols et qui ont des poids moléculaires d'environ 500 à 3000. De plus, il est également possible d'utiliser des monomères et oligomères d'éther de vinyle, ainsi que des
15 oligomères à terminaisons maléate ayant des chaînes principales de polyester, polyuréthane, polyéther, poly(éther de vinyle) et époxy. Des associations particulièrement appropriées sont celles d'oligomères portant des groupes éther de vinyle et de polymères, comme décrit dans le
20 document WO 90/01512. Cependant, les copolymères d'éther de vinyle et de monomères fonctionnalisés par l'acide maléique conviennent également. Les oligomères insaturés de ce type peuvent également être appelés des prépolymères.

Des exemples particulièrement appropriés sont des
25 esters d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés et de polyols ou polyépoxydes, et des polymères ayant des groupes éthyléniquement insaturés dans la chaîne principale ou dans des groupes latéraux, par exemple des polyesters, polyamides et polyuréthannes insaturés et leurs copolymères,
30 des polymères et copolymères contenant des groupes (méth)-acryliques dans des chaînes latérales, ainsi que les mélanges contenant un ou plusieurs de ces polymères.

Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique,
35 l'acide itaconique, l'acide cinnamique et des acides gras insaturés tels que l'acide linoléique et l'acide oléique. L'acide acrylique et l'acide méthacrylique sont préférés.

Des polyols appropriés sont des polyols aromatiques et, en particulier, aliphatiques et cycloaliphatiques. Des exemples de polyols aromatiques sont l'hydroquinone, le 4,4'-dihydroxybiphényle, le 2,2-di(4-hydroxyphényl)propane, ainsi que des novolaques et résols. De exemples de poly-
5 époxydes sont ceux formés à partir des polyols susmentionnés, notamment des polyols aromatiques, et d'épichlorhydrine. D'autres polyols appropriés sont des polymères et copolymères contenant des groupes hydroxyle dans la chaîne polymère ou dans des groupes latéraux, des exemples étant
10 l'alcool polyvinylique et ses copolymères ou des polyméthacrylates d'hydroxyalkyle et leurs copolymères. D'autres polyols qui conviennent sont des oligoesters ayant des groupes hydroxyle terminaux.

Des exemples de polyols aliphatiques et cyclo-
aliphatiques sont des alkylènediols ayant de préférence
2 à 12 atomes de carbone, tels que l'éthylène-glycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, l'octanediol, le dodécanediol,
20 le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, les polyéthylène-glycols ayant de préférence des poids moléculaires de 200 à 1500, le 1,3-cyclopentanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, le glycérol, la tris(β-hydroxyéthyl)amine, le triméthylol-
25 éthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le sorbitol.

Les polyols peuvent être partiellement ou totalement estérifiés par un seul acide carboxylique ou par différents acides carboxyliques insaturés, et, dans les esters partiels,
30 les groupes hydroxyle libres peuvent être modifiés, par exemple éthérifiés ou estérifiés avec d'autres acides carboxyliques.

Des exemples d'esters sont les suivants : triacrylate de triméthylolpropane, triacrylate de triméthylol-
35 éthane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, diméthacrylate de tétraméthylène-glycol, diméthacrylate de triéthylène-glycol, diacrylate de tétraéthylène-glycol, diacrylate de pentaérythritol,

triacrylate de pentaérythritol, tétraacrylate de penta-
 érythritol, diacrylate de dipentaérythritol, triacrylate
 de dipentaérythritol, tétraacrylate de dipentaérythritol,
 pentaacrylate de dipentaérythritol, hexaacrylate de dipenta-
 5 érythritol, octaacrylate de tripentaérythritol, diméthacry-
 late de pentaérythritol, triméthacrylate de pentaérythritol,
 diméthacrylate de dipentaérythritol, tétraméthacrylate de
 dipentaérythritol, octaméthacrylate de tripentaérythritol,
 diitaconate de pentaérythritol, triitaconate de dipenta-
 10 érythritol, penta-itaconate de dipentaérythritol, hexa-
 itaconate de dipentaérythritol, diacrylate d'éthylène-
 glycol, diacrylate de 1,3-butanediol, diméthacrylate de
 1,3-butanediol, diitaconate de 1,4-butanediol, triacrylate
 de sorbitol, tétraacrylate de sorbitol, triacrylate de
 15 pentaérythritol modifié, tétraméthacrylate de sorbitol,
 pentaacrylate de sorbitol, hexaacrylate de sorbitol,
 acrylates et méthacrylates d'oligoesters, diacrylate et
 triacrylate de glycérol, diacrylate de 1,4-cyclohexanediol,
 bisacrylates et bisméthacrylates de polyéthylène-glycol
 20 ayant un poids moléculaire de 200 à 1500, et leurs mélanges.

Des composés qui conviennent également comme
 composants (a) sont les amides d'acides carboxyliques
 insaturés, identiques ou différents, avec des polyamines
 aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ayant
 25 de préférence 2 à 6, notamment 2 à 4, groupes amino.
 Des exemples de ces polyamines sont l'éthylènediamine,
 la 1,2- ou 1,3-propylènediamine, la 1,2-, 1,3- ou 1,4-
 butylènediamine, la 1,5-pentylènediamine, la 1,6-hexylène-
 diamine, l'octylènediamine, la dodécylènediamine, le
 30 1,4-diaminocyclohexane, l'isophoronediamine, la phénylène-
 diamine, la bisphénylènediamine, l'éther de di- β -amino-
 éthyle, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine,
 le di(β -aminoéthoxy)- ou di(β -aminopropoxy)éthane. D'autres
 polyamines appropriées sont des polymères et copolymères,
 35 ayant de préférence des groupes amino supplémentaires en
 chaîne latérale, et des oligoamides ayant des groupes amino
 terminaux. Des exemples de ces amides insaturés sont le
 méthylènebisacrylamide, le 1,6-hexaméthylènebisacrylamide,

le diéthylènetriamine-trisméthacrylamide, le bis(méthacrylamidopropoxy)éthane, le méthacrylate de β -méthacrylamidoéthyle et le N-[(β -hydroxyéthoxy)éthyl]acrylamide.

Des polyesters et polyamides insaturés appropriés
5 sont dérivés, par exemple, d'acide maléique et de diols ou diamines. L'acide maléique peut être partiellement remplacé par d'autres acides dicarboxyliques. Ils peuvent être utilisés conjointement à des comonomères éthyléniquement insaturés, par exemple le styrène. Les polyesters et poly-
10 amides peuvent également être dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols ou diamines éthyléniquement insaturés, en particulier de ceux qui ont des chaînes relativement longues, contenant par exemple 6 à 20 atomes de carbone. Des exemples de polyuréthannes sont ceux constitués de
15 diisocyanates saturés ou insaturés et de diols respectivement insaturés ou saturés.

Les polymères contenant des groupes (méth)acrylate en chaîne latérale sont également connus. Ceux-ci peuvent être, par exemple, des produits réactionnels de résines
20 époxy à base de novolaques avec l'acide (méth)acrylique, ou peuvent être des homopolymères ou copolymères d'alcool vinylique ou leurs dérivés hydroxyalkylés qui ont été estérifiés avec l'acide (méth)acrylique, ou des homopolymères ou copolymères de (méth)acrylates qui ont été
25 estérifiés avec des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle.

Les composés photopolymérisables peuvent être utilisés individuellement ou sous forme de tous mélanges souhaités. Les mélanges de (méth)acrylates de polyols sont préférés.

30 Des exemples du composant (a) sont également des polymères ou oligomères ayant au moins deux groupes éthyléniquement insaturés et au moins une fonction carboxyle dans la structure moléculaire, par exemple des époxyacrylates modifiés par un acide (par exemple EB9696 de UCB
35 Chemicals ; KAYARAD TCR1025 de Nippon Kayaku Co., Ltd.) ou des copolymères acryliques acrylés (par exemple, ACA200M de Daicel Industries, Ltd.).

Comme diluant, un composé mono- ou polyfonctionnel, éthyléniquement insaturé, ou des mélanges de plusieurs de ces composés, peut être inclus dans la composition ci-dessus en une quantité allant jusqu'à 70 % en poids par rapport à la matière sèche de la composition.

Des liants (e) peuvent aussi être ajoutés aux nouvelles compositions. Ceci est particulièrement commode lorsque les composés photopolymérisables sont des substances liquides ou visqueuses. La quantité de liant peut être, par exemple, de 2 à 98 %, de préférence 5 à 95 %, et notamment 20 à 90 %, en poids par rapport à la quantité totale de matière sèche. Le choix du liant est effectué selon le domaine d'application et les propriétés requises pour ce domaine, telles que la capacité de développement dans des systèmes de solvants organiques et aqueux, l'adhérence aux substrats et la sensibilité à l'oxygène.

Des exemples de liants appropriés sont des polymères ayant un poids moléculaire d'environ 2000 à 2 000 000, de préférence de 5000 à 1 000 000. Des exemples de liants aptes au développement alcalin sont un polymère acrylique ayant une fonction acide carboxylique sous forme d'un groupe latéral, tel que les copolymères classiquement connus qui sont obtenus en copolymérisant un acide carboxylique éthyléniquement insaturé tel que l'acide (méth)acrylique, l'acide 2-carboxyéthyl(méth)acrylique, l'acide 2-carboxypropyl(méth)acrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique et l'acide fumarique, avec un ou plusieurs monomères choisis parmi des esters d'acide (méth)acrylique tels que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate de benzyle ; des composés vinyliques aromatiques tels que le styrène, le α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le p-chlorostyrène ; des composés insaturés du type amide tels que le (méth)acrylamide, le diacétone-acrylamide,

le N-méthylolacrylamide, le N-butoxyméthacrylamide ; et des composés du type polyoléfine tels que le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, etc. ; le méthacrylonitrile, la méthylisopropénylecétone, l'acétate de vinyle, le propionate
5 de vinyle ou le pivalate de vinyle. Des exemples de copolymères sont les copolymères d'acrylates et méthacrylates avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique et avec le styrène ou un styrène substitué, des résines phénoliques, par exemple les résines novolaques, un (poly)hydroxystyrène,
10 et les copolymères d'hydroxystyrène avec des acrylates d'alkyle, l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique. Des exemples préférés de copolymères sont les copolymères de méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique, les copolymères de méthacrylate de benzyle/acide méthacrylique, les copoly-
15 mères de méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, les copolymères de méthacrylate de benzyle/acide méthacrylique/styrène, les copolymères de méthacrylate de benzyle/acide méthacrylique/méthacrylate d'hydroxyéthyle, les copolymères de méthacrylate de méthyle/méthacrylate
20 de butyle/acide méthacrylique/styrène, les copolymères de méthacrylate de méthyle/méthacrylate de benzyle/acide méthacrylique/méthacrylate d'hydroxyphényle. Des exemples de liants polymères aptes au développement dans un solvant sont les poly(méthacrylates d'alkyle), les poly(acrylates
25 d'alkyle), un copoly(méthacrylate de benzyle-méthacrylate d'hydroxyéthyle-acide méthacrylique), un copoly(méthacrylate de benzyle-acide méthacrylique) ; des esters de cellulose et éthers de cellulose tels que l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, la méthylcellulose, l'éthyl-
30 cellulose ; le polyvinylbutyral, le polyvinylformal, le caoutchouc cyclisé, des polyéthers tels que le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène) et le polytétrahydrofuranne ; le polystyrène, le polycarbonate, le polyuréthane, des polyoléfines chlorées, le chlorure de
35 polyvinyle, des copolymères chlorure de vinyle/vinylidène, des copolymères de chlorure de vinylidène avec l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle et l'acétate de vinyle,

l'acétate de polyvinyle, des copoly(éthylène/acétate de vinyle), des polymères tels que le polycaprolactame et le poly(hexaméthylène-adipamide) et des polyesters tels que le poly(téréphtalate d'éthylène-glycol) et le poly(succinate d'hexaméthylène-glycol), et les résines liantes du type polyimide.

La résine liante du type polyimide de la présente invention peut être un polyimide soluble dans un solvant ou un précurseur de polyimide, par exemple un poly(ester d'acide amique), ayant facultativement des groupes latéraux photopolymérisables attachés soit au squelette, soit aux groupes ester dans la molécule, ou bien il peut s'agir, par exemple, d'un poly(acide amique) auquel est de préférence ajouté, en solution, un acrylate ou méthacrylate ayant au moins un groupe basique dans sa molécule, par exemple un aminoacrylate ou aminométhacrylate.

Une composition photopolymérisable préférée comprend, comme polymère liant (e), un copolymère de méthacrylate et d'acide méthacrylique.

D'autres composants de liant polymère intéressants sont tels que décrits, par exemple, dans le document JP 10-171119-A, notamment pour un usage dans des filtres colorés.

Les composés insaturés (a) peuvent également être utilisés sous forme d'un mélange avec des composants filmogènes non photopolymérisables. Il peut s'agir, par exemple, de polymères séchant physiquement ou de leurs solutions dans des solvants organiques, par exemple la nitrocellulose ou l'acétobutyrate de cellulose. Il peut cependant s'agir également de résines durcissables chimiquement et/ou thermiquement (thermodurcissables), dont des exemples sont des polyisocyanates, polyépoxydes et résines de mélamine, ainsi que les précurseurs de polyimide. L'utilisation conjointe de résines thermodurcissables est importante pour l'utilisation dans les systèmes dénommés "systèmes hybrides" qui, dans un premier stade, sont photopolymérisés et, dans un second stade, sont réticulés par un post-traitement thermique.

En plus du photo-initiateur, les mélanges photopolymérisables peuvent contenir divers additifs (d). Des exemples en sont les inhibiteurs thermiques qui sont destinés à empêcher une polymérisation prématurée, dont des
5 exemples sont l'hydroquinone, des dérivés d'hydroquinone, le *p*-méthoxyphénol, le β -naphtol ou des phénols à empêchement stérique tels que le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol. Afin d'améliorer la stabilité au stockage dans l'obscurité, il est possible d'utiliser, par exemple, des composés du cuivre
10 tels que le naphténate, le stéarate ou l'octoate de cuivre, des composés phosphorés tels que la triphénylphosphine, la tributylphosphine, le phosphite de triéthyle, le phosphite de triphényle ou le phosphite de tribenzyle, des composés d'ammonium quaternaire tels que le chlorure de tétraméthyl-
15 ammonium ou le chlorure de triméthylbenzylammonium, ou des dérivés d'hydroxylamine tels que la *N*-diéthylhydroxylamine. Pour exclure l'oxygène atmosphérique pendant la polymérisation, il est possible d'ajouter de la paraffine ou des substances cireuses similaires qui, en raison de leur
20 solubilité insuffisante dans le polymère, migrent à la surface au début de la polymérisation et forment une couche superficielle transparente qui empêche l'air de pénétrer. Il est également possible d'appliquer au-dessus du revêtement une couche imperméable à l'oxygène, par exemple un
25 copoly(alcool vinylique-acétate de vinyle). Des stabilisants à la lumière qui peuvent être ajoutés en une petite quantité sont des absorbeurs d'UV, par exemple ceux du type hydroxyphénylbenzotriazole, hydroxyphénylbenzophénone, oxalamide ou hydroxyphényl-*s*-triazine. Ces composés peuvent être utilisés
30 individuellement ou en mélanges, avec ou sans amines à empêchement stérique (SLAES).

Des exemples de ces absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière sont les suivants :

1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple : 2-(2'-
35 hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-

2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,
 5 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)-
 10 phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzo-
 15 triazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)-
 20 phényl)benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de transestérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ où $R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle$.
 25 4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

30 3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitués, par exemple : salicylate de 4-tert-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle,
 35 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle et 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

4. Acrylates, par exemple : α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle ou d'isooctyle, α -carbométhoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle ou de butyle, α -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-(β -carbo-
 5 méthoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.
5. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyle), *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-
 10 benzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-*tert*-octylamino-
 15 2,6-dichloro-1,3,5-*s*-triazine, nitrilotriacétate de tris-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 4-stéaryloxy-
 20 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyle), 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis(1-octyloxy-
 25 2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis(4-*n*-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du
 30 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione et 3-dodécyl-
 35 1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione.

6. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilide, 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthylloxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butyloxanilide et mélanges de *o*- et *p*-diméthoxy- et de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

7. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple :
 10 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyl-
 15 oxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phényl]-
 20 4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-dodécyloxy/tridécyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

8. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites
 25 de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-
 30 phényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bisisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol,
 35 triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-diphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle),

6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-
1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-
12-méthyldibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite
de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle
5 et phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et
d'éthyle.

D'autres additifs connus dans la technologie peuvent
être ajoutés comme composant (d), par exemple des agents
améliorant l'écoulement, des promoteurs d'adhérence tels
10 que le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane,
le vinyltris(2-méthoxyéthoxy)silane, le N-(2-aminoéthyl)-
3-aminopropylméthyldiméthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-
3-aminopropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxy-
silane, le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane, le 3-glycidoxy-
15 propylméthyldiméthoxysilane, le 2-(3,4-époxy-cyclohexyl)-
éthyltriméthoxysilane, le 3-chloropropylméthyldiméthoxy-
silane, le 3-chloropropyltriméthoxysilane, le 3-méthacryl-
oxypropyltriméthoxysilane et le 3-mercaptopropyltriméthoxy-
silane. D'autres exemples d'additifs (d) sont des agents
20 tensio-actifs, des inhibiteurs d'aggrégation, des anti-
oxydants, des photosensibilisateurs ou des charges.

Pour accélérer la photopolymérisation, il est
possible d'ajouter des amines, par exemple la triéthanol-
amine, la N-méthyldiéthanolamine, un *p*-diméthylaminobenzoate
25 ou la cétone de Michler. L'action des amines peut être
intensifiée par l'addition de cétones aromatiques du type
benzophénone. Des exemples d'amines qui peuvent être
utilisées comme agents désoxygénants sont des N,N-dialkyl-
anilines substituées, telles que décrites dans le document
30 EP-A-339 841. D'autres accélérateurs, co-initiateurs et
autoxydants sont des thiols, thioéthers, disulfures, sels
de phosphonium, oxydes de phosphine ou phosphines, tels que
décrits, par exemple, dans les documents EP-A-438 123,
GB-A-2 180 358 et JP Kokai Hei 6-68309.

35 Il est en outre possible d'ajouter aux compositions
selon l'invention des agents de transfert de chaîne qui sont
courants dans la technologie. Des exemples en sont des
mercaptans, des amines et le benzothiazole.

La photopolymérisation peut également être accélérée en ajoutant d'autres photosensibilisateurs ou co-initiateurs [comme composant (d)] qui déplacent ou élargissent la sensibilité spectrale. Il s'agit, en particulier, de composés aromatiques, par exemple la benzophénone et ses dérivés, la thioxanthone et ses dérivés, l'anthraquinone et ses dérivés, la coumarine et la phénothiazine et leurs dérivés, ainsi que de 3-(aroylméthylène)thiazolines, rhodanines, camphoquinones, et également de colorants des types éosine, rhodamine, érythrosine, xanthène, thioxanthène, acridine, par exemple la 9-phénylacridine, le 1,7-bis(9-acridinyl)heptane, le 1,5-bis(9-acridinyl)pentane, la cyanine et les mérocyanines.

Des exemples spécifiques de ces composés sont les suivants :

15 1. Thioxanthes

Thioxanthone, 2-isopropylthioxanthone, 2-chlorothioxanthone, 2-dodécylthioxanthone, 2,4-diéthylthioxanthone, 2,4-diméthylthioxanthone, 1-méthoxycarbonylthioxanthone, 2-éthoxycarbonylthioxanthone, 3-(2-méthoxyéthoxycarbonyl)-thioxanthone, 4-butoxycarbonylthioxanthone, 3-butoxycarbonyl-7-méthylthioxanthone, 1-cyano-3-chlorothioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-chlorothioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-éthoxythioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-aminothioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-phénylsulfurylthioxanthone, 3,4-di-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxycarbonyl]thioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-(1-méthyl-1-morpholinoéthyl)thioxanthone, 2-méthyl-6-diméthoxyméthylthioxanthone, 2-méthyl-6-(1,1-diméthoxybenzyl)thioxanthone, 2-morpholinométhylthioxanthone, 2-méthyl-6-morpholinométhylthioxanthone, N-allylthioxanthone-3,4-dicarboximide, N-octylthioxanthone-3,4-dicarboximide, N-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)thioxanthone-3,4-dicarboximide, 1-phénoxythioxanthone, 6-éthoxycarbonyl-2-méthoxythioxanthone, 6-éthoxycarbonyl-2-méthylthioxanthone, ester de polyéthylène-glycol d'acide thioxanthone-2-carboxylique, chlorure de 2-hydroxy-3-(3,4-diméthyl-9-oxo-9H-thioxanthone-2-yloxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium.

2. Benzophénones

Benzophénone, 4-phénylbenzophénone, 4-méthoxybenzophénone, 4,4'-diméthoxybenzophénone, 4,4'-diméthylbenzophénone, 4,4'-dichlorobenzophénone, 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone, 4-méthylbenzophénone, 2,4,6-triméthylbenzophénone, 4-(4-méthylthiophényl)benzophénone, 3,3'-diméthyl-4-méthoxybenzophénone, 2-benzoylbenzoate de méthyle, 4-(2-hydroxyéthylthio)benzophénone, 4-(4-tolylthio)benzophénone, chlorure de 4-benzoyl-N,N,N-triméthylbenzèneméthanaminium, chlorure de 2-hydroxy-3-(4-benzoylphénoxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium monohydraté, 4-(13-acroyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridécyl)benzophénone, chlorure de 4-benzoyl-N,N-diméthyl-N-[2-(1-oxo-2-propényl)oxy]éthyl-benzèneméthanaminium.

15 3. Coumarines

Coumarine 1, Coumarine 2, Coumarine 6, Coumarine 7, Coumarine 30, Coumarine 102, Coumarine 106, Coumarine 138, Coumarine 152, Coumarine 153, Coumarine 307, Coumarine 314, Coumarine 314T, Coumarine 334, Coumarine 337, Coumarine 500, 20 3-benzoylcoumarine, 3-benzoyl-7-méthoxycoumarine, 3-benzoyl-5,7-diméthoxycoumarine, 3-benzoyl-5,7-dipropoxycoumarine, 3-benzoyl-6,8-dichlorocoumarine, 3-benzoyl-6-chlorocoumarine, 3,3'-carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)coumarine], 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarine), 3,3'-carbonyl-bis(7-diéthylaminocoumarine), 3-isobutyrylcoumarine, 3-benzoyl-5,7-diméthoxycoumarine, 3-benzoyl-5,7-diéthoxycoumarine, 3-benzoyl-5,7-dibutoxycoumarine, 3-benzoyl-5,7-di(méthoxyéthoxy)coumarine, 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)coumarine, 3-benzoyl-7-diméthylaminocoumarine, 3-benzoyl-7-diéthylaminocoumarine, 25 3-isobutyryl-7-diméthylaminocoumarine, 5,7-diméthoxy-3-(1-naphtoyl)coumarine, 5,7-diéthoxy-3-(1-naphtoyl)coumarine, 3-benzoylbenzo[f]coumarine, 7-diéthylamino-3-thiénoylcoumarine, 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-diméthoxycoumarine, 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-dipropoxycoumarine, 7 diméthylamino-35 3-phénylcoumarine, 7-diéthylamino-3-phénylcoumarine, les dérivés de coumarine connus d'après les documents JP 09-179299-A et JP 09-325209-A, par exemple la 7-[[4-chloro-6-(diéthylamino)-s-triazine-2-yl]amino]-3-phénylcoumarine.

4. 3-(aroylméthylène)thiazolines

3-méthyl-2-benzoylméthylène- β -naphtothiazoline, 3-méthyl-2-benzoylméthylène-benzothiazoline, 3-éthyl-2-propionylméthylène- β -naphtothiazoline.

5 5. Rhodanines

4-diméthylaminobenzalrhodanine, 4-diéthylamino-benzalrhodanine, 3-éthyl-5-(3-octyl-2-benzothiazolinyliidène)-rhodanine, les dérivés de rhodanine, formules [1], [2], [7], connus d'après le document JP 08-305019A.

10 6. Autres composés

Acétophénone, 3-méthoxyacétophénone, 4-phényl-acétophénone, benzile, 4,4'-bis(diméthylamino)benzile, 2-acétylnaphtalène, 2-naphtaldéhyde, dérivés d'acide dansylique, 9,10-anthraquinone, anthracène, pyrène, 15 aminopyrène, pérylène, phénanthrène, phénanthrènequinone, 9-fluorénone, dibenzosubérone, curcumine, xanthone, thiocétone de Michler, α -(4-diméthylaminobenzylidène)-cétones, par exemple 2,5-bis(4-diéthylaminobenzylidène)-cyclopentanone, 2-(4-diméthylaminobenzilidène)-indane-1-one, 20 3-(4-diméthylaminophényl)-1-indane-5-ylpropénone, 3-phénylthiophtalimide, N-méthyl-3,5-di(éthylthio)phtalimide, N-méthyl-3,5-di(éthylthio)phtalimide, phénothiazine, méthylphénothiazine, amines, par exemple N-phénylglycine, 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle, 4-diméthylaminobenzoate de 25 butoxyéthyle, 4-diméthylaminoacétophénone, triéthanolamine, méthyl-diéthanolamine, diméthylaminoéthanol, benzoate de 2-(diméthylamino)éthyle.

Une composition photopolymérisable préférée comprend, comme photosensibilisateur (d), un composé choisi 30 parmi la benzophénone et ses dérivés, la thioxanthone et ses dérivés, l'antraquinone et ses dérivés, ou les dérivés de coumarine.

Le processus de durcissement peut être assisté par addition de photosensibilisateurs, en particulier dans les 35 compositions qui sont pigmentées (par exemple avec du bioxyde de titane) et également par addition d'un composant qui engendre des radicaux libres en conditions thermiques,

par exemple un composé azoïque tel que le 2,2'-azobis-(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile), un triazène, un diazo-sulfure, un pentazadiène ou un peroxyde, par exemple un hydroperoxyde ou un peroxycarbonate, tel que l'hydro-
5 peroxyde de *t*-butyle, comme décrit par exemple dans le document EP 245 639.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir, comme autre additif (d), un colorant photoréductible, par exemple les colorants des types xanthène, benzoxanthène,
10 benzothioxanthène, thiazine, pyronine, porphyrine ou acridine, et/ou des composés trihalogénométhylés qui peuvent être clivés par irradiation. Des compositions similaires sont décrites, par exemple, dans le document EP 445 624.

D'autres additifs usuels, selon l'usage prévu, sont
15 des agents de blanchiment optique, des charges, des pigments, des colorants, des mouillants, des agents d'étalement, des dispersants et des promoteurs d'adhérence, par exemple le méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

Afin de durcir des couches épaisses et pigmentées,
20 il est approprié d'ajouter des microsphères de verre ou des fibres de verre pulvérisées, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 013 768.

Le choix du ou des additifs (d) est fait en fonction du domaine d'application et des propriétés requises pour
25 ce domaine. Les additifs décrits ci-dessus sont courants dans la technologie et sont donc ajoutés en des quantités qui sont usuelles dans l'application correspondante.

L'invention fournit également des compositions comprenant comme composant (a) au moins un composé photo-
30 polymérisable éthyléniquement insaturé qui est émulsionné ou dissous dans de l'eau.

Il existe dans le commerce une grande diversité de telles dispersions aqueuses de prépolymère durcissable par irradiation. Il est entendu qu'une dispersion de
35 prépolymère est une dispersion comprenant de l'eau et au moins un prépolymère qui y est dispersé. La proportion d'eau dans ces systèmes est, par exemple, de 5 à 80 % en poids,

en particulier de 30 à 60 % en poids. La concentration du prépolymère ou du mélange de prépolymères durcissable par irradiation est, par exemple, de 95 à 20 % en poids, en particulier de 70 à 40 % en poids. Dans ces compositions, la somme des pourcentages donnés pour l'eau et le prépolymère est dans chaque cas égale à 100, les additifs et adjuvants étant ajoutés en quantités variables selon l'usage prévu.

Les prépolymères filmogènes durcissables par irradiation, qui sont dispersés dans l'eau et sont souvent également dissous, sont des dispersions aqueuses de prépolymères mono- ou polyfonctionnels éthyléniquement insaturés qui sont connus en soi, dont la polymérisation peut être initiée par des radicaux libres et qui ont, par exemple, une teneur en doubles liaisons polymérisables de 0,01 à 1,0 mol pour 100 g de prépolymère et un poids moléculaire moyen qui est, par exemple, d'au moins 400, en particulier de 500 à 10 000. Cependant, des prépolymères de plus haut poids moléculaire peuvent également être pris en considération, selon l'application envisagée. Par exemple, on fait usage de polyesters contenant des doubles liaisons C-C polymérisables et ayant un indice d'acide ne dépassant pas 10, de polyéthers contenant des doubles liaisons C-C polymérisables, de produits réactionnels hydroxylés d'un polyépoxyde, contenant au moins deux groupes époxy par molécule, avec au moins un acide carboxylique éthyléniquement insaturé en α, β , de polyuréthane-(méth)acrylates, et de copolymères acryliques qui contiennent des radicaux acryliques éthyléniquement insaturés en α, β , tels que décrits dans le document EP 12 339. On peut également utiliser des mélanges de ces prépolymères. Les prépolymères polymérisables décrits dans le document EP 33 896 conviennent également, ceux-ci étant des produits d'addition de thioéther sur des prépolymères polymérisables ayant un poids moléculaire moyen d'au moins 600, une teneur en groupes carboxyle de 0,2 % à 15 % et une teneur en doubles liaisons C-C polymérisables de 0,01 à 0,8 mol pour 100 g de prépolymère. D'autres dispersions aqueuses appropriées, à base de polymères de (méth)acrylates

d'alkyle spécifiques, sont décrites dans le document EP 41 125, et des prépolymères d'uréthane-acrylates appropriés, dispersables dans l'eau et durcissables par irradiation, peuvent être trouvés dans le document
5 DE 29 36 039.

D'autres additifs qui peuvent être inclus dans ces dispersions aqueuses de prépolymères durcissables par irradiation sont des adjuvants de dispersion, agents émulsionnants, antioxydants, par exemple le 2,2-thiobis-
10 (4-méthyl-6-*t*-butylphénol) ou le 2,6-di-*t*-butylphénol, stabilisants à la lumière, colorants, pigments, charges telles que le verre ou l'alumine, par exemple le talc, le gypse, l'acide silicique, le rutile, le noir de carbone, l'oxyde de zinc et les oxydes de fer, accélérateurs de
15 réaction, agents d'étalement, lubrifiants, mouillants, épaississants, agents d'aplanissement, agents antimousse et autres additifs usuels dans la technologie des peintures. Des adjuvants de dispersion appropriés sont des composés organiques hydrosolubles qui ont une grande masse moléculaire et contiennent des groupes polaires, par exemple les
20 alcools polyvinyliques, la polyvinylpyrrolidone ou les éthers de cellulose. Les agents émulsionnants qui peuvent être utilisés sont des agents émulsionnants non ioniques, ainsi que des agents émulsionnants ioniques si cela est souhaité.

25 Dans certains cas, il peut être avantageux d'utiliser des mélanges de deux ou plusieurs des nouveaux photo-initiateurs. Il est évidemment possible également d'utiliser des mélanges avec des photo-initiateurs connus (c), par exemple des mélanges avec la camphoquinone, la benzophénone,
30 des dérivés de benzophénone, l'acétophénone, des dérivés d'acétophénone, par exemple des α -hydroxycycloalkylphénylcétones ou la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone, des dialcoxyacétophénones, des α -hydroxy- ou α -aminoacétophénones, par exemple le (4-méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-
35 1-morpholinoéthane, le (4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-diméthylaminopropane, des 4-aroyle-1,3-dioxolanes, des éthers alkyliques de benzoïne et les cétals de benzile,

par exemple le cétal diméthylrique de benzile, des esters phénylglyoxaliques et leurs dérivés, des esters phénylglyoxaliques dimères, le diacétyle, des peresters, par exemple des peresters benzophénone-tétracarboxyliques tels

5 que décrits, par exemple, dans le document EP 126 541, des oxydes de monoacylphosphine, par exemple l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)diphénylphosphine, des oxydes de bisacylphosphine, par exemple l'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-(2,4,4-triméthylpentyl)phosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphénylphosphine, des oxydes de trisacylphosphine, des halogénométhyltriazines, par exemple

10 la 2-[2-(4-méthoxyphényl)vinyl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-(4-méthoxyphényl)-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-(3,4-diméthoxyphényl)-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-méthyl-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-(p-N,N-di(éthoxycarbonylméthyl)aminophényl)-4,6-di(trichlorométhyl)-[1,3,5]triazine, la 2-(4-méthoxynaphtyl)-4,6-bis-trichlorométhyl-

15 [1,3,5]triazine, la 2-(1,3-benzodioxole-5-yl)-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-[4-(pentyloxy)phényl]éthényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-(3-méthyl-2-furannyl)éthényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-(5-méthyl-2-furannyl)éthényl]-4,6-

20 bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-(2,4-diméthoxyphényl)éthényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-(2-méthoxyphényl)éthényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-[4-isopropoxyphényl]éthényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-(3-chloro-

30 4-méthoxyphényl)éthényl]-4,6-bis(trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-bromo-4-N,N-di(éthoxycarbonylméthyl)aminophényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[2-chloro-4-N,N-di(éthoxycarbonylméthyl)aminophényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-[3-bromo-4-N,N-di(éthoxycarbonylméthyl)aminophényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-

35 [1,3,5]triazine, la 2-[3-chloro-N,N-di(éthoxycarbonylméthyl)aminophényl]-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine,

ou d'autres halogénométhyl-triazines, comme décrit par exemple par G. Buhr, R. Dammel et C. Lindley, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 61, 269 (1989), et dans le document EP 0 262 788 ; des photo-initiateurs du type halogénométhyl-oxazole tels que décrits dans les brevets US 4 371 606 et US 4 371 607 ; des 1,2-disulfones telles que décrites par E.A. Bartmann, *Synthesis* 5, 490 (1993) ; des hexaarylbisimidazoles et des systèmes hexaarylbisimidazole/co-initiateurs, par exemple l'ortho-chlorohexaphényl-bisimidazole associé au 2-mercapto-
10 benzothiazole, des composés de ferrocénium, ou des titano-cènes, par exemple le bis(cyclopentadiényl)-bis(2,6-difluoro-3-pyrrylphényl)titane.

Lorsque les nouveaux systèmes de photo-initiateurs sont utilisés dans des systèmes hybrides, on fait usage, en plus des nouveaux durcisseurs à action radicalaire, de photo-initiateurs cationiques, de peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle (d'autres peroxydes appropriés sont décrits dans le brevet des US 4 950 581, colonne 19, lignes 17-25), de sels de sulfonium, phosphonium ou iodonium aromatiques tels que décrits, par exemple, dans le brevet des US 4 950 581, de la colonne 18, ligne 60 à colonne 19, ligne 10, ou de sels de complexes cyclopentadiényl-arène-fer(II), par exemple l'hexafluorophosphate de (η^6 -isopropylbenzène)(η^5 -cyclopentadiényl)-fer(II), ainsi que d'esters sulfoniques d'oxime tels que décrits, par exemple, dans le document EP 780 729. On peut également utiliser, en association avec les nouveaux photo-initiateurs, des sels de pyridinium et de (iso)quinolinium tels que décrits, par exemple, dans les documents EP 497 531 et EP 441 232.

30 Un objet de l'invention réside dans des compositions contenant, outre le composé de formule I, II, III ou IV, au moins une α -aminocétone, notamment le (4-méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-1-morpholinoéthane.

Les compositions photopolymérisables comprennent généralement 0,005 à 25 % en poids, de préférence 0,01 à 10 % en poids, notamment 0,01 à 5 % en poids, du photo-initiateur, par rapport à la matière sèche de la composition.

La quantité indiquée s'applique à la somme de tous les photo-initiateurs ajoutés, si l'on utilise des mélanges d'initiateurs. Autrement dit, la quantité indiquée s'applique au photo-initiateur (b) ou aux photo-initiateurs (b) + (c).

- 5 Les compositions photopolymérisables peuvent être utilisées à diverses fins, par exemple comme encre d'impression, comme couche de finition incolore, comme couche de finition blanche, par exemple pour le bois ou le métal, comme revêtement en poudre, comme matière de revêtement,
- 10 entre autres pour le papier, le bois, le métal ou une matière plastique, comme revêtement durcissable par la lumière du jour pour le marquage de bâtiments et le marquage routier, pour des techniques de reproduction photographique, pour des matériaux d'enregistrement holographique, pour des
- 15 techniques d'enregistrement d'images ou pour la production de plaques pour clichés d'impression qui peuvent être développées avec des solvants organiques ou avec des solutions alcalines aqueuses, pour la production de masques d'impression sérigraphique, comme compositions d'obturation
- 20 dentaire, comme adhésifs, comme adhésifs sensibles à la pression, comme résines de stratification, comme réserves de gravure chimique, réserves de dépôt galvanoplastique ou réserves permanentes, à l'état liquide ou en films secs, comme diélectrique photostructurable et comme épargnes de
- 25 soudure pour cartes à circuit imprimé et circuits électroniques, comme résines photosensibles pour la fabrication de filtres colorés destinés à diverses applications d'affichage et pour produire des structures dans la fabrication de panneaux d'affichage par plasma et d'afficheurs électro-
- 30 luminescents (par exemple tels que décrits dans les documents US 5 853 446, EP 863 534, JP 09-244230-A, JP 10-62980-A, JP 08-171863-A, US 5 840 465, EP 855 731, JP 05-271576-A, JP 05-67405-A), pour la production de commutateurs optiques, réseaux optiques (réseau d'interférence) et circuits à
- 35 lumière, pour la production d'articles tridimensionnels par durcissement en masse (durcissement aux UV dans des moules transparents) ou par la technique de stéréolithographie

comme décrit, par exemple, dans le document US 4 575 330, pour la production de matériaux composites (par exemple des polyesters styréniques qui peuvent facultativement contenir des fibres de verre et/ou d'autres fibres et agents auxiliaires) et d'autres compositions en couches épaisses, pour l'enrobage ou le scellement de composants électroniques et circuits intégrés, ou comme revêtements pour fibres optiques ou pour produire des lentilles optiques, par exemple des lentilles de contact ou des lentilles de Fresnel. Les compositions selon l'invention conviennent en outre pour la production de matériel, dispositifs auxiliaires ou implants médicaux. De plus, les compositions selon l'invention conviennent à la préparation de gels ayant des propriétés thermotropes, par exemple tels que décrits dans les documents DE 19700064 et EP 678 534.

Les nouveaux photo-initiateurs peuvent en outre être utilisés comme initiateurs pour des polymérisations en émulsion, des polymérisations en perles ou des polymérisations en suspension, comme initiateurs de polymérisation pour fixer des états ordonnés de monomères et oligomères en phase cristalline liquide, ou comme initiateurs pour fixer des colorants sur des matières organiques.

Dans les produits de revêtement, on fait souvent usage de mélanges d'un prépolymère avec des monomères polyinsaturés, qui peuvent en outre contenir également un monomère mono-insaturé. C'est principalement le prépolymère utilisé ici qui détermine les propriétés du film de revêtement et, en le modifiant, l'homme de l'art peut influencer sur les propriétés du film durci. Le monomère polyinsaturé agit comme un agent de réticulation qui rend le film insoluble. Le monomère mono-insaturé agit comme un diluant réactif qui est utilisé pour réduire la viscosité en évitant le besoin d'utiliser un solvant.

Des résines polyesters insaturées sont habituellement utilisées dans des systèmes à deux composants en association avec un monomère mono-insaturé, de préférence avec le styrène. Pour les résines photosensibles de réserve,

on utilise souvent des systèmes spécifiques à composant unique, par exemple des polymaléimides, polychalcones ou polyimides, comme décrit dans le document DE 23 08 830.

Les nouveaux photo-initiateurs et leurs mélanges
5 peuvent également être utilisés pour la polymérisation de revêtements déposés en poudre durcissables par irradiation. Les revêtements déposés en poudre peuvent être à base de résines solides et de monomères contenant des doubles liaisons réactives, par exemple des maléates, éthers de
10 vinyle, acrylates, acrylamides et leurs mélanges. Un revêtement déposé en poudre durcissable aux UV par voie radicalaire peut être formulé en mélangeant des résines polyesters insaturées avec des acrylamides solides (par exemple le méthylacrylamidoglycolate de méthyle) et un nouveau photo-
15 initiateur de réaction radicalaire, de telles formulations étant décrites, par exemple, dans le mémoire intitulé "Radiation Curing of Powder Coating", Comptes Rendus de Conférence, Radtech Europe 1993, par M. Wittig et Th. Gohmann. Les revêtements déposés en poudre peuvent également
20 contenir des liants tels que décrits, par exemple, dans les documents DE 42 28 514 et EP 636 669. Des revêtements déposés en poudre durcissables aux UV par voie radicalaire peuvent également être formulés en mélangeant des résines polyesters insaturées avec des acrylates, méthacrylates ou
25 éthers de vinyle solides et avec un nouveau photo-initiateur (ou mélange de photo-initiateurs). Les revêtements déposés en poudre peuvent également contenir des liants tels que décrits, par exemple, dans les documents DE 42 28 514 et EP 636 669. Les revêtements déposés en poudre durcissables
30 aux UV peuvent contenir, de plus, des pigments blancs ou colorés. Par exemple, on peut utiliser de préférence le bioxyde de titane de la variété rutil à des concentrations allant jusqu'à 50 % en poids afin d'obtenir un revêtement durci déposé en poudre ayant un bon pouvoir couvrant.
35 La technique comporte normalement la pulvérisation électrostatique ou tribostatique de la poudre sur le substrat, par exemple du métal ou du bois, la fusion de la poudre

par chauffage et, après formation d'un film lisse, le durcissement du revêtement par irradiation avec de la lumière ultraviolette et/ou visible, en utilisant par exemple des lampes à mercure à moyenne pression, des lampes à halogénure métallique ou des lampes au xénon. Un avantage particulier des revêtements déposés en poudre durcissables par irradiation, comparés à leurs homologues durcissables par la chaleur, est que le temps d'écoulement après la fusion des particules de poudre peut être prolongé pour assurer la formation d'un revêtement lisse, très brillant. Contrairement aux systèmes durcissables par la chaleur, les revêtements déposés en poudre durcissables par irradiation peuvent être formulés de manière à fondre à des températures plus basses sans subir l'effet indésirable d'abrègement de leur durée de vie. Pour cette raison, ils conviennent également comme revêtements pour des substrats sensibles à la chaleur, par exemple le bois ou les matières plastiques. En plus des nouveaux systèmes photo-initiateurs, les compositions de revêtement déposés en poudre peuvent également contenir des absorbeurs d'UV. Des exemples appropriés sont énumérés ci-dessus dans les sections 1. à 8.

Les nouvelles compositions photodurcissables conviennent, par exemple, comme matières de revêtement pour substrats de toutes natures, par exemple le bois, les matières textiles, le papier, les matières céramiques, le verre, des matières plastiques telles que les polyesters, le polytéréphtalate d'éthylène, les polyoléfines ou l'acétate de cellulose, notamment sous la forme de feuilles, et également les métaux tels que Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg ou Co et GaAs, Si ou SiO₂, sur lesquels on envisage d'appliquer une couche protectrice ou de produire une image par exposition selon une image.

La formation de revêtement sur les substrats peut être effectuée en appliquant au substrat une composition liquide, une solution ou une suspension. Le choix des solvants et de la concentration dépend principalement du type de composition et de la technique d'application.

Le solvant doit être inerte, c'est-à-dire qu'il ne doit pas subir de réaction chimique avec les composants et doit pouvoir être éliminé de nouveau après l'application du revêtement, au cours du séchage. Des exemples de solvants
5 appropriés sont des cétones, des éthers et des esters, tels que la méthyléthylcétone, l'isobutylméthylcétone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la N-méthylpyrrolidone, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1,2-di-
10 méthoxyéthane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, l'acétate de 2-méthoxypropyle, le 3-méthoxypropionate de méthyle, la 2-heptanone, la 2-pentanone et le lactate d'éthyle.

La solution est appliquée uniformément à un substrat
15 au moyen de techniques d'application connues, par exemple le dépôt par centrifugation, le dépôt par immersion, le couchage à la racle, l'application au rideau, l'application à la brosse, la pulvérisation, notamment la pulvérisation électrostatique, et le couchage au rouleau inversé, et
20 également par dépôt électrophorétique. Il est également possible d'appliquer la couche photosensible à un support souple temporaire, puis de revêtir le substrat final, par exemple un panneau de circuit cuivré, ou un substrat de verre, en transférant la couche par stratification.

25 La quantité appliquée (épaisseur de couche) et la nature du substrat (support de couche) varient selon le domaine d'application considéré. L'intervalle des épaisseurs de couche couvre généralement des valeurs d'environ 0,1 μm à plus de 100 μm , par exemple de 0,1 μm à 1 cm, de préfé-
30 rence 1 μm à 1000 μm .

Les nouvelles compositions sensibles aux rayonnements trouvent usage comme résines photosensibles négatives qui ont une très grande sensibilité à la lumière et qui peuvent être développées sans gonflement dans un milieu alcalin
35 aqueux. Elles conviennent comme résines photosensibles de réserve pour l'électronique en tant que réserve de galvanoplastie, réserve de gravure (à l'état liquide ou

en films secs), épargne de soudure, comme résines photosensibles pour la fabrication de filtres colorés pour diverses applications d'affichage ou pour engendrer des structures dans la fabrication de panneaux d'affichage par plasma et
5 d'afficheurs électroluminescents, pour la production de clichés d'impression comme les clichés d'impression offset ou les clichés d'impression sérigraphique, pour la production de formes d'impression pour l'impression en relief, l'impression planographique, la photogravure ou de formes
10 d'impression sérigraphique, pour la production de copies en relief, par exemple pour la production de textes en braille, pour la production de timbres, pour une utilisation dans l'usinage chimique ou comme microréserve dans la production de circuits intégrés. Les compositions peuvent en outre être
15 utilisées comme couche ou revêtement diélectrique photo-configurable, matière d'encapsulage et couche isolante dans la production de puces d'ordinateurs, cartes à circuit imprimé et autres composants électriques ou électroniques. Les supports de couche possibles et les conditions de traitement des substrats revêtus sont tout aussi diversifiés.
20

Étant donné que les compositions photodurcissables selon l'invention ont une bonne stabilité thermique et sont suffisamment résistantes à l'inhibition par l'oxygène, elles conviennent particulièrement pour la production de filtres
25 colorés ou de systèmes mosaïques colorés, tels que décrits, par exemple, dans le document EP 320 264. Les filtres colorés sont généralement utilisés dans la fabrication de dispositifs d'affichage à cristaux liquides (LCD), de systèmes de projection et de capteurs d'images. Les filtres
30 colorés peuvent être utilisés, par exemple, pour l'affichage et l'analyse d'image dans les récepteurs de télévision, les moniteurs vidéo ou les ordinateurs, dans la technologie d'affichage sur panneau plat, etc.

Dans un procédé de fabrication d'un filtre coloré,
35 les matières colorantes, colorants et pigments des couleurs rouge, verte et bleue sont ajoutés à la composition de résine photosensible de la présente invention pour former

une couche de composition de résine photosensible de n'importe quelle couleur sur un substrat transparent, et celle-ci est ensuite soumise à des traitements tels que l'exposition, le développement et, si nécessaire,
5 un chauffage pour former une image.

Le développement est effectué en éliminant par lavage les zones qui n'ont pas été polymérisées, avec une solution de développement alcaline appropriée. Cette opération est répétée pour former l'image de plusieurs
10 couleurs.

Avec la composition de résine photosensible de la présente invention, dans un procédé où au moins un ou plusieurs éléments d'image sont formés sur un substrat transparent, puis une exposition est effectuée par une face
15 du substrat transparent sur laquelle les éléments d'image ci-dessus ne sont pas formés, les éléments d'image ci-dessus peuvent être utilisés comme masque arrêtant la lumière. Dans ce cas, par exemple dans le cas où une exposition globale est effectuée, l'ajustement de position d'un masque
20 devient inutile et le problème de son glissement hors de position est supprimé. Il est alors possible de durcir toute la partie sur laquelle les éléments d'image ci-dessus ne sont pas formés. En outre, dans ce cas, il est possible également de développer et d'éliminer une partie de la
25 portion sur laquelle les éléments d'image ci-dessus ne sont pas formés en utilisant partiellement un masque arrêtant la lumière.

Étant donné que, dans l'un ou l'autre cas, il ne se forme pas d'intervalle entre les éléments d'image qui
30 sont formés initialement et ceux qui sont formés par la suite, la composition de la présente invention convient, par exemple, pour une matière de formation d'un filtre coloré. Concrètement, les matières colorantes, colorants et pigments des couleurs rouge, verte et bleue sont ajoutés à la compo-
35 sition de résine photosensible de la présente invention, et les opérations de formation d'une image sont répétées pour former les éléments d'image des couleurs rouge, verte

et bleue. Ensuite, la composition de résine photosensible à laquelle, par exemple, les matières colorantes, colorants et pigments noirs sont ajoutés, est appliquée sur toute une face. Une exposition globale (ou une exposition partielle à travers un masque arrêtant la lumière) peut être effectuée sur celle-ci pour former les éléments d'image d'une couleur noir sur tous les espaces (ou sur tous à l'exception d'une région partielle correspondant au masque arrêtant la lumière) entre les éléments d'image des couleurs rouge, verte et bleue.

En plus d'un procédé dans lequel la composition de résine photosensible est appliquée sur un substrat et séchée, la composition de résine photosensible de la présente invention peut également être utilisée pour un matériau de transfert de couche. Ainsi, la composition de résine photosensible est appliquée directement sous forme de couche sur un support temporaire, de préférence sur une feuille de polytéréphtalate d'éthylène, ou sur une feuille de polytéréphtalate d'éthylène sur laquelle sont formées une couche arrêtant l'oxygène et une couche de décollement, ou la couche de décollement et la couche arrêtant l'oxygène. Habituellement, une feuille de couverture détachable constituée d'une résine synthétique est stratifiée par dessus à des fins de protection lors des manipulations. De plus, on peut appliquer également une structure en couches dans laquelle une couche de résine thermoplastique soluble en milieu alcalin et une couche intermédiaire sur disposées sur un support temporaire et une couche de composition de résine photosensible est encore formée sur celles-ci (JP-A-5-173320).

La feuille de couverture ci-dessus est détachée au moment de l'emploi et la couche de composition de résine photosensible est stratifiée sur un support permanent. Ensuite, un décollement est effectué par pelage entre cette couche et un support temporaire lorsqu'une couche arrêtant l'oxygène et une couche de décollement sont formées, entre la couche de décollement et la couche arrêtant l'oxygène

lorsque la couche de décollement et la couche arrêtant l'oxygène sont formées, et entre le support temporaire et la couche de composition de résine photosensible lorsque l'une ou l'autre de la couche de décollement et de la couche
5 arrêtant l'oxygène n'est pas formée, et le support temporaire est enlevé.

Un support métallique, du verre, une matière céramique et une feuille de résine synthétique peuvent être utilisés comme support pour un filtre coloré. Le verre
10 et une feuille de résine synthétique qui est transparente et possède une excellente stabilité dimensionnelle sont particulièrement préférés.

L'épaisseur de la couche de composition de résine photosensible est habituellement de 0,1 à 50 micromètres,
15 en particulier de 1 à 5 micromètres.

Une solution aqueuse diluée d'une substance alcaline est utilisée comme solution de développement pour la composition de résine photosensible de la présente invention, et, de plus, on peut également utiliser une solution préparée
20 en y ajoutant une petite quantité d'un solvant organique miscible à l'eau.

Des exemples de substances alcalines appropriées comprennent les hydroxydes de métaux alcalins (par exemple l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium), les
25 carbonates de métaux alcalins (par exemple le carbonate de sodium et le carbonate de potassium), les bicarbonates de métaux alcalins (par exemple le bicarbonate de sodium et le bicarbonate de potassium), les silicates de métaux alcalins (par exemple le silicate de sodium et le silicate
30 de potassium), les métasilicates de métaux alcalins (par exemple le métasilicate de sodium et le métasilicate de potassium), la triéthanolamine, la diéthanolamine, la monoéthanolamine, la morpholine, les hydroxydes de tétraalkylammonium (par exemple l'hydroxyde de tétraméthyl-
35 ammonium), ou le phosphate trisodique. La concentration de la substance alcaline est de 0,01 à 30 % en poids et le pH est de préférence de 8 à 14.

Des solvants organiques appropriés qui sont miscibles à l'eau comprennent le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol, le 1-propanol, le diacétone-alcool, l'éther monométhylque d'éthylène-glycol, l'éther monoéthylque d'éthylène-glycol, l'éther mono-*n*-butylique d'éthylène-glycol, l'alcool benzylique, l'acétone, la méthyléthylcétone, la cyclohexanone, l'épsilon-caprolactone, la gamma-butyrolactone, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'hexaméthylphosphorylamide, le lactate d'éthyle, le lactate de méthyle, l'épsilon-caprolactame et la *N*-méthylpyrrolidone. La concentration du solvant organique qui est miscible à l'eau est de 0,1 à 30 % en poids.

De plus, on peut ajouter un agent tensio-actif connu. La concentration de l'agent tensio-actif est de préférence de 0,001 à 10 % en poids.

La solution de développement peut être utilisée sous forme d'une solution de bain ou une solution à pulvériser. Pour éliminer la portion non durcie de la couche de composition de résine photosensible, on peut combiner des moyens tels qu'un frottement avec une brosse rotative et un frottement avec une éponge humide. Habituellement, la température de la solution de développement est de préférence la température ambiante ou sensiblement de la température ambiante à 40°C. Le temps de développement peut varier selon le type spécifique de composition de résine photosensible, l'alcalinité et la température de la solution de développement, et le type et la concentration du solvant organique dans le cas où il est ajouté. Habituellement, ce temps est de 10 secondes à 2 minutes. Il est possible d'introduire une étape de rinçage après l'opération de développement.

Un traitement thermique final est de préférence effectué après l'opération de développement. Ainsi, un support portant une couche qui est photopolymérisée par exposition (appelée ci-après la couche photodurcie) est chauffé dans un four électrique ou un séchoir, ou bien la couche photodurcie est irradiée avec une lampe infrarouge ou chauffée sur une plaque chaude. La température et le temps

de chauffage dépendent de la composition utilisée et de l'épaisseur de la couche formée. En général, le chauffage est de préférence appliqué à environ 120°C à environ 250°C, pendant environ 5 à environ 60 minutes.

5 La composition photosensible de la présente invention peut convenablement être utilisée pour former un filtre coloré, mais n'est pas limitée à cette application. Elle est également utile pour un matériau d'enregistrement, un dispositif d'affichage, un élément d'affichage, une peinture
10 et une encre d'impression.

Étant donné que les compositions photodurcissables selon l'invention ont une bonne stabilité thermique et sont suffisamment résistantes à l'inhibition par l'oxygène, elles conviennent particulièrement à la production de filtres
15 colorés ou de systèmes mosaïques colorés, tels que décrits, par exemple, dans le document EP 320 264. Les filtres colorés sont habituellement utilisés dans la fabrication de dispositifs d'affichage LCD, de systèmes de projection et de capteurs d'image. Les filtres colorés sont habituellement
20 préparés par formation de pixels rouges, verts et bleus et d'une matrice noire sur un substrat en verre. Les compositions photodurcissables selon l'invention peuvent être utilisées dans ces opérations. Un procédé d'utilisation particulièrement préféré comprend l'application d'une couche
25 de la composition de l'invention sur le substrat, le séchage de la couche par un court traitement thermique, l'exposition de la couche à un rayonnement actinique selon un dessin, puis le développement du dessin dans une solution de développement alcaline aqueuse et, facultativement, un traitement
30 thermique. Ainsi, en appliquant successivement des couches pigmentées rouge, verte et bleue l'une au-dessus de l'autre dans tout ordre souhaité, selon ce procédé, on peut produire une couche de filtre coloré avec des pixels de couleurs rouge, verte et bleue. Les filtres colorés peuvent être
35 utilisés, par exemple, pour l'affichage et l'analyse d'image dans des récepteurs de télévision, des moniteurs vidéo ou des ordinateurs, dans la technologie d'affichage sur panneau plat, etc.

Le pigment qui peut être inclus dans la composition de la présente invention, y compris une composition de résine pigmentée pour filtre coloré, est de préférence un pigment transformé, par exemple un produit en poudre ou en
5 pâte préparé en dispersant finement un pigment dans au moins une résine choisie parmi une résine acrylique, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, une résine d'acide maléique et une résine d'éthylcellulose.

Le pigment rouge comprend, par exemple, un pigment
10 du type anthraquinone seul, un pigment du type pérylène seul, ou un mélange constitué d'au moins l'un d'entre eux et d'un pigment jaune du type disazoïque ou d'un pigment jaune du type isoindoline, en particulier le pigment Rouge 177 du C.I. seul, le Pigment Rouge 155 du C.I. seul ou un mélange
15 constitué d'au moins l'un du Pigment Rouge 177 du C.I. et du Pigment Rouge 155 du C.I. avec le Pigment Jaune 83 du C.I. ou le Pigment Jaune 139 du C.I. ("C.I." désigne le "Color Index", connu du spécialiste et publiquement disponible). D'autres exemples appropriés pour le pigment sont les
20 Pigments Rouges 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 du C.I. et les Pigment Jaunes 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 du C.I. et le Pigment Orangé 43 du C.I.

Le pigment vert comprend, par exemple, un pigment
25 du type phtalocyanine halogénée seul ou en mélange avec un pigment jaune du type disazoïque ou un pigment jaune du type isoindoline, en particulier le Pigment Vert 7 du C.I. seul, le Pigment Vert 36 du C.I. seul, le Pigment Vert 37 du C.I. seul, ou un mélange constitué d'au moins l'un du Pigment
30 Vert 7 du C.I., du Pigment Vert 36 du C.I., du Pigment Vert 37 du C.I., du Pigment Vert 136 du C.I. avec le pigment Jaune 83 du C.I. ou le Pigment Jaune 139 du C.I. D'autres pigments verts appropriés sont les Pigments Verts 15 et 25 du C.I.

35 Des exemples de pigments bleus appropriés sont les pigments du type phtalocyanine, utilisés seuls ou en association avec un pigment violet du type dioxazine,

par exemple une association du Pigment Bleu 15:3 du C.I. et du Pigment Violet 23 du C.I. D'autres exemples de pigments bleus sont les Pigments Bleus 15:3, 15:4, 15:6, 16 et 60 du C.I., par exemple le Pigment Bleu de phtalocyanine 15:3
5 du C.I. ou le Pigment Bleu de phtalocyanine 15:6 du C.I. D'autres pigments appropriés sont les Pigments Bleus 22, 28 du C.I. les Pigments Violets 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 du C.I. et l'Orangé 73 du C.I.

Le pigment de la composition photopolymère de
10 matrice noire comprend de préférence au moins l'un du carbone, du noir de titane et de l'oxyde de fer. Cependant, on peut également utiliser un mélange d'autres pigments qui, au total, donnent l'aspect noir. Par exemple, on peut utiliser les Pigments Noirs 1 et 7 du C.I. seuls ou en
15 association.

Pour toute couleur, on peut également utiliser des associations de plus de deux pigments. Les pigments transformés en poudre préparés par fine dispersion des pigments susmentionnés dans une résine sont particulièrement appropriés dans les applications aux filtres colorés.
20

La concentration du pigment dans le composant solide total (pigments de divers colorants et résine) est par exemple comprise entre 5 % et 80 % en poids, en particulier entre 20 % et 40 % en poids.

25 Les pigments présents dans la composition de résine pour filtre coloré ont de préférence un diamètre particulaire moyen inférieur à la longueur d'onde de la lumière visible (400 nm à 700 nm). Un diamètre moyen du pigment inférieur à 100 nm est particulièrement préféré.

30 La concentration du pigment dans le composant solide total pour chaque couleur est comprise entre 5 % en poids et 80 % en poids, de préférence entre 20 % et 45 %.

Si nécessaire, les pigments peuvent être stabilisés dans la composition photosensible par prétraitement des
35 pigments avec un dispersant pour améliorer la stabilité en dispersion du pigment dans la formulation liquide.

Des exemples concernant les résines pour filtres colorés, la composition de ces résines et des conditions opératoires sont donnés par T. Kudo et coll., *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 37 (1998) 3594 ; T. Kudo et coll., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol. 9 (1996) 109 ; K. Kobayashi, *Solid State Technol.*, Nov. 1992, p. S15-S18 ; les documents US 5 368 976, US 5 800 952, US 5 882 843, US 5 879 855, US 5 866 298, US 5 863 678, JP 06-230212-A, EP 320 264, JP 09-269410-A, JP 10-221843-A, JP 01-090516-A, JP 10-171119-A, 10 US 5 821 016, US 5 847 015, US 5 882 843, US 5 719 008, EP 881 541 et EP 902 327.

Les photo-initiateurs de la présente invention peuvent également être utilisés dans des résines pour filtres colorés, par exemple telles qu'indiquées à titre 15 d'exemples ci-dessus, ou peuvent remplacer partiellement ou totalement les photo-initiateurs connus dans ces résines. Il sera évident pour l'homme de l'art que l'utilisation des nouveaux photo-initiateurs de la présente invention n'est pas limitée aux liants résineux, agents de réticulation 20 et formulations spécifiques des exemples de résines pour filtres colorés donnés précédemment, mais qu'ils peuvent être utilisés conjointement à tout composant polymérisable par voie radicalaire en association avec un colorant ou un pigment coloré ou un pigment latent pour former une encre 25 de filtre coloré ou une résine photosensible pour filtre coloré.

Par conséquent, un objet de l'invention est également un filtre coloré préparé en disposant des éléments de couleurs rouge, verte et bleue (RVB) et, facultativement, 30 une matrice noire, tous comprenant une résine photosensible et un pigment, sur un substrat transparent et en disposant une électrode transparente sur la surface du substrat ou sur la surface de la couche de filtre coloré, dans lequel ladite résine photosensible comprend un monomère acrylate poly- 35 fonctionnel, un liant polymère organique et un initiateur de photopolymérisation de formule I, II, III ou IV comme décrit ci-dessus. Les composants monomère et liant, ainsi que les

pigments appropriés, sont tels que décrits ci-dessus. Dans la fabrication de filtres colorés, la couche d'électrode transparente peut être soit appliquée sur la surface du substrat transparent, soit disposée sur la surface des
5 éléments d'image rouges, verts et bleus et de la matrice noire. Le substrat transparent est, par exemple, un substrat en verre qui peut comporter en outre une couche d'électrode sur sa surface. Il est préférable d'appliquer une matrice
10 noire entre les zones colorées de différentes couleurs afin d'améliorer la contraste d'un filtre coloré.

Au lieu de former une matrice noire en utilisant une composition photosensible et en configurant la composition photosensible noire par photolithographie par exposition selon un dessin (c'est-à-dire à travers un masque approprié)
15 pour former le dessin noir séparant les zones colorées en rouge, vert et bleu sur le substrat transparent, il est aussi possible d'utiliser une matrice noire inorganique. Une telle matrice noire inorganique peut être formée à partir d'un film de métal (par exemple de chrome) déposé
20 (par exemple par pulvérisation cathodique) sur le substrat transparent par un procédé approprié de formation d'image, par exemple en formant un dessin par photolithographie au moyen d'une réserve de gravure, en attaquant la couche inorganique dans les zones non protégées par la réserve de
25 gravure, puis en éliminant la réserve de gravure restante.

Il existe diverses méthodes connues concernant la manière d'appliquer la matrice noire et l'étape où elle peut être appliquée dans le procédé de fabrication de filtre coloré. Elle peut être appliquée directement sur le substrat
30 transparent avant la formation du filtre coloré rouge, vert et bleu (RVB) comme déjà mentionné ci-dessus, ou bien elle peut être appliquée après la formation du filtre coloré RVB sur le substrat.

Dans une forme de réalisation différente d'un filtre
35 coloré pour un dispositif d'affichage à cristaux liquides, selon le brevet US 5 626 796, la matrice noire peut également être appliquée sur le substrat placé en face du substrat

portant l'élément de filtre coloré RVB, qui est séparé du premier par une couche de cristaux liquides.

Si la couche d'électrode transparente est déposée après l'application des éléments de filtre coloré RVB et facultativement de la matrice noire, un film de recouvrement supplémentaire servant de couche protectrice peut être appliqué sur la couche de filtre coloré avant le dépôt de la couche d'électrode, par exemple comme décrit dans le brevet US 5 650 263.

10 Il est évident pour l'homme de l'art que les compositions photosensibles de la présente invention peuvent être utilisées pour former des pixels de couleurs rouge, verte et bleue et une matrice noire, pour la fabrication d'un filtre coloré, quelles que soient les différences
15 décrites ci-dessus dans la mise en oeuvre, quelles que soient les couches supplémentaires qui peuvent être appliquées et quelles que soient les différences de conception du filtre coloré. L'utilisation d'une composition selon la présente invention pour former des éléments colorés ne doit pas être
20 considérée comme limitée par les différentes conceptions et les différents procédés de fabrication de ces filtres colorés.

De préférence, le liant polymère organique de la composition de résine pour filtre coloré comprend un
25 copolymère soluble en milieu alcalin, comprenant, comme motifs monomères polymérisables par addition, au moins un acide organique insaturé tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, etc. Il est préférable d'utiliser, comme comonomère supplémentaire pour le liant polymère,
30 un ester d'acide organique insaturé tel que l'acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de benzyle, le styrène, etc., pour équilibrer des propriétés telles que la solubilité en milieu alcalin, la force d'adhérence, la résistance aux agents chimiques, etc.

35 Le liant polymère organique peut être un copolymère statistique ou un copolymère séquencé, par exemple tel que décrit dans le brevet US 5 368 976.

De préférence, la composition de résine pour filtre coloré selon la présente invention contient au moins un composé monomère supplémentaire polymérisable par addition.

Par exemple, les composés suivants peuvent être
5 utilisés seuls ou en association avec les autres monomères tels que le monomère polymérisable par addition ayant une double liaison éthyléniquement insaturée utilisé dans la présente invention. En particulier, ils comprennent le (méth)acrylate de *t*-butyle, le di(méth)acrylate d'éthylène-
10 glycol, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le di(méth)-acrylate de triéthylène-glycol, le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane, le di(méth)acrylate de 2-éthyl-2-butylpropanediol, le tri(méth)acrylate de pentaérythritol, le tétra(méth)acrylate de pentaérythritol, l'hexa(méth)acrylate
15 de dipentaérythritol, le penta(méth)acrylate de dipentaérythritol, le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane polyoxyéthylé, l'isocyanurate de tris(2-(méth)acroyloxyéthyle), le 1,4-diisopropénylbenzène, le (méth)acrylate de 1,4-dihydroxybenzène, le di(méth)acrylate de décaméthylène-
20 glycol, le styrène, le fumarate de diallyle, le trimellate de triallyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)-acrylamide et le xylènebis(méth)acrylamide. En outre, on peut utiliser un produit réactionnel d'un composé ayant un groupe hydroxyle tel que le (méth)acrylate de 2-hydroxy-
25 éthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle et le mono(méth)acrylate de polyéthylène-glycol avec un diisocyanate tel que le diisocyanate d'hexaméthylène, le diisocyanate de tolylène et le diisocyanate de xylylène. Des composés particulièrement préférés sont le tétraacrylate de penta-
30 érythritol, l'hexaacrylate de dipentaérythritol, le pentaacrylate de dipentaérythritol et l'isocyanurate de tris(2-acroyloxyéthyle).

Dans une composition de résine pour filtre coloré, la quantité totale des monomères contenus dans la compo-
35 sition photopolymérisable est de préférence de 5 à 80 % en poids, notamment de 10 à 70 % en poids, par rapport à la totalité des composants de la composition.

Comme liant utilisé dans la composition de résine pour filtre coloré, qui est soluble dans une solution aqueuse alcaline et insoluble dans l'eau, on peut utiliser, par exemple, un homopolymère d'un composé polymérisable
5 ayant un ou plusieurs groupes acides et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables dans sa molécule, ou un copolymère de deux ou plusieurs espèces de ces composés, et un copolymère d'un ou plusieurs composés polymérisables ayant une ou plusieurs liaisons insaturées copolymérisables
10 avec ces composés et ne contenant pas de groupe acide. Ces copolymères peuvent être obtenus par copolymérisation d'une ou plusieurs espèces de composés de bas poids moléculaire ayant un ou plusieurs groupes acides et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables dans leur molécule
15 avec un ou plusieurs composés polymérisables ayant une ou plusieurs liaisons insaturées copolymérisables avec ces composés et ne contenant pas de groupe acide. Des exemples de groupes acides sont un groupe -COOH , un groupe $\text{-SO}_3\text{H}$, un groupe $\text{-SO}_2\text{NHCO-}$, un groupe hydroxyle phénolique, un groupe
20 $\text{-SO}_2\text{NH-}$ et un groupe -CO-NH-CO- . Parmi ceux-ci, un composé de haut poids moléculaire ayant un groupe -COOH est particulièrement préféré.

Des exemples de composés polymérisables ayant un ou plusieurs groupes acides et une ou plusieurs liaisons
25 insaturées polymérisables dans leur molécule comprennent les composés suivants :

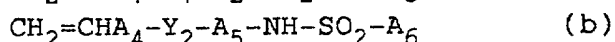
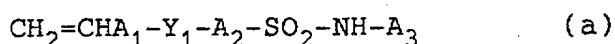
- L'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide vinylbenzoïque et l'acide cinnamique sont des exemples des
30 composés polymérisables ayant un ou plusieurs groupes -COOH et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables dans une molécule.

- L'acide vinylbenzènesulfonique et l'acide 2-(méth)-acrylamide-2-méthylpropanesulfonique sont des exemples des
35 composés polymérisables ayant un ou plusieurs groupes $\text{-SO}_3\text{H}$ et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables.

- Le N-méthylsulfonyl(méth)acrylamide, le N-éthylsulfonyl(méth)acrylamide, le N-phénylsulfonyl(méth)acrylamide et le N-(p-méthylphénylsulfonyl)(méth)acrylamide sont des exemples des composés polymérisables ayant un ou
5 plusieurs groupes $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables.

Des exemples de composés polymérisables ayant un ou plusieurs groupes hydroxyle phénoliques et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables dans une molécule
10 comprennent l'hydroxyphényl(méth)acrylamide, le dihydroxyphényl(méth)acrylamide, le (méth)acrylate d'hydroxyphénylcarbonyloxyéthyle, le (méth)acrylate d'hydroxyphényloxyéthyle, le (méth)acrylate d'hydroxyphénylthioéthyle, le (méth)acrylate de dihydroxyphénylcarbonyloxyéthyle,
15 le (méth)acrylate de dihydroxyphényloxyéthyle et le (méth)acrylate de dihydroxyphénylthioéthyle.

Des exemples du composé polymérisable ayant un ou plusieurs groupes $-\text{SO}_2\text{NH}-$ et une ou plusieurs liaisons insaturées polymérisables dans la molécule comprennent
20 les composés représentés par la formule (a) ou (b) :



où Y_1 et Y_2 représentent chacun $-\text{COO}-$, $-\text{CONA}_7-$ ou une liaison simple ; A_1 et A_4 représentent chacun H ou CH_3 ;
25 A_2 et A_5 représentent chacun un groupe alkylène en C_1-C_{12} portant facultativement un substituant, cycloalkylène, arylène ou aralkylène, ou alkylène en C_2-C_{12} dans lequel sont insérés un groupe éther et un groupe thioéther, cycloalkylène, arylène, ou aralkylène ; A_3 et A_6 repré-
30 sentent chacun H, un groupe alkyle en C_1-C_{12} portant facultativement un substituant, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle ou un groupe aralkyle ; et A_7 représente H, un groupe alkyle en C_1-C_{12} portant facultativement un substituant, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle ou
35 un groupe aralkyle.

Les composés polymérisables ayant un ou plusieurs groupes $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ et une ou plusieurs liaisons insaturées

polymérisables comprennent le maléimide et le N-acroyl-acrylamide. Ces composés polymérisables deviennent les composés de haut poids moléculaire comprenant un groupe -CO-NH-CO-, dans lesquels un cycle est formé en même temps
5 qu'une chaîne principale par polymérisation. De plus, on peut utiliser également un dérivé d'acide méthacrylique et-un dérivé d'acide acrylique ayant chacun un groupe -CO-NH-CO-. Ces dérivés d'acide méthacrylique et dérivés d'acide acrylique comprennent, par exemple, un dérivé
10 de méthacrylamide tel que le N-acétylméthacrylamide, le N-propionylméthacrylamide, le N-butanoylméthacrylamide, le N-pentanoylméthacrylamide, le N-décanoylméthacrylamide, le N-dodécanoylméthacrylamide, le N-benzoylméthacrylamide, le N-(p-méthylbenzoyl)méthacrylamide, le N-(p-chloro-
15 benzoyl)méthacrylamide, le N-(naphtylcarbonyl)méthacrylamide, le N-(phénylacétyl)méthacrylamide et le 4-méthacroylaminophtalimide, et un dérivé d'acrylamide substitué de la même façon que ceux-ci. Ces composés polymérisables se polymérisent en composés ayant un groupe -CO-NH-CO- en
20 chaîne latérale.

Des exemples de composés polymérisables ayant une ou plusieurs liaisons insaturées et ne contenant pas de groupe acide comprennent un composé ayant une liaison insaturée polymérisable choisi parmi les (méth)acrylates, les (méth)-
25 acrylamides, un composé acrylique, les éthers de vinyle, les esters de vinyle, les styrènes et les crotonates, et comprennent en particulier des (méth)acrylates tels qu'un (méth)acrylate d'alkyle ou un (méth)acrylate d'alkyle substitué (par exemple le (méth)acrylate de méthyle,
30 le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'amyle, le (méth)acrylate d'hexyle, le (méth)acrylate de cyclohexyle, le (méth)acrylate d'éthylhexyle, le (méth)acrylate d'octyle, le (méth)acrylate de
35 t-octyle, le (méth)acrylate de chloroéthyle, le (méth)acrylate d'allyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate

de 4-hydroxybutyle, le (méth)acrylate de 2,2-diméthyl-3-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 5-hydroxypentyle, le mono(méth)acrylate de triméthylolpropane, le mono(méth)acrylate de pentaérythritol, le (méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de méthoxybenzyle, le (méth)acrylate de chlorobenzyle, le (méth)acrylate de furfuryle, le (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle, le (méth)acrylate de phénoxyéthyle) et des (méth)acrylates d'aryle (par exemple le (méth)acrylate de phényle, (méth)acrylate de crésyle et (méth)acrylate de naphthyle) ;

des (méth)acrylamides tels que le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide (le groupe alkyle inclut, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, t-butyle, heptyle, octyle, éthylhexyle, cyclohexyle, hydroxyéthyle et benzyle), un N-aryl(méth)acrylamide (le groupe aryle inclut, par exemple, les groupes phényle, tolyle, nitrophényle, naphthyle et hydroxyphényle), un N,N-dialkyl(méth)acrylamide (le groupe alkyle inclut, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, éthylhexyle et cyclohexyle), un N,N-diaryl(méth)acrylamide (le groupe aryle inclut, par exemple, le groupe phényle), le N-méthyl-N-phényl(méth)acrylamide, le N-hydroxyéthyl-N-méthyl(méth)acrylamide, le N-2-acétoamidoéthyl-N-acétyl(méth)acrylamide, le N-(phénylsulfonyl)(méth)acrylamide et le N-(p-méthylphénylsulfonyl)(méth)acrylamide ;

des composés allyliques tels que des esters d'allyle (par exemple l'acétate d'allyle, le caproate d'allyle, le caprylate d'allyle, le laurate d'allyle, le palmitate d'allyle, le stéarate d'allyle, le benzoate d'allyle, l'acétylacétate d'allyle et le lactate d'allyle) et l'allyloxyéthanol ;

des éthers de vinyle tels qu'un éther d'alkyle et de vinyle (le groupe alkyle inclut, par exemple, les groupes hexyle, octyle, décyle, éthylhexyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, chloroéthyle, 1-méthyl-2,2-diméthylpropyle, 2-éthylbutyle, hydroxyéthyle, hydroxyéthoxyéthyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, butylaminoéthyle, benzyle et

tétrahydrofurfuryle) et un éther de vinyle et d'aryle (le groupe aryle inclut, par exemple, les groupes phényle, tolyle, chlorophényle, 2,4-dichlorophényle, naphtyle et anthranyle) ;

5 des esters de vinyle tels que le butyrate de vinyle, l'isobutyrate de vinyle, le triméthylacétate de vinyle, le diéthylacétate de vinyle, le borate de vinyle, le caproate de vinyle, le chloroacétate de vinyle, le dichloroacétate de vinyle, le méthoxyacétate de vinyle, le butoxyacétate
10 de vinyle, le phénylacétate de vinyle, l'acétylacétate de vinyle, le lactate de vinyle, le β -phényllbutyrate de vinyle, le cyclohexylcarboxylate de vinyle, le benzoate de vinyle, le salicylate de vinyle, le chlorobenzoate de vinyle, le tétrachlorobenzoate de vinyle et le naphtoate de vinyle ;

15 des styrènes tels que le styrène, un alkylstyrène (par exemple le méthylstyrène, le diméthylstyrène, le triméthylstyrène, l'éthylstyrène, le diéthylstyrène, l'isopropylstyrène, le butylstyrène, l'hexylstyrène, le cyclohexylstyrène, le décylstyrène, le benzylstyrène,
20 le chlorométhylstyrène, le trifluorométhylstyrène, l'éthoxyméthylstyrène et l'acétoxyméthylstyrène), un alcoxystyrène (par exemple le méthoxystyrène, le 4-méthoxy-3-méthylstyrène et le diméthoxystyrène) et un halogénostyrène (par exemple le chlorostyrène, le dichlorostyrène, le trichlorostyrène,
25 le tétrachlorostyrène, le pentachlorostyrène, le bromostyrène, le dibromostyrène, l'iodostyrène, le fluorostyrène, le trifluorostyrène, le 2-bromo-4-trifluorométhylstyrène et le 4-fluoro-3-trifluorométhylstyrène) ;

des crotonates d'alkyle (par exemple le crotonate
30 de butyle, le crotonate d'hexyle et le monocrotonate de glycérol) ;

des itaconates de dialkyle (par exemple l'itaconate de diméthyle, l'itaconate de diéthyle et l'itaconate de dibutyle) ;

35 des maléates ou fumarates de dialkyle (par exemple le maléate de diméthyle et le fumarate de dibutyle) ; et le (méth)acrylonitrile.

On peut également utiliser des homo- ou copolymères d'hydroxystyrène ou une résine novolaque phénolique, par exemple le poly(hydroxystyrène) et un copoly(hydroxystyrène-vinylcyclohexanol), une résine novolaque, une résine novolaque de crésol, et une résine novolaque de phénol halogénée. Plus particulièrement, ceux-ci comprennent, par exemple, les copolymères d'acide méthacrylique, les copolymères d'acide acrylique, les copolymères d'acide itaconique, les copolymères d'acide crotonique, les copolymères d'anhydride maléique, par exemple, avec le styrène comme comonomère, et les copolymères d'acide maléique, et les copolymères d'acide maléique partiellement estérifiés, décrits chacun par exemple dans les documents JP 59-44615-B4 (le terme "JP-B4" tel qu'employé ici désigne une publication de brevet japonais examinée), JP 54-34327-B4, JP 58-12577-B4 et 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 et JP 2-199404-A, lesquels copolymères peuvent encore être amenés à réagir avec une amine, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 650 263 ; en outre, on peut utiliser un dérivé de cellulose ayant un groupe carboxyle en chaîne latérale, et des espèces particulièrement préférées sont les copolymères de (méth)acrylate de benzyle et d'acide (méth)acrylique et les copolymères de (méth)acrylate de benzyle, d'acide (méth)acrylique et d'autres monomères, par exemple comme décrit dans le brevet US 4 139 391 et les documents JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A et JP 60-258539-A.

Parmi les polymères de liant organique ci-dessus, en ce qui concerne ceux qui ont des groupes acide carboxylique, il est possible de faire réagir certains ou la totalité des groupes acide carboxylique avec le (méth)acrylate de glycidyle ou un époxy(méth)acrylate pour obtenir des polymères de liant organique photopolymérisables afin d'améliorer la photosensibilité, la résistance mécanique du film de revêtement, la résistance du revêtement aux solvants et aux agents chimiques et l'adhérence au substrat. Des exemples sont connus d'après les documents JP 50-34443-B4

et JP 50-34444-B4, le brevet US 5 153 095, T. Kudo et coll. dans *J. Appl. Phys.*, Vol. 37 (1998), pages 3594-3603, les brevets US 5 677 385 et US 5 650 233.

Le poids moléculaire moyen en poids des liants est
5 de préférence de 500 à 1 000 000, par exemple de 3000 à 1 000 000, mieux encore de 5000 à 400 000.

Ces composés peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'un mélange de deux ou plusieurs espèces. La teneur en liant de la composition de résine photosensible est de
10 préférence de 10 à 95 % en poids, mieux encore de 15 à 90 % en poids, par rapport à la matière sèche totale.

De plus, dans le filtre coloré, la matière sèche totale de chaque couleur peut contenir un fixateur d'impuretés ioniques, par exemple un composé organique ayant
15 un groupe époxy. La concentration du fixateur d'impuretés ioniques dans la matière sèche totale est comprise entre 0,1 % en poids et 10 % en poids.

Des exemples de filtres colorés, notamment en ce qui concerne les associations décrites ci-dessus de pigments
20 et de fixateur d'impuretés ioniques, sont donnés dans le document EP 320 264. Il est entendu que les photo-initiateurs selon la présente invention, c'est-à-dire les composés des formules I, II, III et IV, peuvent remplacer les composés initiateurs du type triazine dans les formulations pour
25 filtre coloré décrites dans le document EP 320 264.

Les compositions selon la présente invention peuvent comprendre, de plus, un agent de réticulation qui est activé par un acide, par exemple tel que décrit dans le document JP 10-221843-A, et un composé qui engendre un acide sous
30 l'action de la chaleur ou d'un rayonnement actinique et qui active une réaction de réticulation.

Les compositions selon la présente invention peuvent également contenir des pigments latents qui sont transformés en pigments finement dispersés pendant le traitement
35 thermique du dessin ou de la couche photosensible contenant les pigments latents. Le traitement thermique peut être exécuté après l'exposition ou après le développement de

la couche photosensible contenant les pigments latents. Ces pigments latents sont des précurseurs solubles de pigment qui peuvent être transformés en pigments insolubles par des processus chimiques, thermiques, photolytiques ou induits par irradiation, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 879 855. Cette transformation de ces pigments latents peut être facilitée par l'addition d'un composé qui engendre un acide lors de l'exposition à un rayonnement actinique ou par addition d'un composé acide à la composition. Par conséquent, on peut également préparer une résine pour filtre coloré qui comprend un pigment latent dans une composition selon la présente invention.

Les compositions selon l'invention trouvent également des applications dans la production de matériaux mono- ou multicouches pour l'enregistrement d'images ou la reproduction d'images (copies, reprographie), qui peuvent mono- ou polychromes. De plus, les matériaux sont utilisables pour les systèmes de tirage d'épreuves en couleurs. Dans cette technologie, des compositions contenant des microcapsules peuvent être appliquées et, pour la production d'image, le durcissement par irradiation peut être suivi d'un traitement thermique. Ces systèmes et technologies et leurs applications sont décrits, par exemple, dans le brevet US 5 376 459.

Les substrats utilisés pour l'enregistrement d'informations photographiques comprennent, par exemple, des pellicules de polyester ou d'acétate de cellulose ou des papiers revêtus de polymère ; des substrats pour les formes d'impression offset sont de l'aluminium traité spécialement, des substrats pour la production de circuits imprimés sont des stratifiés cuivrés et des substrats pour la production de circuits intégrés sont des tranches de silicium. Les épaisseurs de couche pour les matériaux photographiques et les formes d'impression offset sont généralement d'environ 0,5 μm à 10 μm , tandis que pour les circuits imprimés, elles sont de 1,0 μm à environ 100 μm .

Après l'enduction des substrats, le solvant est éliminé, généralement par séchage, pour laisser une couche de résine photosensible sèche sur le substrat.

L'expression "exposition selon une image" inclut à la fois une exposition à travers un masque photographique comportant un dessin prédéterminé, par exemple une diapositive ou un réticule, et une exposition au moyen d'un faisceau laser ou d'un faisceau lumineux, qui est par exemple déplacé sous la commande d'un ordinateur sur la surface du substrat revêtu et produit ainsi une image, et une irradiation avec des faisceaux d'électrons commandés par ordinateur. Il est également possible d'utiliser des masques constitués de cristaux liquides qui peuvent être adressés pixel par pixel pour créer des images numériques, comme décrit par exemple par A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre dans *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, 107, pages 275-281, et par K.-P. Nicolay dans *Offset Printing*, 1997, 6, pages 34-37.

Après l'exposition selon une image de la matière et avant le développement, il peut être avantageux d'effectuer un traitement thermique de courte durée. Après le développement, une post-cuisson thermique peut être effectuée pour durcir la composition et éliminer toutes les traces de solvants. Les températures employées sont généralement de 50 à 250°C, de préférence 80 à 220°C ; la période de traitement thermique est en général comprise entre 0,25 et 60 minutes.

La composition photodurcissable peut en outre être utilisée dans un procédé pour produire des clichés d'impression ou des réserves photosensibles de la manière décrite, par exemple, dans le document DE 40 13 358. Dans un tel procédé, la composition est exposée sans masque pendant une courte durée à une lumière visible ayant une longueur d'onde d'au moins 400 nm, avant, pendant ou après l'irradiation selon une image.

Après l'exposition, et le traitement thermique s'il est prévu, les zones non exposées de la couche photosensible sont éliminées avec un agent de développement d'une manière connue en soi.

Comme déjà mentionné, les nouvelles compositions peuvent être développées par des solutions alcalines aqueuses. Des solutions de développement alcalines aqueuses particulièrement appropriées sont des solutions aqueuses
5 d'hydroxydes de tétraalkylammonium ou de silicates, phosphates, hydroxydes ou carbonates de métaux alcalins. Des agents mouillants et/ou des solvants organiques peuvent également être ajoutés en petites quantités à ces solutions, si cela est souhaité. Des exemples représentatifs de solvants
10 organiques qui peuvent être ajoutés en petites quantités aux liquides de développement sont la cyclohexanone, le 2-éthoxyéthanol, le toluène, l'acétone et des mélanges de ces solvants. Selon le substrat, on peut également utiliser également des solvants tels que des solvants organiques comme
15 agent de développement ou, comme mentionné ci-dessus, des mélanges de solutions aqueuses alcalines avec ces solvants.

Le photodurcissement est d'une grande importance pour les impressions, car le temps de séchage de l'encre est un facteur déterminant pour la vitesse de production des
20 produits graphiques, et doit être de l'ordre de fractions de seconde. Les encres durcissables aux UV sont particulièrement importantes pour les encres d'impression sérigraphique et offset.

Comme déjà mentionné ci-dessus, les nouveaux
25 mélanges sont également très bien adaptés à la production de clichés d'impression. Cette application utilise, par exemple, des mélanges de polyamides linéaires solubles ou du caoutchouc styrène/butadiène et/ou styrène/isoprène, des polyacrylates ou polyméthacrylates de méthyle contenant
30 des groupes carboxyle, des alcools polyvinyliques ou des uréthane-acrylates, en mélange avec des monomères photo-polymérisables, par exemple des acrylamides et/ou méthacrylamides, ou des acrylates et/ou méthacrylates, et un photo-initiateur. Les films et plaques de ces systèmes (humides ou
35 secs) sont exposés sur le négatif (ou positif) de l'original imprimé, et les parties non durcies sont ensuite éliminées par lavage en utilisant un solvant approprié ou des solutions aqueuses.

Un autre domaine dans lequel on utilise le photodurcissement est celui du revêtement de métaux, par exemple dans le cas du revêtement de plaques et tubes métalliques, de boîtes de conserves ou de capsules de bouteilles, et
5 le photodurcissement de revêtements polymères, par exemple de revêtements de sol ou de mur à base de PVC.

Des exemples concernant le photodurcissement de revêtements sur papier sont les vernis incolores d'étiquettes, les pochettes de disques et les couvertures de
10 livres.

L'utilisation des nouveaux photo-initiateurs est également intéressante pour le durcissement d'articles façonnés produits à partir de matières composites. La matière composite consiste en une matière de matrice
15 auto-portante, par exemple une étoffe de fibres de verre ou, comme autre possibilité, par exemple, des fibres végétales [voir : K.-P. Mieck, T. Reussmann dans *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], qui est imprégnée de la composition photodurcissable. Les pièces façonnées comprenant des
20 matières composites, lorsqu'elles sont produites en utilisant les nouveaux composés, atteignent un haut degré de stabilité et de résistance mécanique. Les nouveaux composés peuvent également être utilisés comme agents de photodurcissement dans des compositions de moulage, imprégnation et revête-
25 ment, telles que décrites, par exemple, dans le document EP 7086. Des exemples de telles compositions sont les résines pour enduit gélifié, qui font l'objet d'exigences rigoureuses en ce qui concerne l'activité de durcissement et la résistance au jaunissement, et des articles moulés
30 renforcés par des fibres, par exemple des panneaux diffusant la lumière qui sont plats ou présentent une ondulation longitudinale ou transversale. Des techniques pour la production de ces articles moulés, telles que le moulage à la main, le dépôt par pulvérisation, la coulée centrifuge
35 ou l'enroulement filamentaire, sont décrites, par exemple, par P.H. Selden dans "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967.

Des exemples d'articles qui peuvent être produits par ces techniques sont des bateaux, des panneaux d'aggloméré de fibres ou de copeaux avec un revêtement double face de matière plastique renforcée par des fibres de verre, 5 des tuyaux, des récipients, etc. D'autres exemples de compositions de moulage, imprégnation et revêtement sont les enduits gélifiés de résine UP pour articles moulés contenant des fibres de verre (GRP), tels que les feuilles ondulées et les stratifiés de papier. Les stratifiés de 10 papier peuvent être à base de résines d'urée ou de résines de mélamine. Avant la production du stratifié, l'enduit gélifié est formé sur un support (par exemple une pellicule). Les nouvelles compositions photodurcissables peuvent également être utilisées pour la coulée de résines ou pour 15 l'enrobage d'objets, par exemple des composants électroniques, etc.

Les compositions et composés selon l'invention peuvent être utilisés pour la production d'hologrammes, guides d'ondes et commutateurs optiques dans lesquels 20 on tire profit du développement d'une différence d'indice de réfraction entre les zones irradiées et non irradiées.

L'utilisation de compositions photodurcissables est également importante pour les techniques de formation d'images et pour la production optique de supports d'infor- 25 mation. Dans ces applications, comme déjà décrit ci-dessus, la couche (humide ou sèche) appliquée au support est irradiée selon une image, par exemple à travers un masque photographique avec de la lumière UV ou visible, et les zones non exposées de la couche sont éliminées par traitement 30 avec un agent de développement. L'application de la couche photodurcissable à un métal peut également être effectuée par électrodéposition. Les zones exposées sont polymérisées par réticulation et sont donc insolubles et restent sur le support. Une coloration appropriée produit des images 35 visibles. Lorsque le support est une couche métallisée, le métal peut, après exposition et développement, être éliminé par attaque chimique dans les zones non exposées

ou être renforcé par galvanoplastie. De cette manière, il est possible de produire des circuits électroniques et des réserves. Lorsqu'ils sont utilisés dans des matériaux de formation d'image, les nouveaux photo-initiateurs offrent
5 d'excellentes performances pour produire des images "sans développement", un changement de couleur étant provoqué par irradiation. Pour former ces images sans développement, on utilise différents colorants et/ou leur forme leuco, et des exemples de ces systèmes de formation d'images sans
10 développement peuvent être trouvés, par exemple, dans les documents WO 96/41240, EP 706 091, EP 511 403, et les brevets US 3 579 339 et US 4 622 286.

Le domaine de photosensibilité des nouvelles compositions peut s'étendre en général d'environ 190 nm à
15 600 nm (région UV-visible). Un rayonnement approprié existe, par exemple, dans la lumière solaire ou la lumière issue de sources lumineuses artificielles. Par conséquent, on utilise un grand nombre de types très différents de sources lumineuses. Des sources ponctuelles ainsi que des rangées
20 multiples ("tapis de lampes") sont utilisables. Des exemples sont les lampes à arc à électrodes de charbon, les lampes à arc au xénon, les lampes à vapeur de mercure à moyenne, haute et basse pression, éventuellement dopées avec des halogénures métalliques (lampes à métal-halogène), les
25 lampes à vapeur métallique excitées par micro-ondes, les lampes à excimère, les tubes fluorescents superactiniques, les lampes fluorescentes, les lampes à incandescence à l'argon, les lampes-éclairs électroniques, les lampes d'éclairage photographique, les diodes électroluminescentes
30 (LED), les faisceaux d'électrons et les rayons X. La distance entre la lampe et le substrat à exposer selon l'invention peut varier selon l'application considérée et le type et la puissance de la lampe, et peut être, par exemple, de 2 cm à 150 cm. Des sources de lumière laser sont également
35 appropriées, par exemple des lasers à excimère tels que les lasers à excimère KrF pour exposition à 248 nm et

les lasers à excimère ArF pour exposition à 193 nm. On peut également utiliser des lasers émettant dans la région visible. Par cette méthode, il est possible de produire des circuits imprimés dans l'industrie électronique, des clichés lithographiques d'impression offset ou des clichés d'impression en relief, ainsi que des matériaux d'enregistrement d'images photographiques.

L'invention fournit donc également un procédé pour la photopolymérisation de composés polymères, oligomères ou monomères contenant au moins une double liaison éthyléniquement insaturée, qui consiste à ajouter aux composés susmentionnés au moins un photo-initiateur de formule I, II, III ou IV tel que décrit ci-dessus et à irradier la composition résultante avec un rayonnement électromagnétique, en particulier de la lumière d'une longueur d'onde de 190 à 600 nm, avec un faisceau d'électrons, ou avec des rayons X.

L'invention fournit en outre des compositions utiles pour la production de peintures et vernis pigmentés ou non pigmentés, revêtements déposés en poudre, encres d'impression, clichés d'impression, adhésifs, compositions dentaires, matières de réserve, y compris des matières de réserve photosensibles, matières de filtres colorés, comme composition pour l'encapsulage de composants électriques et électroniques, pour la production de matériaux d'enregistrement magnétique, pièces micromécaniques, guides d'ondes, commutateurs optiques, masques de dépôt, masques de gravure, systèmes de tirage d'épreuves en couleurs, revêtements pour câbles de fibres de verre, pochoirs pour sérigraphie, pour la production d'objets tridimensionnels par stéréolithographie, matériaux d'enregistrement d'image, notamment pour les enregistrements holographiques, de circuits microélectroniques, matières décolorantes, matières décolorantes pour matériaux d'enregistrement d'image et matériaux d'enregistrement d'image utilisant des microcapsules.

L'invention fournit en outre un substrat revêtu dont au moins une surface est revêtue avec une composition telle que décrite ci-dessus, et décrit un procédé pour la production photographique d'images en relief, dans lequel
5 un substrat revêtu est soumis à une exposition selon une image, puis les parties non exposées sont éliminées avec un agent de développement. L'exposition selon une image peut être effectuée par irradiation à travers un masque ou au moyen d'un faisceau laser. Dans ce contexte, l'exposition
10 au faisceau laser déjà mentionnée ci-dessus est particulièrement avantageuse.

Les composés de l'invention offrent une grande sensibilité et une haute résolution à basse concentration, même sans sensibilisateur. Ils ont une bonne stabilité
15 thermique et une faible volatilité et conviennent également pour les photopolymérisations en présence d'air (oxygène). En outre, les composés selon la présente invention ne provoquent qu'un faible jaunissement dans les compositions après photopolymérisation.

20 Les exemples qui suivent illustrent l'invention plus en détail. Les parties et pourcentages sont, comme dans le reste de la description, exprimés en poids, sauf mention contraire. Lorsque des radicaux alkyle ayant plus de trois atomes de carbone sont indiqués sans mention
25 d'isomère spécifique, il s'agit dans chaque cas des isomères normaux.

Exemple 1 : Synthèse du O-acétate de 2-oxime de

1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1,2-dione

Dans la formule I : $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = COCH_3$;

30 $R_3, R_4, R_6, R_7 = H$; $R_5 = SCH_3$

1.a. 2-oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1,2-dione

On met en suspension 11,0 g (0,206 mol) de méthylate de sodium dans 130 ml de méthanol. Ensuite, on ajoute 27 ml (0,206 mol) de nitrite d'isoamyle et 25 g (0,129 mol) de
35 1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1-one dissoute dans 70 ml de tétrahydrofuranne (THF) et la solution réactionnelle est agitée à la température ambiante pendant 1,5 jour.

Après concentration, on ajoute de l'eau et de l'acide acétique pour neutraliser. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur
5 colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (15:85) comme éluant. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,14 (t, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,72 (q, 2H), 7,25 (d, 2H), 7,86 (d, 2H), 8,01 (s, 1H).

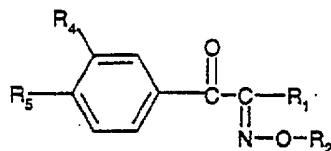
10 1.b. O-acétate de 2-oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)-butane-1,2-dione

On dissout 3,5 g (15,7 mmol) de 2-oxime de 1-(méthylsulfanylphényl)butane-1,2-dione dans 20 ml de THF et la solution est refroidie dans un bain de glace. On ajoute
15 successivement 1,23 ml (17,3 mmol) de chlorure d'acétyl et 3,3 ml (23,6 mmol) de triéthylamine et la solution réactionnelle est agitée à 0°C pendant 1 h, puis versée dans de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le
20 résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (20:80) comme éluant. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,17 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 2,78 (q, 2H), 7,27 (d, 2H), 8,00 (d, 2H).

25 Exemples 2 à 17

Les composés des Exemples 2 à 17 sont préparés selon le procédé décrit dans l'Exemple 1 à partir des cétones correspondantes, qui sont synthétisées par la réaction de
Friedel-Crafts en utilisant les composés aromatiques et les
30 chlorures d'acyle correspondants en présence de chlorure d'aluminium dans du dichlorométhane. Les composés et les données de RMN de ^1H sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1



Exem- ple	R_1	R_2	R_4	R_5	État/P.F. [°C] RMN de ^1H δ [ppm]
2	C_2H_5		H	$-SCH_3$	(huile) 1,26 (t, 3H), 2,53 (s, 3H), 2,91 (q, 2H), 7,32 (d, 2H), 7,53 (t, 2H), 7,66 (t, 1H), 8,08-8,13 (m, 4H)
3	C_2H_5	$-COCH_3$	H		(huile) 1,56 (t, 3H), 2,28 (s, 3H), 2,77 (q, 2H), 3,35 (t, 4H), 3,85 (t, 4H), 6,87 (d, 2H) 8,03(d, 2H)
4	C_2H_5		H		(huile) 1,25 (t, 3H) 2,90 (q, 2H) 3,36 (t, 4H) 3,86 (t, 4H) 6,90 (d, 2H) 7,52 (t, 2H) 7,65 (t, 1H) 8,10-8,18 (m, 4H)
5	C_2H_5	$-COCH_3$	$-OCH_3$	$-OCH_3$	(huile) 1,17 (t, 3H) 2,27 (s, 3H) 2,79 (q, 2H) 3,95 (s, 3H) 3,96 (s, 3H) 6,92 (d, 1H) 7,70 (d, 1H) 7,77 (dd, 1H)

Tableau 1 (suite)

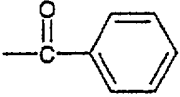
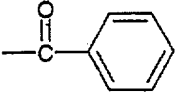
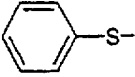
Exem- ple	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	État/P.F. [°C] RMN de ¹ H δ [ppm]
6	C ₂ H ₅		-OCH ₃	-OCH ₃	89-93 1,25 (t, 3H) 2,91 (q, 2H) 3,97 (s, 3H) 3,99 (s, 3H) 6,98 (d, 2H) 7,54 (t, 2H) 7,65 (t, 1H) 7,79 (d, 1H) 7,90 (dd, 1H) 8,12 (d, 2H)
7	Phenyl	-COCH ₃	H	-SCH ₃	(huile) 2,02 (s, 3H) 2,53 (s, 3H) 7,30 (d, 2H) 7,40 (t, 2H) 7,48 (t, 1H) 7,71 (d, 2H) 7,83 (d, 2H)
8	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H	-OCH ₃	(huile) 1,16 (t, 3H) 2,27 (s, 3H) 2,78 (q, 2H) 3,88 (s, 3H) 6,96 (d, 2H) 8,09 (d, 2H)
9	C ₂ H ₅		H	-OCH ₃	(huile) 1,26 (t, 3H) 2,91 (q, 2H) 3,90 (s, 3H) 7,00 (d, 2H) 7,53 (t, 2H) 7,65 (t, 1H) 8,13 (d, 2H) 8,20 (d, 2H)
10	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H		(huile) 1,13 (t, 3H) 2,25 (s, 3H) 2,77 (q, 2H) 7,18 (d, 2H) 7,41-7,43 (m, 3H) 7,51-7,54 (m, 2H) 7,94 (d, 2H)

Tableau 1 (suite)

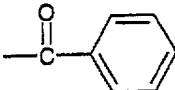
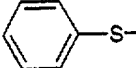
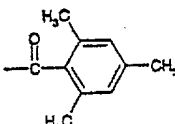
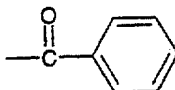
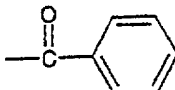
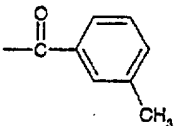
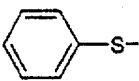
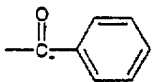
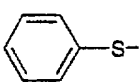
Exem- ple	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	État/P.F. [°C] RMN de ¹ H δ [ppm]
11	C ₂ H ₅		H		78-80 1,25 (t, 3H) 2,89 (q, 2H) 7,21 (d, 2H) 7,41-7,43 (m, 3H) 7,50-7,55 (m, 4H) 7,65 (t, 1H) 8,04 (d, 2H) 8,10 (d, 2H)
12	C ₂ H ₅		H	-SCH ₃	(huile) 1,14(3H, t) 2,33(3H, s) 2,38(6H, s) 2,53(3H, s) 2,78(2H, q) 6,92(2H, s) 7,29(2H, d) 8,05(2H, d)
13	CH ₃		H	-SCH ₃	87-90 2,43(3H, s) 2,53(3H, s) 7,30(2H, d) 7,52(2H, t) 7,67(1H, t) 8,13(4H, d)
14	n-C ₆ H ₁₃	-COCH ₃	H	-SCH ₃	(huile) 0,88(3H, t) 1,28(4H, m) 1,35(2H, m) 1,53(2H, m) 2,26(3H, s) 2,77(2H, t) 7,27(2H, d) 8,01(2H, d)
15	n-C ₆ H ₁₃		H	-SCH ₃	(huile) 0,85(3H, t) 1,30(4H, m) 1,41(2H, m) 1,63(2H, m) 2,52(3H, s) 2,91(2H, t) 7,30(2H, d) 7,51(2H, t) 7,65(1H, t) 8,10(4H, d)

Tableau 1 (suite)

Exem- ple	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	État/P.F. [°C] RMN de ¹ H δ [ppm]
16			H	-SCH ₃	(huile) 0,92(9H, s) 1,41(3H, d) 1,51(1H, dd) 1,98(1H, dd) 2,49(3H, s) 3,54(1H, m) 7,28(2H, d) 7,54(2H, t) 7,66(1H, t) 8,10(2H, d) 8,13(2H, d)
17		-COCH ₃	H	-SCH ₃	(huile) 0,91(9H, s) 1,30(3H, d) 1,43(1H, dd) 1,85(1H, dd) 2,27(3H, s) 2,52(3H, s) 3,90(1H, m) 7,29(2H, d) 7,97(2H, d)
18	n-C ₆ H ₁₃		H		(huile) 0,85 (t, 3H), 1,22-1,44 (m, 6H), 1,59- 1,67 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 2,88 (t, 2H), 7,21 (d, 2H), 7,31 (d, 2H), 7,40-7,45 (m, 3H), 7,52-7,57 (m, 2H), 7,98 (d, 2H), 8,04 (d, 2H)
19	n-C ₆ H ₁₃		H		(huile) 0,85 (t, 3H), 1,23-1,44 (m, 6H), 1,57-1,67 (m, 2H), 2,87 (t, 2H), 7,20 (d, 2H), 7,39-7,56 (m, 7H), 8,00-8,05 (m, 4H)

Tableau 1 (suite)

Exem- ple	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	État/P.F. [°C] RMN de ¹ H δ [ppm]
20	n-C ₈ H ₁₃		H		(huile) 0,84 (t, 3H), 1,23-1,44 (m, 6H), 1,57-1,66 (m, 2H), 2,43 (s, 3H), 2,88 (t, 2H), 7,21 (d, 2H), 7,38-7,47 (m, 5H), 7,50-7,55 (m, 2H), 7,85-7,92 (m, 2H), 8,05 (d, 2H)
21	n-C ₆ H ₁₃		H		(huile) 0,84 (t, 3H) 1,28 (m, 4H) 1,40 (m, 2H) 1,63 (m, 2H) 2,89 (t, 2H) 7,22 (d, 2H) 7,42 (m, 3H) 7,54 (m, 4H) 7,64 (t, 1H) 8,06 (d, 2H) 8,10 (d, 2H)

Exemple 22 : Synthèse du O-acétate d'oxime de

1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1-one

Dans la formule III : R₁' = C₃H₇ ; R₂ = COCH₃ ; R₅' = SCH₃ ;5 R₄' , R₆' = H22.a. Oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1-one

On dissout 9,72 g (50 mmol) de 1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1-one dans de l'éthanol chaud. Ensuite, on ajoute une solution de 3,58 g (51,5 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium et 7,0 g (85 mmol) d'acétate de sodium dans 20 ml d'eau, et la solution réactionnelle est agitée à 100°C pendant 4 h. Après refroidissement et concentration, on ajoute de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate

d'éthyle, lavé à la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (20:80) comme éluant. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 0,98 (t, 3H), 1,54-1,64 (m, 2H), 2,50 (s, 3H), 2,76 (t, 2H), 7,24 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,98 (s, 1H).

22.b. O-acétate d'oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)-butane-1-one

On dissout 2,0 g (9,56 mmol) d'oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1-one dans 10 ml de tétrahydrofurane (THF) et la solution est refroidie dans un bain de glace. On ajoute successivement 0,75 ml (10,5 mmol) de chlorure d'acétyle et 2,0 ml (14,3 mmol) de triéthylamine, et la solution réactionnelle est agitée à 0°C pendant 1 h, puis versée dans de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (20:80) comme éluant. Le produit est une huile incolore. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 0,98 (t, 3H), 1,56-1,64 (m, 2H), 2,26 (s, 3H), 2,50 (s, 3H), 2,81 (t, 2H), 7,25 (d, 2H), 7,65 (d, 2H).

Exemple 23 : O-acétate d'oxime de 1-(4-phénylsulfanylphényl)butane-1-one

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$; R_4' , $\text{R}_6' = \text{H}$; $\text{R}_5' = -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$

Le composé est préparé selon le procédé décrit dans l'Exemple 22 en utilisant comme matière de départ la 1-(4-phénylsulfanylphényl)butane-1-one. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,04 (t, 3H), 1,71 (m, 2H), 2,93 (t, 2H), 7,32-7,52 (m, 9H), 7,62 (t, 1H), 7,70 (d, 2H), 8,10 (d, 2H).

Exemple 24 : O-acétate d'ester éthylique d'acide

hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$; R_4' , $\text{R}_6' = \text{H}$; $\text{R}_5' = \text{S}-\text{CH}_3$

24.a. Ester éthylique d'acide (4-méthylsulfanylphényl)-oxoacétique

On ajoute goutte à goutte 37,5 g (0,3 mol) de thioanisole et 41,4 g (0,3 mol) d'ester éthylique d'acide
5 chloro-oxoacétique dissous dans 200 ml de dichlorométhane à une suspension de 60 g (0,45 mol) de trichlorure d'aluminium dans 350 ml de dichlorométhane à 0°C. La solution est agitée pendant une nuit à la température ambiante, puis chauffée au reflux pendant deux heures. Après refroidissement à la
10 température ambiante, le mélange réactionnel est versé sur un mélange de 100 ml de HCl concentré et d'eau glacée. Après extraction au dichlorométhane, la phase organique est lavée avec de l'eau et du bicarbonate de sodium et déshydratée sur sulfate de magnésium. Le sel est enlevé par filtration et le
15 solvant distillé pour donner 52,3 g (78 %) d'ester éthylique d'acide (4-méthylsulfanylphényl)oxoacétique sous forme d'une huile jaune. Cette huile est utilisée dans l'étape suivante sans autre purification. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 7,87 (d, 2H), 7,24
20 (d, 2H), 4,39 (q, 2H), 2,48 (s, 2H), 1,37 (t, 3H).

24.b. Ester éthylique d'acide hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique

On dissout 22,4 g (0,1 mol) d'ester éthylique d'acide (4-méthylsulfanylphényl)oxoacétique et 7,6 g
25 (0,1 mol) de chlorhydrate d'hydroxylammonium dans 180 ml de pyridine et le mélange est agité à la température ambiante pendant 16 heures. La solution jaunâtre est diluée avec de l'eau et de l'acétate d'éthyle, la phase organique séparée et la phase aqueuse extraite plusieurs fois à l'acétate
30 d'éthyle. Les extraits organiques rassemblés sont lavés avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau, et le solvant est évaporé. On obtient ainsi 24 g (100 %) d'ester éthylique d'acide hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique brut (mélange à 66:34 des isomères E et Z) que l'on utilise dans
35 l'étape suivante sans autre purification. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 7,46 (d, 2H), 7,19 (d, 2H), 4,44 (E) et 4,32 (Z) (deux d, 2H), 2,47 (Z) et 2,46 (E) (s, 3H), 1,37 (E) et 1,28 (Z) (t, 3H).

24.c. O-acétate d'ester éthylique d'acide hydroxyimino-
(4-méthylsulfanylphényl)acétique

On dissout 14,35 g (0,06 mol) d'ester éthylique
d'acide hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique brut
5 et 9,1 g (0,09 mol) de triéthylamine dans 100 ml de THF.
On ajoute, à 0°C, 5,2 g (0,066 mol) de chlorure d'acétyle
dissous dans 10 ml de THF. La suspension est réchauffée
jusqu'à la température ambiante et agitée pendant une nuit.
Le mélange réactionnel est dilué avec de l'acétate d'éthyle
10 et de l'eau, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois
avec un supplément d'acétate d'éthyle et les fractions
organiques rassemblées sont lavées avec de la saumure et
de l'eau, et déshydratées sur MgSO_4 . Après élimination du
solvant par distillation, on obtient le produit brut sous
15 forme d'une huile qui est purifiée par filtration sur gel
de silice. On obtient 11,2 g (66 %) de O-acétate d'ester
éthylque d'acide hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)-
acétique sous forme d'une huile jaunâtre. Le spectre RMN
de ^1H révèle un mélange à 70:30 des isomères (E) et (Z).
20 La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3),
 δ [ppm] : 7,59 et 7,43 (d, 2H), 4,44 et 4,35 (q, 2H), 2,48
et 2,47 (s, 3H), 2,15 et 2,13 (s, 3H), 1,33 et 1,32 (t, 3H).
Analyse élémentaire % C % H % N % S
Calculé : 55,50 5,37 4,98 11,40
25 Trouvé : 55,54 5,46 4,95 11,41

Exemple 25 : O-benzoate d'ester éthylique d'acide
hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = -\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, R_4' ,
 $\text{R}_6' = \text{H}$, $\text{R}_5' = \text{SCH}_3$

30 Comme décrit dans l'Exemple 24.c., on fait réagir
12,3 g (0,05 mol) de O-acétate d'ester éthylique d'acide
hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique avec 7,95 g
(0,056 mol) de chlorure de benzoyle. On obtient 17,5 g
du produit brut sous forme d'une huile brunâtre qui est
35 purifiée davantage par chromatographie instantanée sur gel
de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle à 5:1,

puis 3:1). Une première fraction (huile jaunâtre, 5,4 g, 31 %) est identifiée par RMN de ^1H comme étant l'isomère (E) pur de O-benzoate d'ester éthylique d'acide hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique.

- 5 Une seconde fraction (huile jaunâtre, 7,6 g, 44 %) est identifiée comme étant un mélange à 45:55 des isomères (E) et (Z) de O-benzoate d'ester éthylique d'acide hydroxyimino-(4-méthylsulfanylphényl)acétique.

Fraction 1 (isomère (E)) : RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] :
 10 8,01 (d, 2H), 7,68 (d, 2H), 7,57 (t, 1H), 7,48 (t, 2H), 7,25 (d, 2H), 4,49 (q, 2H), 2,49 (s, 3H), 1,38 (t, 3H).

Analyse élémentaire	% C	% H	% N	% S
Calculé :	62,96	4,99	4,08	9,34
Trouvé :	62,98	4,99	3,97	9,20

15 Fraction 2 (isomères (E) et (Z)) : RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 8,01 et 7,89 (d, 2H), 7,68-7,20 (7H), 4,49 et 4,39 (q, 2H), 2,52 et 2,49 (s, 3H), 1,40 et 1,38 (t, 3H).

Analyse élémentaire	% C	% H	% N	% S
Calculé :	62,96	4,99	4,08	9,34
20 Trouvé :	62,79	4,90	4,34	9,25

Exemple 26 : O-acétate d'ester éthylique d'acide

hydroxyimino-(3,4-diméthoxyphényl)acétique

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_4' = \text{OCH}_3$, $\text{R}_5' = \text{OCH}_3$, $\text{R}_6' = \text{H}$

- 25 26.a. Ester éthylique d'acide (3,4-diméthoxyphényl)-oxoacétique

Ce composé est préparé d'une manière analogue au procédé décrit dans l'Exemple 24.a. en utilisant le vérotrole à la place du thioanisole comme matière de départ.

- 30 Rendement : 74 % d'une huile orangée. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 7,58 (dxd, 1H), 7,53 (d, 1H), 6,87 (d, 1H), 4,38 (q, 2H), 3,92 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 1,37 (q, 3H).

- 35 26.b. Ester éthylique d'acide (3,4-diméthoxyphényl)-hydroxyimino-acétique

Ce composé est préparé à partir de l'ester éthylique d'acide (3,4-diméthoxyphényl)oxoacétique comme décrit dans l'Exemple 24.b. et obtenu en un rendement de 83 %

d'un mélange à 80:20 des isomères (E) et (Z). RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 8,43 (large s, 1H), 7,18 et 7,17 (d, 1H), 6,99 (dxd, 1H), 6,83 (d, 1H), 4,44 et 4,33 (q, 2H), 3,90, 3,89, 3,87, 3,86 (s, 6H), 1,38, 1,36 (t, 3H).

5 26.c. 2-(3,4-diméthoxyphényl)-2-acétyloximino-acétate d'éthyle

Comme décrit dans l'Exemple 24.c., on fait réagir l'ester éthylique d'acide (3,4-diméthoxyphényl)-hydroxyimino-acétique avec du chlorure d'acétyle. Le produit est
10 obtenu sous forme d'un liquide jaunâtre en un rendement de 79 %. Le spectre RMN de ^1H (CDCl_3) révèle un mélange à 85:15 des isomères (E) et (Z) : δ [ppm] : 7,38 et 7,32 (d, 1H), 7,15-7,10 (1H), 6,88 et 6,83 (d, 1H), 4,44 et 4,35 (q, 2H), 3,87, 3,86, 3,84, 3,83 (s, 6H), 2,27 et 2,16 (s, 3H), 1,37
15 et 1,32 (d, 3H).

Analyse élémentaire	% C	% H	% N
Calculé :	56,95	5,80	4,74
Trouvé :	56,71	5,76	4,88

20 Exemple 27 : 2-(3,4-diméthoxyphényl)-2-benzoyloximino-benzoate d'éthyle

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{COOCH}_3$, $\text{R}_2 = -\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_4' = \text{OCH}_3$, $\text{R}_5' = \text{OCH}_3$, $\text{R}_6' = \text{H}$

Ce composé est préparé à partir de l'ester éthylique d'acide (3,4-diméthoxyphényl)-hydroxyimino-acétique par
25 réaction avec le chlorure de benzoyle comme décrit dans l'Exemple 25. Le produit solide est recristallisé dans le toluène pour donner l'isomère (E) pur sous forme d'un solide blanc, P.F. 98-99°C (rendement : 49 %). L'évaporation de la liqueur mère laisse 43 % d'un liquide jaune qui, d'après le
30 spectre RMN de ^1H , est un mélange brut à 55:45 des isomères (E) et (Z). Spectre RMN de ^1H (CDCl_3), isomère (E), δ [ppm] : 8,02 (d, 1H), 7,57, 7,49 (d), 7,48 (t, 3H), 7,13 (d, 1H), 6,87 (d, 2H), 4,49 (q, 2H), 3,94 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 1,39 (t, 3H).

35 Analyse élémentaire	% C	% H	% N
Calculé :	63,86	5,36	3,92
Trouvé :	63,95	5,37	3,75

Exemple 28 : O-benzoate d'oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)butane-1-one

Dans la formule III : $R_1' = C_3H_7$, $R_2 = -\overset{\text{O}}{\parallel}C-\text{C}_6\text{H}_5$, $R_4' = R_6' = H$, $R_5' = SCH_3$

- 5 Ce composé est préparé comme décrit dans l'Exemple 22.b., en utilisant du chlorure de benzoyle à la place du chlorure d'acétyle. Le produit est obtenu sous forme d'une huile qui se solidifie au repos à la température ambiante (P.F. 48-53°C). La structure est confirmée par le spectre
- 10 RMN de ^1H ($CDCl_3$), δ [ppm] : 1,04 (t, 3H), 1,71 (dt, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,94 (t, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,51 (t, 2H), 7,62 (t, 1H), 7,74 (d, 2H), 8,11 (d, 2H).

Exemple 29 : O-acétate d'oxime de 1-(4-phénylsulfanylphényl)octane-1-one

- 15 Dans la formule III : $R_1' = C_7H_{15}$, $R_2 = COCH_3$, $R_4' = R_6' = H$, $R_5' = SC_6H_5$

- Ce composé est préparé comme décrit dans l'Exemple 22.b. à partir de la cétone correspondante. Le produit est obtenu sous forme d'une huile. La structure est confirmée
- 20 par le spectre RMN de ^1H ($CDCl_3$), δ [ppm] : 0,87 (t, 3H), 1,20-1,39 (m, 8H), 1,49-1,60 (m, 2H), 2,25 (s, 3H), 2,79 (t, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,31-7,38 (m, 3H), 7,42 (d, 2H), 7,61 (d, 2H).

Exemple 30 : O-benzoate d'oxime de 1-(4-phénylsulfanylphényl)octane-1-one

- 25 Dans la formule III : $R_1' = C_7H_{15}$, $R_2 = CO-C_6H_5$, $R_4' = R_6' = H$, $R_5' = SC_6H_5$

- Ce composé est préparé comme décrit dans l'Exemple 29 en utilisant du chlorure de benzoyle à la place du chlorure
- 30 d'acétyle. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H ($CDCl_3$), δ [ppm] : 0,85 (t, 3H), 1,25-1,44 (m, 8H), 1,65 (t, 2H), 2,94 (t, 2H), 7,20-7,45 (m, 7H), 7,50 (t, 2H), 7,62 (t, 1H), 7,69 (d, 2H), 8,10 (d, 2H).

Exemple 31 : O-acétate d'oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)éthanone

- 35 Dans la formule III : $R_1' = CF_3$, $R_2 = COCH_3$, $R_4' = R_6' = H$, $R_5' = SCH_3$

31.1 2,2,2-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)éthanone

A 50,0 g (403 mmol) de thioanisole et 49,2 g (403 mmol) de 4-diméthylaminopyridine dans 500 ml de CH_2Cl_2 , on ajoute avec précaution, à 0°C, 84,6 g (403 mmol) d'anhydride trifluoracétique, puis 123 g (926 mmol) de AlCl_3 . Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant une nuit, puis versé sur de la glace. Après extraction par CH_2Cl_2 , la phase organique est lavée avec de l'eau, une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO_4 anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 50,0 g (56 %) d'un solide jaune. Ce solide est utilisé pour la réaction suivante sans autre purification. La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) : d 2,55 (s, 3H), 7,32 (d, 2H), 7,97 (d, 2H).

31.2 Oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)-éthanone

On dissout 49,3 g (224 mmol) de 2,2,2-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)éthanone dans 250 ml d'éthanol chaud. A cette solution, on ajoute goutte à goutte une solution de 16,3 g (235 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium et 31,2 g (381 mmol) d'acétate de sodium dans 125 ml d'eau et la solution réactionnelle est agitée au reflux pendant 6,5 h. Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif et versé dans de l'eau glacée. Le solide jaune résultant est séparé par filtration et lavé à l'eau. Après séchage sous pression réduite, une recristallisation dans un mélange hexane-acétate d'éthyle donne 28,4 g d'un solide blanc (54 %). La structure est confirmée par le spectre RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : d 2,51 (s, 3H), 7,31 (d, 2H), 7,49 (d, 2H), 8,80 (large s, 1H).

31.3 O-acétate d'oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)éthanone

A une solution de 2,00 g (8,50 mmol) d'oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)éthanone et 0,734 g (9,35 mmol) de chlorure d'acétyle dans 30 ml de THF, on ajoute goutte à goutte, à 0°C, 1,29 g (12,8 mmol)

de triéthylamine. Après agitation à 0°C pendant 3 h, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée. Les produits sont extraits à l'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de NaHCO₃ et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO₄ anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:9) comme éluant. On obtient 1,20 g d'une huile incolore (51 %). La structure est confirmée par le spectre RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] :

Exemple 32 : O-acétate d'oxime de 2,2,2-trifluoro-

1-(4-phénylsulfanylphényl)éthanone

Dans la formule III : R₁' = CF₃, R₂ = COCH₃, R₄' = R₆' = H, R₅' = SC₆H₅

32.1 2,2,2-trifluoro-1-(4-phénylsulfanylphényl)éthanone

A 37,3 g (200 mmol) de sulfure de diphenyle et 36,7 g (300 mmol) de 4-diméthylaminopyridine dans 500 ml de CH₂Cl₂, on ajoute avec précaution, à 0°C, 63,0 g (300 mmol) d'anhydride trifluoracétique, puis 92,0 g (690 mmol) de AlCl₃. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant une nuit puis versé sur de la glace. Après extraction par CH₂Cl₂, la phase organique est lavée avec de l'eau, une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO₄ anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 54,1 g d'une huile brune. On soumet 10 g de ce produit brut à une chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange CH₂Cl₂-hexane (1:4) comme éluant. On obtient 7,40 g d'une huile jaune (13 %). RMN de ¹H (CDCl₃, ppm) : δ 7,19 (d, 2H), 7,45-7,49 (m, 3H), 7,54-7,58 (m, 2H), 7,90 (d, 2H).

32.2 Oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-phénylsulfanylphényl)-éthanone

On dissout 6,21 g (22,0 mmol) de 2,2,2-trifluoro-1-(4-phénylsulfanylphényl)éthanone dans 25 ml d'éthanol chaud. A cette solution, on ajoute goutte à goutte une solution de 1,61 g (23,1 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium

et 3,07 g (37,4 mmol) d'acétate de sodium dans 12,5 ml d'eau, et la solution réactionnelle est agitée au reflux pendant 6 h. Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif et versé dans de l'eau glacée. Le solide blanc résultant est filtré et lavé à l'eau. Après séchage sous pression réduite, une recristallisation dans un mélange hexane-CH₂Cl₂ donne 4,1 g d'un solide blanc (63 %). La structure est confirmée par le spectre RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : d 7,26 (d, 2H), 7,36-7,44 (m, 5H), 7,48-7,51 (m, 2H), 8,78 (s, 1H).

32.3 O-acétate d'oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-phénylsulfanylphényl)éthanone

A une solution de 1,50 g (5,05 mmol) d'oxime de 2,2,2-trifluoro-1-(4-phénylsulfanylphényl)éthanone et 0,436 g (5,56 mmol) de chlorure d'acétyle dans 25 ml de THF, on ajoute goutte à goutte, à 0°C, 0,766 g (7,57 mmol) de triéthylamine. Après agitation à 0°C pendant 3 h, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée. Les produits sont extraits à l'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de NaHCO₃ et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO₄ anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange CH₂Cl₂-hexane (1:1) comme éluant. On obtient 0,91 g d'un solide blanc (53 %) sous forme d'un mélange d'isomères syn et anti. Le rapport de l'isomère principal à l'isomère secondaire est de 87:13 d'après la RMN de ¹H. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : d 2,18 et 2,28 (s, 3H), 7,24 (d, 2H), 7,34-7,53 (m, 7H). Les signaux attribués à l'isomère principal sont comme suit : d 2,18 (s, 3H), 7,34 (d, 2H), 7,53 (dd, 2H). Le point de fusion du solide est de 76-80°C.

Exemple 33 : O-pentafluorobenzoate d'oxime de

1-(4-Phénylsulfanylphényl)décane-1-one

Dans la formule III : R₁' = C₉H₁₉, R₂ = COC₆F₅, R₄' = R₆' = H, R₅' = SC₆H₅

A une solution de 2,00 g (5,63 mmol) d'oxime de 1-(4-phénylsulfanylphényl)décane-1-one et 1,43 g (6,19 mmol)

de chlorure de pentafluorobenzoyle dans 25 ml de THF, on ajoute goutte à goutte, à 0°C, 0,85 g (8,45 mmol) de triéthylamine. Après agitation à 0°C pendant 1 h, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée. Les produits
 5 sont extraits à l'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de NaHCO₃ et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO₄ anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange
 10 acétate d'éthyle-hexane (1:4) comme éluant. On obtient 2,08 g (67 %) d'un solide blanc ayant un point de fusion de 56-59°C. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : δ 0,86 (t, 3H), 1,2-1,4 (m, 12H), 1,56 (large s, 2H), 2,84 (t, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,35-7,38 (m, 3H), 7,45 (dd, 2H), 7,64 (d, 2H).

15 Exemple 34 : O-acétate d'oxime de 3,3,3-trifluoro-

1-(4-méthylsulfanylphényl)propane-1-one

Dans la formule III : R₁' = CF₃CH₂, R₂ = COCH₃, R₄' = R₆' = H, R₅' = SCH₃

34.1 N,N-diméthyl-N'-(4-méthylsulfanylbenzylidène)hydrazine

20 On dissout 7,44 g (48,9 mmol) de 4-méthylthio-benzaldéhyde et 4,0 ml (52,7 mmol) de 1,1-diméthylhydrazine dans 50 ml de toluène et la solution est chauffée au reflux pendant 2,5 h. On ajoute de la saumure au mélange réactionnel après refroidissement, et le produit est extrait au toluène.

25 La phase toluénique est condensée et le résidu est soumis à une chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétone-hexane (1:20) comme éluant. On obtient 9,07 g (96 %) d'une huile jaune pâle. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : δ 2,48 (s, 3H), 2,96 (s, 6H), 7,20 (s, 1H), 7,21 (d, 2H), 7,49 (d, 2H).

34.2 3,3,3-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)-propane-1-one

On ajoute goutte à goutte 64 ml (453 mmol) d'anhydride trifluoracétique à 8,68 g (44,7 mmol) de N,N-diméthyl-
 35 N'-(4-méthylsulfanylbenzylidène)hydrazine dans la pyridine à 0°C en 20 min. Ensuite, la solution réactionnelle est réchauffée progressivement jusqu'à la température ambiante

et agitée pendant une nuit. L'excès d'anhydride trifluor-acétique et de pyridine est éliminé par évaporation sous vide. Le résidu est dissous dans 200 ml d'acétonitrile et 200 ml de solution aqueuse de HCl 6N. Après agitation pendant une nuit à la température ambiante, la solution réactionnelle est neutralisée avec NaHCO₃. L'élimination de l'acétonitrile donne un solide blanc qui est séparé par filtration et lavé à l'eau. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange CH₂Cl₂-hexane (1:1) comme éluant. On obtient 3,18 g (30 %) d'un solide blanc ayant un point de fusion de 118-120°C. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : d 2,54 (s, 3H), 3,75 (q, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,84 (d, 2H).

15 34.3 Oxime de 3,3,3-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)-propane-1-one

On dissout 1,07 g (15,4 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium et 1,85 g (22,5 mmol) d'acétate de sodium dans 10 ml d'eau. A cette solution, on ajoute 2,35 g (10,0 mmol) de 3,3,3-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)propane-1-one dans 30 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 6,5 h. Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif et versé dans de l'eau. Le produit est extrait avec CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée à l'eau, puis déshydratée sur MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange CH₂Cl₂-hexane (2:1) comme éluant. On obtient 1,48 g (59 %) d'un solide blanc fondant à 106-107°C. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : d 2,51 (s, 3H), 3,73 (q, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,57 (d, 2H), 8,23 (s, 1H).

30 34.4 O-acétate d'oxime de 3,3,3-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)propane-1-one

A une solution de 1,12 g (4,50 mmol) d'oxime de 3,3,3-trifluoro-1-(4-méthylsulfanylphényl)propane-1-one et 0,35 ml (4,92 mmol) de chlorure d'acétyle dans 10 ml de THF, on ajoute goutte à goutte, à 0°C, 0,40 ml (4,95 mmol) de pyridine. Après agitation à la température ambiante pendant une nuit, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau.

Les produits sont extraits au THF et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de NaHCO_3 et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO_4 anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange CH_2Cl_2 -hexane (2:1) comme éluant. On obtient 0,997 g (76 %) d'un solide jaune pâle fondant à 70-71°C. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : d 2,28 (s, 3H), 2,51 (s, 3H), 3,75 (q, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,69 (d, 2H).

10 Exemple 35 : O-acétate d'oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)-2-phényléthanone

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_4' = \text{R}_6' = \text{H}$, $\text{R}_5' = \text{SCH}_3$

35.1 1-(4-méthylsulfanylphényl)-2-phényléthanone

15 A une suspension de 6,8 g (51 mmol) de AlCl_3 dans 45 ml de CH_2Cl_2 , on ajoute 6,22 g (50 mmol) de thioanisole dilué avec 5 ml de CH_2Cl_2 . On ajoute goutte à goutte à 0°C, en 5 min, 7,73 g (50,0 mmol) de chlorure de phénylacétyle dans 15 ml de CH_2Cl_2 . Ensuite, la solution réactionnelle est réchauffée progressivement jusqu'à la température ambiante et agitée pendant une nuit. La solution réactionnelle est versée sur de la glace. Le précipité blanc résultant est extrait au CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée avec de l'eau et une solution aqueuse de NaHCO_3 , puis séchée sur MgSO_4 anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par recristallisation dans un mélange hexane- CH_2Cl_2 . On obtient 10,4 g (86 %) d'un solide blanc. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : d 2,50 (s, 3H), 4,23 (s, 2H), 7,22-7,27 (m, 5H), 7,32 (t, 2H), 7,91 (d, 2H).

30 35.2 Oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)-2-phényléthanone

On dissout 4,19 g (60,2 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium et 7,42 g (90,4 mmol) d'acétate de sodium dans 20 ml d'eau. A cette solution, on ajoute 9,72 g (40,1 mmol) de 1-(4-méthylsulfanylphényl)-2-phényléthanone dans 60 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 18,5 h. Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif et versé dans de l'eau. Le solide

blanc résultant est séparé par filtration et lavé à l'eau. Après séchage sous pression réduite, une recristallisation dans un mélange hexane-CH₂Cl₂ donne 7,32 g (71 %) d'un solide blanc. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : d 2,45 (s, 3H),
 5 4,20 (s, 2H), 7,16-7,20 (m, 3H), 7,24-7,27 (m, 4H), 7,54 (d, 2H), 9,03 (s, 1H).

35.3 O-acétate d'oxime de 1-(4-méthylsulfanylphényl)-
 2-phényléthanone

A une solution de 2,64 g (10,3 mmol) d'oxime de
 10 1-(4-méthylsulfanylphényl)-2-phényléthanone et 0,8 ml (11,3 mmol) de chlorure d'acétyle dans 20 ml de THF, on ajoute goutte à goutte, 0°C, 1,0 ml (12,4 mmol) de pyridine. Après agitation à la température ambiante pendant une nuit, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau. Les produits
 15 sont extraits au THF et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de NaHCO₃ et de la saumure, puis déshydratée sur MgSO₄ anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec CH₂Cl₂ comme
 20 éluant. On obtient 2,79 g (91 %) d'un solide blanc fondant à 57-59°C. RMN de ¹H (CDCl₃), δ [ppm] : d 2,20 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 4,20 (s, 2H), 7,16-7,23 (m, 5H), 7,26 (dd, 2H), 7,67 (d, 2H).

Exemple 36 : di(O-acétate) de 2,8-dioxime de
 25 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)-
 nonane-1,2,8,9-tétraone

Dans la formule II : M = -(CH₂)₅- ; R₂ = -COCH₃ ; R₃, R₄, R₆,
 R₇ = H ; R₅ = -SCH₃

36.1 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,9-dione

30 On ajoute 23,5 ml (0,20 mol) de thioanisole à une suspension de 27,3 g (0,205 mol) de AlCl₃ dans 200 ml de CH₂Cl₂. On ajoute lentement, goutte à goutte, 19,7 ml (0,10 mol) de chlorure d'azélaoyl tandis que le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace, et la
 35 solution réactionnelle est agitée pendant 19 h à la température ambiante. Ensuite, la solution réactionnelle est versée dans de l'eau glacée. Le précipité blanc produit est enlevé

par filtration et le produit brut est extrait du filtrat avec CH_2Cl_2 , lavé à la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par recristallisation dans $i\text{-Pr}_2\text{O-CHCl}_3$. Le produit est obtenu sous forme d'un solide blanc. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,35-1,43 (m, 6H), 1,72 (t, 4H), 2,52 (s, 6H), 2,91 (t, 4H), 7,26 (d, 4H), 7,87 (d, 4H).

36.2 2,8-dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)-nonane-1,2,8,9-tétraone

10 On dissout 5,0 g (12,5 mmol) de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,9-dione dans 120 ml d'éther de *t*-butyle et de méthyle et 200 ml de CH_2Cl_2 . On fait barboter du HCl gazeux dans le mélange et l'on y fait ensuite barboter du nitrite de méthyle gazeux pendant 0,5 h.
15 Lorsque le barbotage est terminé, la solution réactionnelle est versée dans de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé avec de l'eau et de la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par recristallisation dans du méthanol. Le produit est obtenu
20 sous forme d'un solide légèrement jaune. RMN de ^1H (DMSO-d_6), δ [ppm] : 1,25 (m, 2H), 1,41 (m, 4H), 2,45 (s, 6H), 2,50 (t, 4H), 7,24 (d, 4H), 7,69 (d, 4H).

36.3 di(O-acétate) de 2,8-dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,2,8,9-tétraone

25 On ajoute 0,33 ml (4,58 mmol) de chlorure d'acétyle et 0,91 ml (6,54 mmol) de triéthylamine à une solution de 1,0 g (2,18 mmol) de 2,8-dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,2,8,9-tétraone dans 35 ml de THF. Après agitation à 0°C pendant 3 h, le solide formé est
30 enlevé par filtration. Le produit brut est concentré et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:4 à 2:3) comme éluant. Le produit est obtenu sous forme d'une huile visqueuse. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,40-1,49 (m, 2H),
35 1,52-1,64 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 2,52 (s, 6H), 2,76 (t, 4H), 7,26 (d, 4H), 7,98 (d, 4H).

Exemple 37 : Di(O-acétate de dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,9-dione

Dans la formule IV : $M = -(CH_2)_7-$; $R_2 = -COCH_3$;

$R_4', R_6' = H$; $R_5' = -SCH_3$

5 37.1 Dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)-nonane-1,9-dione

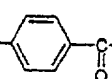
On dissout 8,0 g (20 mmol) de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,9-dione dans 400 ml d'éthanol chaud et 70 ml de THF chaud. Ensuite, on ajoute une solution de
10 2,9 g (42 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium et 5,6 g (68 mmol) d'acétate de sodium dans 70 ml d'eau et la solution réactionnelle est agitée à 100°C pendant 3 h. Après refroidissement et concentration, on ajoute de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à la
15 saumure, déshydraté sur $MgSO_4$ et concentré. Le résidu est purifié par recristallisation dans du méthanol. Le produit est obtenu sous forme d'un solide blanc. RMN de ^1H ($CDCl_3$), δ [ppm] : 1,30-1,40 (m, 6H), 1,48-1,58 (m, 4H), 2,50 (s, 6H), 2,75 (t, 4H), 7,23 (d, 4H), 7,52 (d, 4H).

20 37.2 Di(O-acétate) de dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,9-dione

A une solution de 2,0 g (4,64 mmol) de dioxime de 1,9-bis(4-méthylsulfanylphényl)nonane-1,9-dione dans 20 ml de THF, on ajoute 0,69 ml (9,74 mmol) de chlorure d'acétyle
25 et 1,9 ml (13,9 mmol) de triéthylamine. Après agitation à 0°C pendant 30 min, le solide formé est enlevé par filtration. Le produit brut est concentré et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:4 à 2:3) comme éluant. Le produit est
30 obtenu sous forme d'une huile visqueuse. RMN de ^1H ($CDCl_3$), δ [ppm] : 1,27-1,40 (m, 6H), 1,48-1,58 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 2,50 (s, 6H), 2,80 (t, 4H), 7,24 (d, 4H), 7,63 (d, 4H).

Exemple 38 : O-acétate de 2-oxime de 1-{4-[4-(2-acétoxyiminobutyryl)phénylsulfanyl]phényl}-butane-1,2-dione

Dans la formule I : $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = -COCH_3$; $R_3, R_4, R_6,$

$R_7 = H$; $R_5 = SR_9$; $R_9 = -M_2-$  $-C(=O)-C(R_1)=N-O-R_2$; $M_2 =$ liaison directe

38.1 1-[4-(4-butyrylphénylsulfanyl)phényl]butane-1-one

On ajoute 33,3 ml (0,20 mol) de sulfure de diphenyle à une suspension de 54,7 g (0,41 mol) de AlCl_3 dans 350 ml de CH_2Cl_2 . On ajoute lentement goutte à goutte 41,4 ml
5 (0,40 mol) de chlorure de *n*-butyryle dans un bain de glace et la solution réactionnelle est agitée à la température ambiante pendant 15 h. Ensuite, la solution réactionnelle est versée dans de l'eau glacée. Le produit brut est extrait avec CH_2Cl_2 , lavé avec NaOH 1N et de la saumure, déshydraté
10 sur MgSO_4 et concentré. Le produit est obtenu sous forme d'un solide blanc. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,00 (t, 6H), 1,77 (tq, 4H), 2,92 (t, 4H), 7,40 (d, 4H), 7,90 (d, 4H).

38.2 2-oxime de 1-{4-[4-(2-hydroxyiminobutyryl)-phénylsulfanyl]phényl}butane-1,2-dione

On dissout 20 g (61 mmol) de 1-[4-(4-butyrylphénylsulfanyl)phényl]butane-1-one dans 300 ml d'éther de *t*-butyle et de méthyle et 50 ml de CH_2Cl_2 . On fait barboter du HCl gazeux dans le mélange, puis on y fait barboter du nitrite de méthyle gazeux pendant 0,5 h. Lorsque le barbotage est
20 terminé, la solution réactionnelle est versée dans de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé avec de l'eau et de la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-
25 hexane (1:8 à 1:3) comme éluant. Le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,15 (t, 6H), 2,73 (q, 4H), 7,35 (d, 4H), 7,84 (d, 4H), 8,40 (large s, 2H).

38.3 O-acétate de 2-oxime de 1-{4-[4-(2-acétoxyimino-butyryl)phénylsulfanyl]phényl}butane-1,2-dione

A une solution de 5,0 g (13,6 mmol) de 2-oxime de 1-{4-[4-(2-hydroxyiminobutyryl)phénylsulfanyl]phényl}butane-1,2-dione dans 20 ml de THF, on ajoute 2,0 ml (28,6 mmol) de chlorure d'acétyle et 5,7 ml (40,8 mmol) de triéthylamine.
35 Après agitation à 0°C pendant 30 min, le solide formé est enlevé par filtration. Le produit brut est concentré et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice

avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:8 à 1:3) comme éluant. Le produit est obtenu sous forme d'une huile légèrement jaune. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,18 (t, 6H), 2,27 (s, 6H), 2,80 (q, 4H), 7,44 (d, 4H), 8,04 (d, 4H).

- 5 Exemple 39 : O-benzoate de 2-oxime de 1-{4-[4-(2-benzoxo-
iminobutyryl)phénylsulfanyl]phényl}-
butane-1,2-dione

Dans la formule I : $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}_2 = -\text{CO}$ -phényle ; $\text{R}_3, \text{R}_4,$
 $\text{R}_6, \text{R}_7 = \text{H}$; $\text{R}_5 = \text{SR}_9$; $\text{R}_9 = -\text{M}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{N}-\text{O}-\text{R}_2)=\text{R}_1$; $\text{M}_2 =$ liaison
 10 directe

- A une solution de 7,45 g (20,3 mmol) de 2-oxime de
 1-{4-[4-(2-hydroxyiminobutyryl)phénylsulfanyl]phényl}butane-
 1,2-dione dans 40 ml de THF, on ajoute 4,72 ml (40,7 mmol)
 de chlorure de benzoyle et 8,5 ml (61 mmol) de triéthyl-
 15 amine. Après agitation à 0°C pendant 50 min, la solution
 réactionnelle est versée dans de l'eau. Le produit brut est
 extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau, déshydraté sur
 MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromato-
 graphie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate
 20 d'éthyle-hexane- CH_2Cl_2 (1:9:0 à 1:3:1) comme éluant.
 Le produit est obtenu sous forme d'un solide légèrement
 jaune fondant à $110-113^\circ\text{C}$. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] :
 1,28 (t, 6H), 2,93 (q, 4H), 7,45-7,56 (m, 8H), 7,65 (t, 2H),
 8,08-8,18 (m, 8H).

- 25 Exemple 40 : O-acétate d'oxime de 1-{4-[4-(1-acétoxyimino-
butyl)phénylsulfanyl]phényl}butane-1-one

Dans la formule III : $\text{R}_1' = \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}_2 = -\text{COCH}_3$; $\text{R}_4', \text{R}_6' = \text{H}$;
 $\text{R}_5' = \text{SR}_9$; $\text{R}_9 = -\text{M}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{N}-\text{O}-\text{R}_2)=\text{R}_1'$; $\text{M}_2 =$ liaison directe

- 40.1 Oxime de 1-{4-[4-(1-hydroxyiminobutyl)phénylsulfanyl]-
 30 phényl}butane-1-one

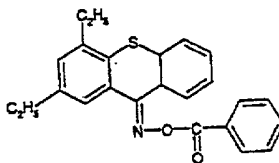
- On dissout 20 g (61,3 mmol) de 1-[4-(4-butyryl-
 phénylsulfanyl)phényl]butane-1-one dans 140 ml d'éthanol
 chaud. On ajoute ensuite une solution de 8,55 g (123 mmol)
 de chlorure d'hydroxylammonium et 17,1 g (208 mmol)
 35 d'acétate de sodium dans 70 ml d'eau, et la solution

réactionnelle est agitée à 100°C pendant 2 h. Après refroidissement et concentration, on ajoute de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à la saumure, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par
 5 recristallisation dans du méthanol. Le produit (un mélange d'isomères) est obtenu sous forme d'un solide blanc. Isomère principal : RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 0,98 (t, 6H), 1,61 (tq, 4H), 2,76 (t, 4H), 7,34 (d, 4H), 7,55 (d, 4H).

40.2 O-acétate d'oxime de 1-{4-[4-(1-acétoxyiminobutyl)-
 10 phénylsulfanyl]phényl}butane-1-one

A une solution de 5,0 g (14,0 mmol) d'oxime de 1-{4-[4-(1-hydroxyiminobutyl)phénylsulfanyl]phényl}butane-1-one dans 40 ml de THF, on ajoute 2,1 ml (29,4 mmol) de chlorure d'acétyle et 5,9 ml (42 mmol) de triéthylamine.
 15 Après agitation à 0°C pendant 30 min, le solide formé est enlevé par filtration. Le produit brut est concentré et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:4 à 2:5) comme éluant. Le produit est obtenu sous forme d'une huile
 20 incolore. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 0,99 (t, 6H), 1,60 (tq, 4H), 2,26 (s, 6H), 2,81 (t, 4H), 7,35 (d, 4H), 7,66 (d, 4H).

Exemple 41 : O-benzoate d'oxime de 2,4-diéthylthioxanthène-9-one



25 (R_1' est SR_9 formant un cycle par l'intermédiaire du radical R_9 avec un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' et R_6')

41.1 Oxime de 2,4-diéthylthioxanthène-9-one

On dissout 7,0 g (26 mmol) de diéthylthioxanthène-
 30 9-one dans 15 ml d'éthanol chaud et 15 ml de pyridine. Ensuite, on ajoute 3,6 g (52 mmol) de chlorure d'hydroxylammonium et la solution réactionnelle est agitée à 115°C

pendant 21 h. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:30 à 1:10) comme éluant. Le produit (un mélange d'isomères) est obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,23-1,32 (m, 6H), 2,65-2,72 (m, 2H), 2,77-2,86 (m, 2H), 7,12 (s, 1H), 7,30-7,36 (m, 2H), 7,45 (dd, 1/2H), 7,53-7,55 (m, 1H), 7,80 (dd, 1/2H), 8,03 (d, 1/2H), 8,09-8,48 (large s, 1H), 8,34 (dd, 1/2H), où 1/2H signifie 1H de l'un ou l'autre isomère.

41.2 O-benzoate d'oxime de 2,4-diéthylthioxanthène-9-one

A une solution de 2,56 g (9,0 mmol) d'oxime de 2,4-diéthylthioxanthène-9-one dans 10 ml de THF, on ajoute 1,1 ml (9,9 mmol) de chlorure de benzoyle et 1,9 ml (13,5 mmol) de triéthylamine. Après agitation à 0°C pendant 70 min, la solution réactionnelle est versée dans de l'eau. Le produit brut est extrait à l'acétate d'éthyle, lavé à l'eau, déshydraté sur MgSO_4 et concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle-hexane (1:20 à 1:8) comme éluant. Le produit (un mélange d'isomères) est obtenu sous forme d'un solide jaune. RMN de ^1H (CDCl_3), δ [ppm] : 1,24-1,36 (m, 6H), 2,71-2,76 (q, 2H), 2,81-2,90 (m, 2H), 7,20 (d, 1/2H), 7,23 (d, 1/2H), 7,38-7,54 (m, 4H + 1/2H), 7,59-7,65 (m, 1H + 1/2H), 7,87 (m, 1/2H), 7,94 (m, 1/2H), 8,08 (t, 2H), 8,16 (dd, 1/2H), 8,22 (dd, 1/2H), où 1/2H signifie 1H de l'un ou l'autre isomère.

30 Exemple 42

Une composition photodurcissable est préparée en mélangeant les ingrédients suivants :

- 200,0 parties en poids de copolymère acrylique acrylé
($^{\circ}\text{ACA200M}$, fourni par Daicel Industries, Ltd.)
- 35 15,0 parties en poids d'hexaacrylate de dipenta-
érythritol ((DPHA) fourni par UCB Chemicals),
- 2,3 parties en poids du photo-initiateur à examiner.

Toutes les opérations sont conduites sous lumière jaune. Les compositions sont appliquées à une plaque d'aluminium. Le solvant est éliminé par chauffage à 80°C pendant 15 minutes dans un four à convection. L'épaisseur de la couche sèche est de 25 μm . On applique à cette couche une pellicule d'acétate sur laquelle on place un négatif d'essai normalisé avec 21 échelons de densités optiques différentes (gamme de gris de Stouffer). L'échantillon est recouvert d'une seconde pellicule transparente aux UV et il est pressé sur une plaque métallique par application de vide. L'exposition est effectuée dans une première série d'essais pendant 40 secondes, dans une deuxième série d'essais pendant 80 secondes et dans une troisième série d'essais pendant 160 secondes en utilisant une lampe à halogénure métallique de 3 kW (ORC, modèle SMX 3000) à une distance de 60 cm. Après l'exposition, les pellicules de couverture et le masque sont enlevés et la couche exposée est développée avec une solution aqueuse à 1 % de carbonate de sodium pendant 180 secondes à 30°C en utilisant un appareil de développement du type à pulvérisation (Walter Lemmen, modèle T21). La sensibilité du système initiateur utilisé est caractérisée en indiquant le plus haut numéro des échelons restants (c'est-à-dire polymérisés) après développement. Le système examiné est d'autant plus sensible que le nombre d'échelons est plus grand.

Un autre série d'essais est réalisée en ajoutant 0,23 partie en poids d'un mélange de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone ([®]QUANTACURE ITX, International Biosynthetics) à la composition décrite ci-dessus.

Les résultats sont rassemblés au Tableau 2.

Tableau 2

	Photo-initiateur de l'Exemple	Sensibilisateur	Nombre d'échelons reproduits après un temps d'exposition de		
			40 s	80 s	160 s
5	1	-	15	17	19
	2	-	11	13	15
	3	-	10	12	14
	5	-	14	16	19
	7	-	12	14	17
10	7	Quantacure ITX	13	15	17
	8	-	12	14	17
	10	-	15	17	20
	11	-	12	14	16
	12	-	12	14	15
15	13	-	12	14	15
	14	-	15	17	19
	15	-	12	14	16
	18	-	10	12	14
	19	-	10	12	14
20	20	-	11	13	15
	29	Quantacure ITX	10	12	14
	21	-	12	14	16

Exemple 43

Une composition photodurcissable, qui sert de modèle pour une réserve de gravure en film sec, est préparée en mélangeant les ingrédients suivants :

- 5 45,1 parties en poids de ®SCRIPSET 540 (copolymère styrène-anhydride maléique, fourni par Monsanto)
- 48,3 parties en poids de triacrylate de triméthylolpropane
- 6,6 parties en poids de diacrylate de pentaéthylène-glycol
- 10 105,2 parties en poids d'acétone

- Dans ce mélange, on ajoute et agite 0,25 % (sur la base de la matière sèche) de ®QUANTACURE ITX, 0,14 % (sur la base de la matière sèche) de bis(diéthylamino)benzophénone
- 15 et 3 % (sur la base de la matière sèche) de l'initiateur à examiner. Toutes les opérations sont conduites sous lumière jaune. L'échantillon auquel l'initiateur a été ajouté est appliqué à une feuille d'aluminium. Le solvant est éliminé par séchage à 60°C pendant 15 minutes dans un four à
 - 20 convection. Après séchage, l'épaisseur de la couche sèche est de 35 à 40 µm. Une pellicule de polyester de 76 µm d'épaisseur est stratifiée sur la couche sèche et un négatif d'essai normalisé avec 21 échelons de densités optiques différentes (gamme de gris de Stouffer) est placé au-dessus.
 - 25 L'échantillon est recouvert d'une seconde pellicule transparente aux UV et il est pressé sur une plaque métallique par application de vide. L'exposition est effectuée dans une première série d'essais pendant 10 secondes, dans une deuxième série d'essais pendant 20 secondes et dans une
 - 30 troisième série d'essais pendant 40 secondes en utilisant une lampe à halogénure métallique de 5 kW (M061, Staub AG) à une distance de 30 cm. Après l'exposition, les pellicules de couverture et le masque sont enlevés et la couche exposée est développée avec une solution aqueuse à 0,85 % de
 - 35 carbonate de sodium pendant 8 minutes à 35°C en utilisant un appareil de développement du type à pulvérisation (Walter Lemmen, modèle T21). La sensibilité du système initiateur utilisé est caractérisée en indiquant le plus haut numéro

des échelons restants (c'est-à-dire polymérisés) après développement. Le système examiné est d'autant plus sensible que le nombre d'échelons est plus grand.

Tableau 3

5

Photo-initiateur de l'Exemple	Nombre d'échelons reproduits après un temps d'exposition de		
	10 s	20 s	40 s
29	12	14	16
21	13	15	17
23	12	14	16

10 Exemple 44

Préparation de copoly(méthacrylate de benzyle-acide méthacrylique)

On dissout 24 g de méthacrylate de benzyle, 6 g d'acide méthacrylique et 0,525 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 90 ml de 2-acétate de 1-éther monométhyle de propylène-glycol (PGMEA). Le mélange réactionnel résultant est placé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. Après agitation pendant 5 heures à 80°C sous azote, la solution visqueuse résultante est refroidie à la température ambiante et utilisée sans autre purification. La teneur en matière sèche est d'environ 25 %.

Une composition photodurcissable est préparée en mélangeant les ingrédients suivants :

200,0 parties en poids de solution à 25 % en poids dans le 2-acétate de 1-éther monométhyle de propylène-glycol (PGMEA) de copolymère méthacrylate de benzyle-acide méthacrylique (méthacrylate de benzyle:acide méthacrylique = 80:20 en poids), préparée comme décrit ci-dessus ;

50,0 parties en poids d'hexaacrylate de dipenta-érythritol ((DPHA) fourni par UCB Chemicals) ;

4,0 parties en poids de photo-initiateur ; et

150,0 parties en poids de PGMEA.

Toutes les opérations sont conduites sous lumière jaune. Les compositions sont appliquées à une plaque d'aluminium en utilisant un applicateur électrique avec une barre à fil enroulé. Le solvant est éliminé par chauffage à 100°C pendant 2 minutes dans un four à convection. L'épaisseur de la couche sèche est d'environ 2 μ m. On applique à cette couche une pellicule d'acétate sur laquelle on place un négatif d'essai normalisé avec 21 échelons de densités optiques différentes (gamme de gris de Stouffer). L'échantillon est recouvert d'une seconde pellicule transparente aux UV et il est pressé sur une plaque métallique par application de vide. Des filtres interférentiels sont placés sur le dessus pour sélectionner les longueurs d'ondes à 365 nm et 405 nm. L'exposition est effectuée en utilisant une lampe à vapeur de mercure à ultra-haute pression de 250 W (USHIO, USH-250BY) à une distance de 15 cm. Après l'exposition, les pellicules de couverture et le masque sont enlevés et la couche exposée est développée avec une solution aqueuse à 1 % de carbonate de sodium pendant 200 secondes à 30°C en utilisant un appareil de développement du type à pulvérisation (Walter Lemmen, modèle T21). La sensibilité du système initiateur utilisé est caractérisée par la dose minimale requise pour effectuer le durcissement par irradiation à chaque longueur d'onde, cette dose étant calculée d'après la transmission de l'échelon portant le plus haut numéro qui est durci. Le système initiateur examiné est d'autant plus sensible à la longueur d'onde choisie que la dose est plus petite. Les résultats sont rassemblés au Tableau 4.

Tableau 4

	Photo-initiateur de l'Exemple	Sensibilisateur	Sensibilité [mJ/cm ²]	
			à 365 nm	à 405 nm
5	2	-	4	161
	2	S-1	4	29
	4	-	129	>1000
	4	S-1	129	323
	6	-	6	161
10	6	S-1	6	20
	9	-	46	>1000
	9	S-1	8	29
	13	-	4	57
	13	S-1	11	29
15	25	-	523	>1000
	25	S-1	182	645
	27	-	>1000	>1000
	27	S-1	65	114
	28	-	>1000	>1000
20	28	S-1	8	14
	30	-	182	>1000
	30	S-1	6	14
	21	-	4	114
	21	S-1	4	14

25 S-1 est la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone
(ajoutée en une quantité de 2,4 parties en poids)

Exemple 45

Une composition photodurcissable est préparée en mélangeant les ingrédients suivants :

- 200,0 parties en poids de solution à 25 % en poids
5 dans le 2-acétate de 1-éther monométhyle de propylène-glycol (PGMEA) de copolymère méthacrylate de benzyle-acide méthacrylique (méthacrylate de benzyle:acide méthacrylique = 80:20 en poids), préparée comme décrit à l'Exemple 44 ;
10 50,0 parties en poids d'hexaacrylate de dipenta-érythritol ((DPHA) fourni par UCB Chemicals) ;
2,0 parties en poids de photo-initiateur ; et
150,0 parties en poids de PGMEA.

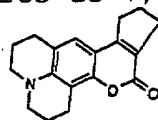
- Toutes les opérations sont conduites sous lumière
15 jaune. Les compositions sont appliquées à une plaque d'aluminium en utilisant un applicateur électrique avec une barre à fil enroulé. Le solvant est éliminé par chauffage à 100°C pendant 2 minutes dans un four à convection. L'épaisseur de la couche sèche est d'environ 2 µm. Une pellicule de
20 négatif d'essai normalisé avec 21 échelons de densités optiques différentes (gamme de gris de Stouffer) est mis en place avec un intervalle d'air d'environ 100 µm entre la pellicule et la couche de résine. Un filtre interférentiel est placé sur le dessus pour sélectionner la longueur d'onde
25 à 365 nm. L'exposition est effectuée en utilisant une lampe à vapeur de mercure à ultra-haute pression de 250 W (USHIO, USH-250BY) à une distance de 15 cm. Après l'exposition, la couche exposée est développée avec une solution aqueuse à 1 % de carbonate de sodium pendant 200 secondes à 30°C en
30 utilisant un appareil de développement du type à pulvérisation (Walter Lemmen, modèle T21). La sensibilité du système initiateur utilisé est caractérisée par la dose minimale requise pour effectuer le durcissement par irradiation à chaque longueur d'onde, cette dose étant calculée d'après
35 la transmission de l'échelon portant le plus haut numéro qui est durci. Le système initiateur examiné est d'autant plus sensible à la longueur d'onde choisie que la dose est plus petite. Les résultats sont rassemblés au Tableau 5.

Tableau 5

	Photo-initiateur de l'Exemple	Sensibilisateur	Sensibilité [mJ/cm ²] à 365 nm
	21	-	57
5	21	S-1	114
	21	S-2	57

S-1 est la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone
(ajoutée en une quantité de 1,2 partie en poids)

S-2 est la Coumarine 106



10 (ajoutée en une quantité de 1,2 partie en poids)

Exemple 46

Un ester d'acide polyamique est préparé à partir de dianhydride d'acide oxydiphtalique, d'ester 2-hydroxy-éthylrique d'acide méthacrylique et de 4,4'-diamino(oxyde de diphényle) selon l'Exemple I.1. du document EP 624 826. La viscosité intrinsèque est de 0,31 dl/g et les poids moléculaires moyens sont $M_p = 2550$ g/mol et $M_n = 3800$ g/mol. Une composition est préparée en dissolvant 16,97 g du précurseur ci-dessus, 2,545 g de diméthacrylate de tétra-éthylène-glycol (SR 209, Cray Valley) et 0,85 g du composé de l'Exemple 21 dans 29,52 g de N-méthylpyrrolidone. La composition est déposée par centrifugation sur une tranche de silicium avec un cycle de rotation de 5 secondes à 1500 tr/min pour l'étalement, puis 30 secondes à 5000 tr/min. La tranche revêtue est séchée pendant 5 minutes à 100°C sur une plaque chaude. On obtient une couche photo-sensible non collante de 6 μ m d'épaisseur. La tranche est ensuite exposée à travers une gamme de gris en utilisant un appareil d'exposition ORIEL (modèle 87532) équipé d'un arc à mercure de 350 W, soit à travers un filtre passe-bande à bande étroite à 365 nm, soit avec le spectre complet de l'arc. Un contact par dépression du masque à gamme de gris

est réalisé sur un châssis à vide en utilisant une feuille de polyester couvrant le substrat et le masque à gamme de gris. Les intensités sont mesurées en utilisant un appareil de mesure de puissance OAI équipé d'un détecteur à 365 nm.

- 5 La couche exposée est développée par immersion dans la cyclopentanone pendant 60 secondes, rincée deux fois avec un mélange cyclopentanone/isopropanol à 1:1 pendant 10 secondes et enfin avec de l'isopropanol pur pendant 10 secondes.

Avec une exposition monochromatique à 365 nm,
10 il faut une dose de 29 mJ/cm^2 pour réticuler suffisamment la couche pour la rendre insoluble dans le solvant de développement.

En utilisant le spectre complet de l'arc à mercure,
il faut une dose de 38 mJ/cm^2 pour réticuler suffisamment
15 la couche pour qu'elle ne se dissolve pas dans le solvant de développement.

Exemple 47

Une composition est préparée en mélangeant 16,97 g du précurseur de polyimide décrit dans l'Exemple 46, 2,545 g
20 de diméthacrylate de tétraéthylène-glycol ([®]SR 209, Cray Valley), 0,85 g de l'initiateur de l'Exemple 29, 0,17 g de cétone de Michler et 29,52 g de N-méthylpyrrolidone. La composition est déposée par centrifugation sur une tranche de silicium avec un cycle de rotation de 5 secondes à
25 1500 tr/min pour l'étalement, puis 30 secondes à 5000 tr/min. La tranche revêtue est séchée pendant 5 minutes à 100°C sur une plaque chaude. On obtient une couche photosensible non collante de 6 μm d'épaisseur. La tranche est ensuite exposée à travers une gamme de gris en utilisant un appareil
30 d'exposition ORIEL (modèle 87532) équipé d'un arc à mercure de 350 W, soit à travers un filtre passe-bande à bande étroite à 365 nm, soit avec le spectre complet de l'arc. Un contact par dépression du masque à gamme de gris est réalisé sur un châssis à vide en utilisant une feuille de
35 polyester couvrant le substrat et le masque à gamme de gris. Les intensités sont mesurées en utilisant un appareil de mesure de puissance OAI équipé d'un détecteur à 365 nm.

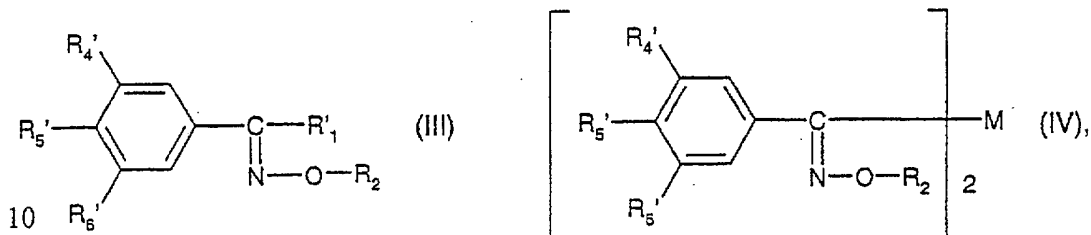
La couche exposée est développée par immersion dans la cyclopentanone pendant 60 secondes, rincée deux fois avec un mélange cyclopentanone/isopropanol à 1:1 pendant 10 secondes et enfin avec de l'isopropanol pur pendant 10 secondes.

- 5 Avec une exposition monochromatique à 365 nm, il faut une dose de 36 mJ/cm^2 pour rendre la couche insoluble dans le solvant de développement.

- 10 En utilisant le spectre complet, il faut une dose de 75 mJ/cm^2 pour réticuler la couche suffisamment pour qu'elle ne se dissolve pas dans le solvant de développement.

REVENDICATIONS

1. Composé caractérisé en ce qu'il répond à l'une
5 des formules III et IV :



dans lesquelles R_1' est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et/ou facultativement substitué par
15 un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxy-carbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe cycloalkyle en C_5-C_8 , -
20 $CONR_{10}R_{11}$ ou CN ; ou est un groupe phényle substitué par SR_9 ; auquel cas un cycle penta- ou hexagonal est facultativement formé par l'intermédiaire du radical R_9 en établissant une liaison avec un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et R_6' ; ou bien, si
25 au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' peut aussi être un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, OH , OR_2 , phényle, phényle halogéné ou phényle substitué par SR_9 ,
30

lequel groupe alkyle en C_1-C_{12} est facultativement interrompu par $-O-$ ou $-NH-(CO)-$;

R_2 est un groupe alcanoyle en C_2-C_{12} qui n'est
5 pas substitué ou est substitué par un ou
plusieurs groupes halogéno ou CN ; ou est un
groupe alcénoyle en C_4-C_6 , à condition que la
double liaison ne soit pas conjuguée avec le
groupe carbonyle ; ou est un groupe benzoyle qui
10 n'est pas substitué ou est substitué par un ou
plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, CN,
 OR_8 , SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un groupe
alcoxycarbonyle en C_2-C_6 ; ou est un groupe
phénoxcarbonyle qui n'est pas substitué ou est
15 substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en
 C_1-C_6 ou halogéno ;

chacun de R_4' , R_5' et R_6' , indépendamment des
autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe
alkyle en C_1-C_{12} , cyclopentyle, cyclohexyle ; ou
20 est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou
est substitué par OR_8, SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est un
groupe benzyle, benzoyle, alcanoyle en C_2-C_{12} ; ou
est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_{12}
facultativement interrompu par un ou plusieurs -
25 $O-$ et/ou facultativement substitué par un ou
plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe
phénoxcarbonyle ; ou est un groupe OR_8 , SR_9 ,
 SOR_9 , SO_2R_9 ou $NR_{10}R_{11}$, les substituants OR_8 , SR_9 et
 $NR_{10}R_{11}$ formant facultativement des cycles penta-
30 ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux
 R_8 , R_9 , R_{10} et/ou R_{11} avec d'autres substituants

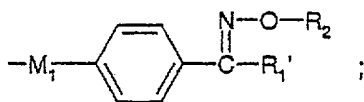
présents sur le noyau phényle ou avec l'un des atomes de carbone du noyau phényle ;

5 à condition qu'au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' soit OR_8 , SR_9 et $NR_{10}R_{11}$;

et à condition que si R_5' est un groupe méthoxy ou éthoxy et R_4' et R_6' sont tous deux simultanément l'hydrogène et R_1' est CN, R_2 n'est pas un groupe
10 benzoyle, 4-(alkyle en C_1-C_{10})benzoyle, isopropoxycarbonyle ou 4-chlorophénoxycarbonyle ;

R_8 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ; ou un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est substitué par un ou plusieurs groupes $-OH$, $-SH$, $-CN$, alcoxy en C_1-C_4 ,
15 alcénoxy en C_3-C_6 , $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O$ (alkyle en C_1-C_4) ; $-O(CO)$ -alkyle en C_1-C_4 , $-O(CO)$ -phényle, $-(CO)OH$ ou $-(CO)O$ (alkyle en C_1-C_4) ; ou est un groupe alkyle en C_2-C_6 qui est interrompu par un ou plusieurs $-O-$; ou est un groupe $-(CH_2CH_2O)_nH$, alcanoyle en C_2-C_8 , alcényle
20 en C_3-C_{12} , alcénoyle en C_3-C_6 , cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_4 ; ou est un groupe phényl(alkyle en C_1-C_3), $Si(alkyle\ en\ C_1-C_8)_r(phényle)_{3-r}$, ou un groupe

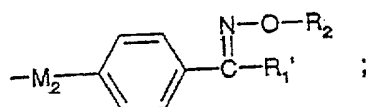
25



30 n est de 1 à 20,

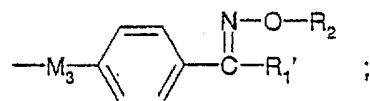
r est 1, 2 ou 3 ;

R₉ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
alcényle en C₃-C₁₂, cyclohexyle ; ou est un groupe
5 alkyle en C₂-C₆ qui est substitué par un ou
plusieurs groupes -OH, -SH, -CN, alcoxy en C₁-C₄,
alcénoxy en C₃-C₆, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(alkyle
en C₁-C₄), -O(CO)-alkyle en C₁-C₄, -O(CO)-phényle,
-(CO)OH ou -(CO)O(alkyle en C₁-C₄) ; ou est un
10 groupe alkyle en C₂-C₁₂ qui est interrompu par un
ou plusieurs -O- ou -S- ; ou est un groupe
phényle qui n'est pas substitué ou est substitué
par un ou plusieurs groupes halogéno, alkyle en
C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₄ ; ou est un groupe
15 phényl(alkyle en C₁-C₃) ou un groupe



20 chacun de R₁₀ et R₁₁, indépendamment de l'autre,
est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
hydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxyalkyle en C₂-C₁₀,
alcényle en C₃-C₅, cycloalkyle en C₅-C₁₂,
phényl(alkyle en C₁-C₃) ; ou est un groupe
25 phényle qui n'est pas substitué ou est substitué
par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₁₂ ou
alcoxy en C₁-C₄ ; ou est un groupe alcanoyle en
C₂-C₃, alcénoyle en C₃-C₆ ou benzoyle ; ou bien R₁₀
et R₁₁ forment ensemble un groupe alkylène en C₂-
30 C₆ facultativement interrompu par -O- ou -NR₈-
et/ou facultativement substitué par un ou

plusieurs groupes hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄,
 alcanoyloxy en C₂-C₄ ou benzoyloxy ; ou bien, lorsque R₁₀
 5 est l'hydrogène, R₁₁ peut être un groupe de formule



10 M est un groupe alkylène en C₁-C₁₂, cyclohexylène,
 phénylène, -(CO)O-(alkylène en C₂-C₁₂)-O(CO)-,
 -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- ou -(CO)-(alkylène en
 C₂-C₁₂)-(CO)- ;

M₁ est une liaison directe ou un groupe alkylène-
 15 oxy en C₁-C₁₂ facultativement interrompu par 1 à 5 -O-,
 -S- et/ou -NR₁₀- ;

M₂ est une liaison directe ou un groupe alkylène-S-
 en C₁-C₁₂ facultativement interrompu par 1 à 5 -O-, -S-
 et/ou -NR₁₀- ;

20 M₃ est une liaison directe, un groupe pipérazino ;
 ou est un groupe alkylène-NH- en C₁-C₁₂ facultativement
 interrompu par 1 à 5 -O-, -S- et/ou -NR₁₀- ;

à condition que

si, dans la formule III, R₁' est un groupe méthyle,
 25 R₅' est un groupe phénylthio et R₄' et R₆' sont tous
 deux H, alors R₂ n'est pas un groupe 4-chloro-benzoyle
 et dans lesquelles l'α-acétoxyimino-p-
 aminophénylacétate d'éthyle est exclu.

2. Composé de formule III selon la revendication 1,
 30 caractérisé en ce que

R_1' est un groupe phénoxy-carbonyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est $-CONR_{10}R_{11}$; ou bien, si au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' peut aussi être un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, OH, OR_2 , phényle, phényle halogéné ou phényle substitué par SR_9 , lequel groupe alkyle en C_1-C_{12} est facultativement interrompu par $-O-$ ou $-NH-(CO)-$;

R_2 est un groupe alcanoyale en C_2-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ou est un groupe alcénoyale en C_4-C_6 , à condition que la double liaison ne soit pas conjuguée avec le groupe carbonyle ; ou est un groupe benzoyale qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 ou halogéno ;

Chacun de R_4' et R_6' , indépendamment des autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , OR_8 ou SR_9 , les substituants OR_8 et SR_9 formant facultativement des cycles penta- ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux R_8 et/ou R_9 avec d'autres substituants présents sur le noyau phényle

ou avec l'un des atomes de carbone du noyau phényle ; et

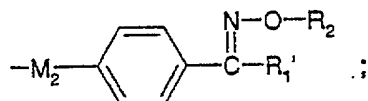
R_5' est OR_8 ou SR_9 .

3. Composé de formule III selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est SR_9 ou $NR_{10}R_{11}$.
- 5 4. Composé de formule III selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_4' et R_6' sont l'hydrogène et R_5' est SR_9 .
5. Composé de formule III selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_1' est un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué
10 par un ou plusieurs groupes halogéno ou phényle.
6. Composé de formule III ou IV selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- R_1' est un groupe alcoxycarbonyle en C_2-C_4 ,
15 ou un groupe phényle qui est substitué par SR_9 , où un cycle penta- ou hexagonal est formé par l'intermédiaire du groupe R_9 en établissant une liaison à un atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et R_6' ; ou, si au
20 moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' est un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un groupe phényle ou un ou plusieurs atomes de fluor ;
- R_2 est un groupe alcanoyle en C_2-C_4 , ou un
25 groupe benzoyle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou halogéno ;
- chacun de R_4' et R_5' , indépendamment de l'autre, est l'hydrogène ou un groupe OR_8 , SR_9 ou
30 $NR_{10}R_{11}$;
- R_6' est l'hydrogène ;

5

R_8 et R_9 sont des groupes alkyle en C_1-C_4 ,
phényle où

10



R_{10} et R_{11} sont des groupes méthyle ou éthyle,
15 ou bien R_{10} et R_{11} forment ensemble un groupe
alkylène en C_2-C_6 qui interrompu par $-\text{O}-$;

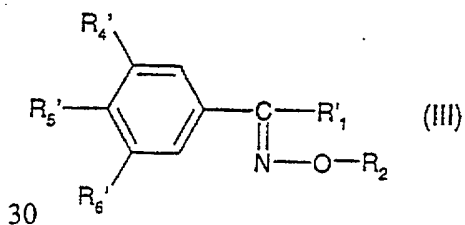
M est un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; et

M_2 est une liaison directe.

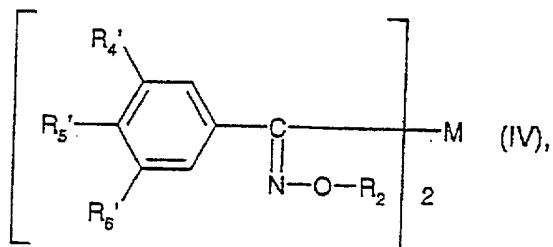
7. Composition photopolymérisable caractérisée en
20 ce qu'elle comprend

(a) au moins un composé
photopolymérisable éthyléniquement
insaturé, et

(b) comme photo-initiateur, au moins un
25 composé de formule III et/ou IV



30



dans lesquelles

R_1' est un groupe alcoxycarbone en C_2-C_{12} facultativement interrompu par un ou plusieurs -
5 O- et/ou facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe phénoxy-carbone qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, phényle, OR_8 ou $NR_{10}R_{11}$; ou est
10 un groupe cycloalkyle en C_5-C_8 , $-CONR_{10}R_{11}$ ou CN ; ou est un groupe phényle substitué par SR_9 , auquel cas un cycle penta- ou hexagonal est facultativement formé par l'intermédiaire du radical R_9 en établissement une liaison avec un
15 atome de carbone du noyau phényle portant les groupes R_4' , R_5' et R_6' ; ou bien, si au moins l'un de R_4' , R_5' et R_6' est $-SR_9$, R_1' peut aussi être un groupe alkyle en C_1-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs
20 groupes halogéno, OH, OR_2 , phényle, phényle halogéné ou phényle substitué par SR_9 , lequel groupe alkyle en C_1-C_{12} est facultativement interrompu par -O- ou -NH-(CO)- ;

R_2 est un groupe alcanoyale en C_2-C_{12} qui
25 n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno ou CN ; ou est un groupe alcénoyle en C_4-C_6 , à condition que la double liaison ne soit pas conjuguée avec le groupe carbonyle ; ou est un groupe benzoyale qui
30 n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_6 , halogéno, CN,

OR₈, SR₉ ou NR₁₀R₁₁ ; ou est un groupe
alcoxycarbonyle en C₂-C₆ ; ou est un groupe
phénoxycarbonyle qui n'est pas substitué ou est
5 substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en
C₁-C₆ ou halogéno ;

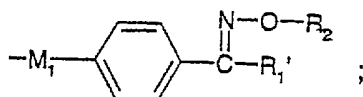
chacun de R₄' , R₅' et R₆' , indépendamment des
autres, est l'hydrogène, un halogène, un groupe
alkyle en C₁-C₁₂, cyclopentyle, cyclohexyle ; ou
10 est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou
est substitué par OR₈, SR₉ ou NR₁₀R₁₁ ; ou est un
groupe benzyle, benzoyle, alcanoyle en C₂-C₁₂ ; ou
est un groupe alcoxycarbonyle en C₂-C₁₂
facultativement interrompu par un ou plusieurs -
15 O- et/ou facultativement substitué par un ou
plusieurs groupes hydroxyle ; ou est un groupe
phénoxycarbonyle ; ou est un groupe OR₈, SR₉,
SOR₉, SO₂R₉ ou NR₁₀R₁₁, les substituants OR₈, SR₉ et
NR₁₀R₁₁ formant facultativement des cycles penta-
20 ou hexagonaux par l'intermédiaire des radicaux
R₈, R₉, R₁₀ et/ou R₁₁ avec d'autres substituants
présents sur le noyau phényle ou avec l'un des
atomes de carbone du noyau phényle ;

à condition qu'au moins l'un de R₄' , R₅' et
25 R₆' soit OR₈, SR₉ ou NR₁₀R₁₁ ;

et à condition que si R₅' est un groupe
méthoxy et R₄' et R₆' sont tous deux
simultanément l'hydrogène et R₁' est CN, R₂' ne
soit pas un groupe benzoyle ou 4-(alkyle en C₁-
30 C₁₀)benzoyle ;

R_8 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{12} ; ou un groupe alkyle en C_2 - C_6 qui est substitué par un ou plusieurs groupes -OH, -SH, -
 5 CN, alcoxy en C_1 - C_4 , alcénoxy en C_3 - C_6 , $-OCH_2CH_2CN$,
 $-OCH_2CH_2(CO)O$ (alkyle en C_1 - C_4), $-O(CO)$ -alkyle en
 C_1 - C_4 , $-O(CO)$ -phényle, $-(CO)OH$ ou $-(CO)O$ (alkyle
 en C_1 - C_4) ; ou est un groupe alkyle en C_2 - C_6 qui
 est interrompu par un ou plusieurs -O- ; ou est
 10 un groupe $-(CH_2CH_2O)_nH$, alcanoyale en C_2 - C_8 ,
 alcényle en C_3 - C_{12} , alcénoyle en C_3 - C_6 ,
 cyclohexyle ; ou est un groupe phényle qui n'est
 pas substitué ou est substitué par un ou
 plusieurs groupes halogéno, alkyle en C_1 - C_{12} ou
 15 alcoxy en C_1 - C_4 ; ou est un groupe phényl(alkyle
 en C_1 - C_3), $Si(alkyle\ en\ C_1-C_8)_r(phényle)_{3-r}$, ou un
 groupe

20



25

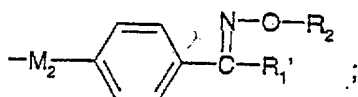
n est de 1 à 20,

r est 1, 2 ou 3 ;

30

R_9 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , alcényle en C_3 - C_{12} , cyclohexyle ; ou un
 groupe alkyle en C_2 - C_6 qui est substitué par un
 ou plusieurs groupes -OH, -SH, -SN, alcoxy en C_1 -
 C_4 , alcénoxy en C_3 - C_6 , $-OCH_2CH_2CN$, -

OCH₂CH₂(CO)O(alkyle en C₁-C₄), -O(CO)-alkyle en C₁-C₄, -O(CO)-phényle, -(CO)OH ou -(CO)O(alkyle en C₁-C₄) ; ou est un groupe alkyle en C₂-C₁₂ qui
 5 est interrompu par un ou plusieurs -O- ou -S- ;
 ou est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes halogéno, alkyle en C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₄ ; ou
 10 est un groupe phényl(alkyle en C₁-C₃) ou un groupe

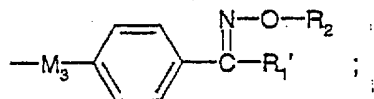


15

chacun de R₁₀ et R₁₁, indépendamment de l'autre, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂, hydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxyalkyle en C₂-C₁₀, alcényle en C₃-C₅, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényl(alkyle en C₁-C₃) ; ou est un groupe
 20 phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₄ ; ou est un groupe alcanoyle en C₂-C₃, alcénoyle en C₃-C₆ ou benzoyle ; ou bien R₁₀ et R₁₁ forment ensemble un groupe alkylène en C₂-C₆ facultativement interrompu par -O- ou -NR₈- et/ou facultativement substitué par un ou
 25 plusieurs groupes hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, alcanoyloxy en C₂-C₄ ou benzoyloxy ; ou bien,
 30

lorsque R_{10} est l'hydrogène, R_{11} peut être un groupe de formule.

5



M est un groupe alkylène en C_1-C_{12} ,
 10 cyclohexylène, phénylène, $-(\text{CO})\text{O}-(\text{alkylène en } C_2-C_{12})-\text{O}(\text{CO})-$, $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CO})-$ ou $-(\text{CO})-(\text{alkylène en } C_2-C_{12})-(\text{CO})-$;

M_1 est une liaison directe ou un groupe
 alkylène-oxy en C_1-C_{12} facultativement interrompu
 15 par 1 à 5 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ et/ou $-\text{NR}_{10}-$;

M_2 est une liaison directe ou un groupe
 alkylène-S- en C_1-C_{12} facultativement interrompu
 par 1 à 5 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ et/ou $-\text{NR}_{10}-$;

M_3 est une liaison directe, un groupe
 20 pipérazino ; ou est un groupe alkylène-NH- en C_1-C_{12} facultativement interrompu par 1 à 5 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ et/ou $-\text{NR}_{10}-$.

8. Composition photopolymérisable selon la
 revendication 7, caractérisée en ce qu'elle
 25 comprend, en plus du photo-initiateur (b), au moins un autre photo-initiateur (c) et/ou d'autres additifs (d).

9. Composition photopolymérisable selon la
 revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle
 30 comprend 0,05 à 20 % en poids du photo-initiateur

(b), ou des photo-initiateurs (b) et (c), par rapport au poids de la composition.

5 10. Composition photopolymérisable selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'elle comprend, comme additif (d), un photosensibilisateur, en particulier un composé choisi parmi la benzophénone et ses dérivés, la thioxanthone et ses dérivés, l'anthraquinone et
10 ses dérivés, et la coumarine et ses dérivés.

11. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un polymère liant (e), en particulier un copolymère
15 de méthacrylate et d'acide méthacrylique.

12. Procédé pour la photopolymérisation de composés contenant des doubles liaisons éthyléniquement insaturées, caractérisé en ce qu'il comprend l'irradiation d'une composition
20 selon la revendication 7 avec un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 190 et 600 nm, avec un faisceau d'électrons ou avec des rayons X.

13. Utilisation d'une composition selon la
25 revendication 7 pour la production de peintures et vernis pigmentés ou non pigmentés, revêtements déposés en poudre, encres d'impression, clichés d'impression, adhésifs, compositions dentaires, matières de réserve, y compris des matières de
30 réserve photosensibles, matières de filtres colorés, comme composition pour l'encapsulage de

composants électriques et électroniques, pour la
production de matériaux d'enregistrement
magnétique, pièces micromécaniques, guides
5 d'ondes, commutateurs optiques, masques de dépôt,
masques de gravure, systèmes de tirage d'épreuves
en couleurs, revêtements pour câbles de fibres de
verre, pochoirs pour sérigraphie, pour la
production d'objets tridimensionnels par
10 stéréolithographie, matériau d'enregistrement
d'image, notamment pour les enregistrements
holographiques, circuits microélectroniques,
matières décolorantes, matières décolorantes pour
matériaux d'enregistrement d'image et matériaux
15 d'enregistrement d'image utilisant des
microcapsules.

14. Procédé selon la revendication 12,
caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour la
production de peintures et vernis pigmentés ou
20 non pigmentés, revêtements déposés en poudre,
encres d'impression, clichés d'impression,
adhésifs, compositions dentaires, compositions
composites, matières de réserve, y compris des
matières de réserve photosensibles, matières de
25 filtres colorés, compositions pour l'encapsulage
de composants électriques et électroniques, pour
la production de matériaux d'enregistrement
magnétique, pièces micromécaniques, guides
d'ondes, commutateurs optiques, masques de dépôt,
30 masques de gravure, systèmes de tirage d'épreuves
en couleurs, revêtements pour câbles de fibres de

verre, pochoirs pour sérigraphie, pour la production d'objets tridimensionnels par microlithographie, dépôt ou stéréolithographie, matériaux d'enregistrement d'image, notamment pour les enregistrements holographiques, circuits microélectroniques, matières décolorantes, matières décolorantes pour matériaux d'enregistrement d'image et matériaux d'enregistrement d'image utilisant des microcapsules.

15. Substrat revêtu caractérisé en ce qu'au moins l'une de ses surfaces est revêtue d'une composition selon la revendication 7.

16. Procédé pour la production photographique d'images en relief, caractérisé en ce qu'un substrat revêtu selon la revendication 15 est soumis à une exposition selon une image, puis les portions non exposées sont éliminées avec un agent de développement.

17. Filtre coloré séparé en disposant des éléments d'image rouges, verts et bleus et une matrice noire, comprenant tous une résine photosensible et un pigment, sur un substrat transparent et en disposant une électrode transparente sur la surface du substrat ou sur la surface de la couche de filtre coloré, caractérisé en ce que ladite résine photosensible comprend un monomère acrylate polyfonctionnel, un liant polymère organique et un initiateur de

2000/0621

125

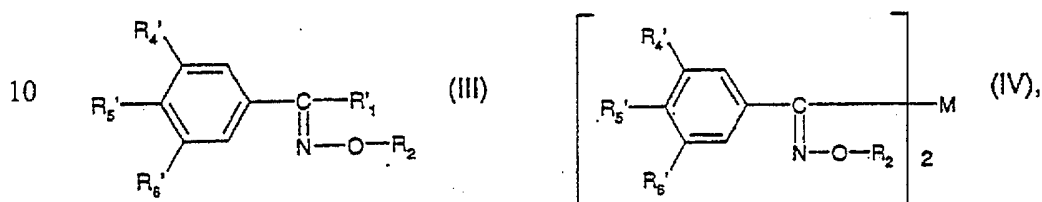
photopolymérisation de formule III ou IV selon la
revendication 1.

ABREGE

« COMPOSE PHOTO-INITIATEUR, COMPOSITION LE
CONTENANT, ET LEURS UTILISATIONS »

5

L'invention concerne des composés d'esters
d'oximes de formules III et IV



où R_1' est alcoxycarbonyle ou R_1' est
15 phénoxycarbonyle, ou R_1' est ou $\text{CONR}_{10}\text{R}_{11}$ ou CN ;
 R_2 est alcanoyle en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alcénoyle en $\text{C}_4\text{-C}_6$,
benzoyle, alcoxycarbonyle ou phénoxycarbonyle en
 $\text{C}_2\text{-C}_6$ ou phénoxycarbonyle ; ou R_4' , R_5' ou R_6' est
hydrogène, halogéno, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$,
20 cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, benzyle,
benzoyle, alcanoyle en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, alcoxycarbonyle en
 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, phénoxycarbonyle ou un groupe OR_8 , SR_9 ,
 SOR_9 , SO_2R_9 , $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$; à condition que au moins un
de R_4' , R_5' et R_6' est OR_8 , SR_9 ou $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$; R_8 , R_9 ,
25 R_{10} et R_{11} sont par exemple hydrogène, alkyle en
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, phényle ; sont acceptables comme
initiateurs pour la photopolymérisation de
composés polymérisables par voie radicalaire.

Pas de dessin

30



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8006
BE 20000621

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS														
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)											
X	DATABASE CHEMABS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; Accession Number 102:212683, 1985 XP002203119 * abrégé * & JP 59 216141 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 6 décembre 1983 (1983-12-06) ---	1,7	C07C251/64 C07C323/47 C07D335/18 C08F2/50 G03F7/031 C09D11/02 A61K6/083 C09J123/00 G03C9/08 G02B1/04 G02F1/1335 G02B5/20 G03F3/10 G03F7/00 G03F7/004 C07C251/66 C07C251/68											
X	DAVIS W ET AL: "Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XIII." JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY., 1955, pages 890-895, XP002202992 CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH., GB ISSN: 0368-1769 * page 895, ligne 39 - ligne 46 * ---	1												
X	PLÉ P A ET AL: "Oximes: A New Class of Methoxytetrahydropyranyl Inhibitors Of Leukotriene Biosynthesis With High In Vitro And In Vivo Potency" BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, vol. 6, no. 2, 1996, pages 127-132, XP002202993 OXFORD, GB ISSN: 0960-894X * le document en entier * --- -/--	1	<table border="1"><thead><tr><th>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)</th></tr></thead><tbody><tr><td>C07C</td></tr><tr><td>C07D</td></tr><tr><td>C08F</td></tr><tr><td>G03F</td></tr><tr><td>C09D</td></tr><tr><td>A61K</td></tr><tr><td>C09J</td></tr><tr><td>G03C</td></tr><tr><td>G02B</td></tr><tr><td>G02F</td></tr></tbody></table>	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)	C07C	C07D	C08F	G03F	C09D	A61K	C09J	G03C	G02B	G02F
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)														
C07C														
C07D														
C08F														
G03F														
C09D														
A61K														
C09J														
G03C														
G02B														
G02F														

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 juin 2002		Heywood, C

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
--	--

5

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8006
BE 20000621

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
P,X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200128 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 2001-272340 XP002202995 ANONYMOUS: "Ketoxime-ester for photosensitive compositions, generates radicals which are capable of initiating radical polymerization when exposed to UV and/or visible radiation" * abrégé * & RESEARCH DISCLOSURE, vol. 437, no. 035, 10 septembre 2000 (2000-09-10), Emsworth, GB ---	1,7	
X	US 4 416 686 A (MARTIN HENRY) 22 novembre 1983 (1983-11-22) * colonne 24, ligne 22 - ligne 25 * ---	1	
X	GB 2 028 797 A (CIBA GEIGY AG) 12 mars 1980 (1980-03-12) * page 13, ligne 40 - ligne 42 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	US 4 255 513 A (LARIDON URBAIN L ET AL) 10 mars 1981 (1981-03-10) * colonne 3; revendications; exemples * -----	7	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 juin 2002		Heywood, C	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

5

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8006
BE 20000621

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-06-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 59216141	A	06-12-1984	AUCUN	
US 4416686	A	22-11-1983	GB 2028797 A	12-03-1980
			US 4475945 A	09-10-1984
			US 4426221 A	17-01-1984
			US 4456468 A	26-06-1984
			US 4453969 A	12-06-1984
			US 4453974 A	12-06-1984
			AT 365410 B	11-01-1982
			AU 530210 B2	07-07-1983
			AU 3938078 A	06-03-1980
			BE 870066 A1	28-02-1979
			CA 1159071 A1	20-12-1983
			DE 2837204 A1	06-03-1980
			FR 2434802 A1	28-03-1980
			JP 55035002 A	11-03-1980
			LU 80165 A1	15-05-1979
			NL 7808962 A	04-03-1980
			SE 446926 B	20-10-1986
			SE 7808906 A	24-02-1980
GB 2028797	A	12-03-1980	AT 365410 B	11-01-1982
			AU 530210 B2	07-07-1983
			AU 3938078 A	06-03-1980
			BE 870066 A1	28-02-1979
			CA 1159071 A1	20-12-1983
			DE 2837204 A1	06-03-1980
			FR 2434802 A1	28-03-1980
			JP 55035002 A	11-03-1980
			LU 80165 A1	15-05-1979
			NL 7808962 A	04-03-1980
			SE 446926 B	20-10-1986
			SE 7808906 A	24-02-1980
			US 4416686 A	22-11-1983
US 4255513	A	10-03-1981	GB 2029423 A	19-03-1980
			CA 1142383 A1	08-03-1983
			DE 2962053 D1	11-03-1982
			EP 0009832 A2	16-04-1980
			JP 55033195 A	08-03-1980