

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1014545

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1014545

(22) Ingediend: 02.03.2000

(51)

Int.Cl.⁷

G03F7/004, C08K5/33, C07C309/63,
C07F9/02, C07C251/62

(30)

Voorrang:

31.03.1999 EP 99810273

07.04.1999 EP 99810287

30.08.1999 EP 99810779

(41)

Ingeschreven:

03.10.2000 I.E. 2000/12

(47)

Dagtekening:

26.02.2002

(45)

Uitgegeven:

01.05.2002 I.E. 2002/05

(73)

Octrooihouder(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).

(72)

Uitvinder(s):

Toshikage Asakura te Minoo Minoo (JP)

Hitoshi Yamato te Takarazuka (JP)

Masaki Ohwa te Kobe (JP)

Jean-Luc Birbaum te Binningen (CH)

Kurt Dietliker te Allschwil (CH)

Junichi Tanabe te Takarazuka (JP)

(74)

Gemachtigde:

Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54)

Oxim-derivaten en de toepassing daarvan als latente zuren.

(57)

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe oxim-derivaten die in het bijzonder geschikt zijn als voor licht gevoelige zuur-donoren in chemisch versterkte resistformuleringen. Verder heeft de uitvinding betrekking op chemisch versterkte fotoresistsamenstellingen die de verbindingen omvatten en op de toepassing van de verbindingen als latente zuren, die geactiveerd kunnen worden door bestraling met actinische elektromagnetische straling en elektronenstralen.

NL C 1014545

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

Oxim-derivaten en de toepassing daarvan als latente zuren

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe oxim-derivaten, op chemisch versterkte fotoresistsamenstellingen die de verbindingen omvatten en op de toepassing van de
5 verbindingen als latente zuren, die geactiveerd kunnen worden door bestraling met actinische elektromagnetische straling en elektronenstralen.

In US 4540598 worden oppervlaktebekledingssamenstellingen beschreven die voor licht gevoelige oximsulfonaatverbindingen, b.v. 4-chloor- α -trifluoracetofenon-oximbenzeensulfonaat, en gebruikelijke, onder invloed van zuur hardende harsen be-
10 vatten. In US 4736055 wordt 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(4-hydroxyfenylsulfonaat) beschreven als een component voor de bereiding van polymeren die gebruikt kunnen worden als harsen in positieve fotoresists. In US 5627011 en US 5759740 wordt de toepassing van α -(4-tolueensulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanide en α -(4-tolueensulfonyloxyimino)-3-thienylmethylcyanide als latente zuur-katalysatoren
15 in chemisch versterkte positieve en negatieve fotoresists voor golflengten van 340-390 nm, in het bijzonder die in het stralingsgebied van de kwik-i-lijn (365 nm), beschreven. In GB 2306958 wordt de toepassing van oximsulfonaten als latente zuur-donoren in positieve en negatieve fotoresists voor golflengten tussen 180 en 600 nm, in het bijzonder die in het stralingsgebied hoger dan 390 nm, vermeld. In US 5714625 worden niet-
20 aromatische α -(alkylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenylacetonitrillen en α -(alkylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitrillen beschreven. In EP 241423 worden oximsulfonaatverbindingen in een concentratie van ongeveer 25% als fotolaten- te zuur-generatoren in niet-chemisch versterkte positieve resists toegepast. In Chemical Abstracts nr. 97:144503, 78:97752, Synthesis (1995), 533, worden enkele fluorketoximsulfonaat-
25 verbindingen als experimentele producten voor synthese-onderzoeken beschreven.

In de stand der techniek bestaat er behoefte aan reactieve, niet-ionische, latente zuur-donoren die thermisch en chemisch stabiel zijn en die, nadat ze geactiveerd zijn door licht, UV-straling, röntgenstraling of elektronenstraling, gebruikt kunnen worden als katalysatoren voor een verscheidenheid van door zuur gekatalyseerde reacties, zoals
30 polycondensatiereacties, door zuur gekatalyseerde depolymerisatiereacties, door zuur gekatalyseerde elektrofile substitutiereacties of door zuur gekatalyseerde verwijdering van beschermende groepen. Er bestaat bijzondere behoefte aan latente zuur-katalysato-

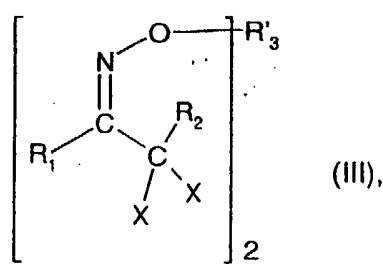
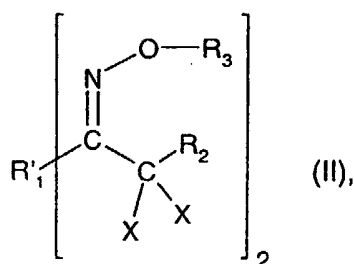
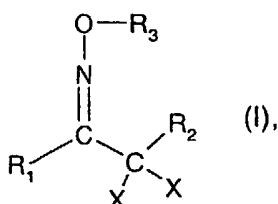
ren met een grote stabiliteit en een goede oplosbaarheid op het gebied van chemisch versterkte fotoresists.

Verrassenderwijs is thans gevonden dat specifieke oxim-derivaten, zoals hieronder beschreven, bijzonder geschikt zijn als katalysatoren voor de hiervoor genoemde, door zuur gekatalyseerde reacties. De optische absorptiespectra van de specifieke verbindingen volgens de uitvinding zijn af te stemmen over een groot traject van het elektromagnetische spectrum en zijn in het bijzonder geschikt voor toepassingen in het diepe UV-traject. Verder zijn chemisch versterkte fotoresistsamenstellingen die oxim-derivaten volgens de onderhavige uitvinding omvatten thermisch stabiel, zelfs bij hoge baktemperaturen tijdens de verwerking, en verschaffen ze een hoge lichtsnelheid.

De uitvinding heeft dienovereenkomstig betrekking op een chemisch versterkte fotoresistsamenstelling die bevat

(a) een verbinding die wordt gehard door de werking van een zuur of een verbinding waarvan de oplosbaarheid wordt vergroot door de werking van een zuur; en

(b) als voor licht gevoelige zuur-donor, ten minste een verbinding met de formule I, II of III



waarbij

R_1 waterstof, ongesubstitueerd C_1 - C_{12} alkyl; C_1 - C_{12} alkyl dat is gesubstitueerd met C_3 - C_{30} cycloalkyl is; of R_1 C_3 - C_{30} cycloalkyl, C_1 - C_8 halogeenalkyl, C_2 - C_{12} alkenyl, C_4 - C_8 cycloalkenyl, C_6 - C_{12} bicycloalkenyl, camforyl,

fenyl is, dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer van de resten C_1 -

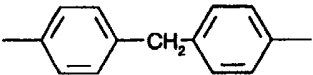
C_{12} alkyl, C_1 - C_4 halogeenalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, halogeen, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

of R_1 naftyl, antracyl of fenantryl is, waarbij de resten naftyl, antracyl en fenantryl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1-C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de naftyl-, antracyl- of fenantrylring of met een van de koolstofatomen van de naftyl-, antracyl- of fenantrylring;

of R_1 een heteroarylrest is die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1-C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de heteroarylring of met een van de koolstofatomen van de heteroarylring;

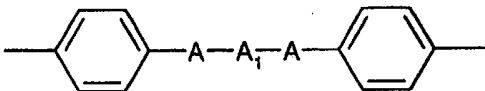
waarbij alle resten R_1 met uitzondering van waterstof bovendien gesubstitueerd kunnen zijn met een groep met een -O-C-binding of een -O-Si-binding die wordt gesplitst door de werking van een zuur;

15

R'_1 fenyleen, naftyleen, , difenyleen of oxydifenyleen is,

waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1-C_{12} alkyl; of R'_1

20

C_1-C_{12} alkyleen of  is;

A -O-, -S-, - NR_4 -, -O(CO)-, -S(CO)-, - NR_4 (CO)-, -SO-, -SO₂- of -OSO₂- is;

A_1 C_1-C_{12} alkyleen of C_2-C_{12} alkyleen dat is onderbroken door een of meer -O- is;

R_2 halogeen of C_1-C_{10} halogeenalkyl is;

25

R_3 C_1-C_{18} alkylsulfonyl, C_1-C_{10} halogeenalkylsulfonyl, camforylsulfonyl, fenyl- C_1-C_3 alkylsulfonyl, C_3-C_{12} cycloalkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrylsulfonyl is, waarbij de groepen cycloalkyl, fenyl, naftyl, antracyl en fenantryl van de resten C_3-C_{12} cycloalkylsulfonyl, fenyl- C_1-C_3 alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl en fenantrylsulfonyl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met een of meer halogeen, C_1-C_4 halogeenalkyl, CN, NO₂, C_1-C_{16} alkyl, fenyl, C_1-C_4 alkylthio, OR_4 , COOR₇, C_1-C_4 alkyl-(OC)O-, R_7OSO_2 - en/of - NR_5R_6 ;

30

5 of R₃ C₂-C₆ halogeenalkanoyl, halogeenbenzoyl of een groep $\begin{array}{c} Y_1 \\ || \\ -P- \\ | \\ R_9 \end{array} R_8$, of $\begin{array}{c} Y_1 \\ || \\ -P- \\ | \\ Y_2-R_9 \end{array} R_8$

10 $\begin{array}{c} Y_1 \\ || \\ -P-Y_3-R_{10} \\ | \\ Y_2-R_9 \end{array}$ is;

Y₁, Y₂ en Y₃ onafhankelijk van elkaar O of S zijn;

15 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \end{array} \text{---}$, difenyleendi-

sulfonyl of oxydifenyleendisulfonyl is, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl; of R'₃ C₂-C₁₂ alkyleendisulfonyl is;

20 X halogeen is;

R₄ waterstof, fenyl,

C₁-C₁₈ alkyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₄ C₂-C₁₈ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

30 of R₄ C₂-C₁₈ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

- of R_4 C_1 - C_{18} alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl;
- 5 of R_4 fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;
 R_5 en R_6 onafhankelijk van elkaar waterstof of
 C_1 - C_{18} alkyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of C_1 - C_6 alkanoyl;
- 10 of R_5 en R_6 C_2 - C_{18} alkyl zijn dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of C_1 - C_6 alkanoyl;
- 15 of R_5 en R_6 C_2 - C_{18} alkanoyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl;
- of R_5 en R_6 C_1 - C_{18} alkylsulfonyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met
- 20 fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl;
- of R_5 en R_6 fenyl, benzoyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrylsulfonyl zijn;
- 25 of R_5 en R_6 samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn een 5, 6 of 7 leden tellende ring vormen die onderbroken kan zijn door -O- of door $-NR_4$;
- R_7 waterstof, fenyl,
 C_1 - C_{18} alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 ,
- 30 C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl is;
- of R_7 C_2 - C_{18} alkyl is dat is onderbroken door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkoxycarbonyl, fenoxo,

fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_7 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_7 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_7 fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;

R_8 , R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met halogeen;

of R_8 , R_9 en R_{10} fenyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl of halogeen;

of R_9 en R_{10} samen 1,2-fenyleen of $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkyleen, dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl of halogeen, zijn.

De verbindingen met de formules I, II en III worden gekenmerkt doordat ze ten minste twee halogeenatomen aan een van de koolstofatomen naast de oximinogroep bevatten. Bij voorkeur bevatten de verbindingen drie halogeenatomen aan een van de koolstofatomen naast de oximinogroep.

$\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld $\text{C}_1\text{-C}_8$ -, $\text{C}_1\text{-C}_6$ - of $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl. Voorbeelden zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl en octadecyl, bij voorkeur $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, zoals methyl, isopropyl of butyl.

$\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl zijn eveneens lineair of vertakt en zijn bijvoorbeeld zoals hierboven gedefinieerd tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen. Van belang zijn bijvoorbeeld $\text{C}_1\text{-C}_8$ -, in het bijzonder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, bij voorkeur $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, zoals methyl of butyl.

R_1 is bijvoorbeeld $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_4\text{-C}_8$ alkyl.

$\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkyl, dat een keer of vaker is onderbroken door -O-, is bijvoorbeeld een tot vijf keer, bijvoorbeeld een tot drie keer of een of twee keer onderbroken door niet

opeenvolgende -O-. Dienovereenkomstig zijn de verkregen structuureenheden bijvoorbeeld: $-O(CH_2)_2OH$, $-O(CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, waarbij $y = 1-5$, $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ of $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$.

5 C_3-C_{30} cycloalkyl is een mono- of polycyclische alifatische ring, bijvoorbeeld een mono-, bi- of tricyclische alifatische ring, b.v. C_3-C_{20} , C_3-C_{18} , C_3-C_{12} , C_3-C_{10} cycloalkyl. Voorbeelden van monocyclische ringen zijn cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl of cycloheptyl, in het bijzonder cyclopentyl en cyclohexyl. Voorbeelden van polycyclische ringen zijn perhydroantracyl, perhydrofenyatryl, perhydronaetyl, perhydrofluorenyl, perhydrochrysenyl, perhydropicenyl, adamantyl, bicyclo[1.1.1]pentyl, bicyclo[4.2.2]decyl, bicyclo[2.2.2]octyl, bicyclo[3.3.2]decyl, bicyclo[4.3.2]undecyl, bicyclo[4.3.3]dodecyl, bicyclo[3.3.3]undecyl, bicyclo[4.3.1]decyl, bicyclo[4.2.1]nonyl, bicyclo[3.3.1]nonyl, bicyclo[3.2.1]octyl en dergelijke. Ook "spiro"-cycloalkylverbindingen worden omvat door de definitie C_3-C_{30} cycloalkyl in de onderhavige context, b.v. spiro[5.2]octyl, spiro[5.4]decyl, spiro[5.5]undecyl. Meer voorbeelden van polycyclische cycloalkylgroepen, die het onderwerp zijn van de respectievelijke definitie in de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding, worden vermeld in EP 878738, bladzijde 11 en 12, waarbij aan de formules (1)-(46) een binding dient te worden toegevoegd teneinde de "yl" te verkrijgen. Een deskundige is op de hoogte van dit feit.

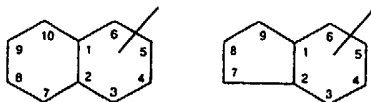
20 In het algemeen kunnen de cycloalifatische ringen zich herhalende structuureenheden vormen.

C_2-C_{12} alkenylresten kunnen enkelvoudig of meervoudig onverzadigd, lineair of vertakt zijn en zijn bijvoorbeeld C_2-C_8 -, C_2-C_6 - of C_2-C_4 alkenyl. Voorbeelden zijn allyl, methallyl, vinyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 3-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 5-hexenyl of 7-octenyl, in het bijzonder allyl of vinyl.

C_4-C_8 cycloalkenyl kan een of meer dubbele bindingen bevatten en is bijvoorbeeld C_4-C_6 cycloalkenyl of C_6-C_8 cycloalkenyl. Voorbeelden zijn cyclobutenyl, cyclopentenyl, cyclohexenyl of cyclo-octenyl, in het bijzonder cyclopentenyl en cyclohexenyl, bij voorkeur cyclohexenyl.

30 C_6-C_{12} bicycloalkenyl heeft betrekking op een bicyclische alkenylgroep die een of meer dubbele bindingen kan bevatten en waarbij de dubbele bindingen zich ofwel in dezelfde ring bevinden, maar zich ook in beide ringen kunnen bevinden. Als verscheidene dubbele bindingen aanwezig zijn in de bicyclus zijn de dubbele bindingen gecon-

jugeerd of niet geconjugeerd en bij voorkeur zijn de dubbele bindingen geconjugeerd. Voorbeelden zijn bicyclo[4.2.4]dodec-3,7-dien-5-yl, bicyclo[4.2.4]dodec-3-een-5-yl, bicyclo[4.2.4]dodec-4-een-6-yl, bicyclo[4.2.3]non-3-een-5-yl, bicyclo[4.2.3]non-4-een-6-yl, bicyclo[4.2.3]non-7-een-8-yl, bicyclo[4.2.3]non-8-een-7-yl, waarbij de voorbeelden de volgende nummering hebben



10

C_2 - C_{12} alkyleen is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - of C_2 - C_4 alkyleen. Voorbeelden zijn ethyleen, propyleen, butyleen, pentyleen, hexyleen, heptyleen, octyleen, nonyleen, decyleen, undecyleen en dodecyleen. De voorkeur heeft C_1 - C_8 alkyleen, in het bijzonder C_1 - C_6 alkyleen, bij voorkeur C_1 - C_4 alkyleen, zoals methyleen of butyleen.

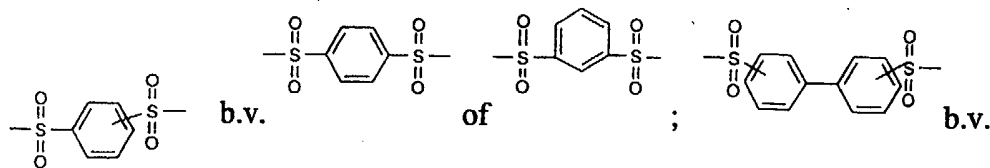
15

C_2 - C_{12} alkyleendisulfonyl is dienovereenkomstig een alkyleenrest zoals hierboven weergegeven, die aan beide "yl"-resten een sulfonylgroep bevat. Voorbeelden zijn $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_z-\text{SO}_2-$, waarbij $z = 1-6$, b.v. $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-$, of $-\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{SO}_2-$.

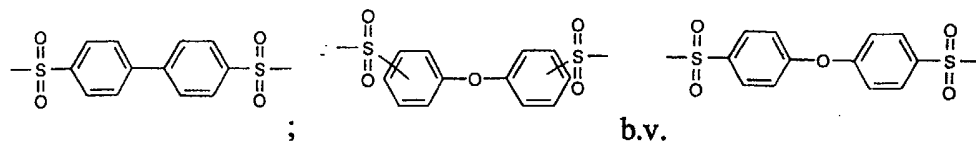
20

Fenyleendisulfonyl, difenyleendisulfonyl en oxydifenyleendisulfonyl bevatten eveneens sulfonylgroepen aan de "yl"-rest. Dienovereenkomstig zijn de resulterende structuren

25



30



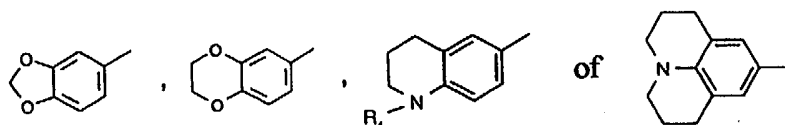
Gesubstitueerd fenyl bevat een tot vijf, bijvoorbeeld een, twee of drie, in het bijzonder een of twee substituenten aan de fenyling. De substitutie is bij voorkeur op de 4-, 3,4-, 3,5- of 3,4,5-plaats van de fenyling.

Het is de bedoeling dat de resten C_1-C_{18} alkyl in de groep C_1-C_{18} alkylsulfonyl lineair of vertakt zijn en de hierboven beschreven betekenissen hebben.

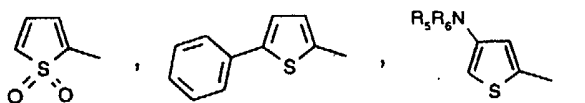
De resten C_3-C_{30} cycloalkyl in de groep C_3-C_{30} cycloalkylsulfonyl hebben de hierboven beschreven betekenissen.

Als de resten naftyl, fenantryl, heteroaryl en antracyl gesubstitueerd zijn met een of meer resten, zijn ze bijvoorbeeld mono- tot penta-gesubstitueerd, bijvoorbeeld mono-, di- of tri-gesubstitueerd, in het bijzonder mono- of di-gesubstitueerd.

Als R_1 een fenylrest is die is gesubstitueerd met OR_4 , NR_5R_6 en/of met SR_7 en de substituenten OR_4 , NR_5R_6 en SR_7 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 of R_7 , met andere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling, worden bijvoorbeeld de volgende structuureenheden verkregen



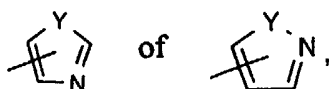
In de onderhavige aanvraag duidt de uitdrukking "heteroaryl" op ongesubstitueerde en gesubstitueerde resten, bijvoorbeeld 3-thienyl, 2-thienyl,



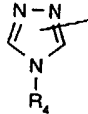
25

waarbij R_5 en R_6 zijn zoals hierboven gedefinieerd, thiantrenyl, isobenzofuranyl, xanthenyl, fenoxanthiynyl,

30



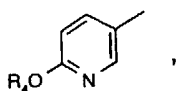
waarbij Y S, O of NR_4 is en R_4 is zoals hierboven gedefinieerd. Voorbeelden daarvan zijn pyrazolyl, thiazolyl, oxazolyl, isothiazolyl of isoxazolyl. Ook omvat worden bij-

voorbeeld furyl, pyrrolyl, 1,2,4-triazolyl,  of 5 leden tellende heterocyclische

5

ringen met een eraan geannelleerde aromatische groep, bijvoorbeeld benzimidazolyl, benzothienyl, benzofuranyl, benzoxazolyl en benzothiazolyl.

10 Andere voorbeelden van "heteroarylen" zijn pyridyl, in het bijzonder 3-pyridyl,

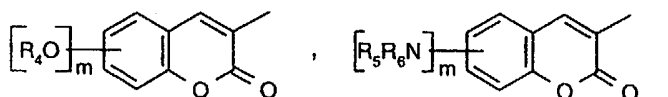


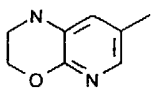
waarbij R₄ is zoals hierboven gedefinieerd, pyrimidinyl, pyrazinyl, 1,3,5-

15

triazinyl, 2,4-, 2,2- of 2,3-diazinyl, indoliziny, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, isochinolyl, chinolyl, fenoxazinyl of fenazinyl. In deze aanvraag duidt de uitdrukking "heteroaryl" tevens op de resten thioxanthyl, xanthyl,

20

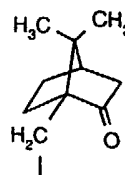


waarbij m 0 of 1 is en R₄, R₅, R₆ zijn zoals hierboven gedefinieerd,  of

25

anthrachinonyl. Ieder van de heteroarylen kan de hierboven of in conclusie 1 weergegeven substituenten bevatten.

Camforyl, 10-camforyl zijn camfor-10-yl, namelijk



5

C_2 - C_6 alkanoyl is bijvoorbeeld acetyl, propionyl, butanoyl of hexanoyl, in het bijzonder acetyl.

10 C_1 - C_4 alkoxy is bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, propoxy en butoxy, waarbij de alkylresten in alkoxygroepen met meer dan twee koolstofatomen ook vertakt kunnen zijn.

C_1 - C_4 alkylthio is bijvoorbeeld methylthio, ethylthio, propylthio en butylthio, waarbij de alkylresten in alkylthiogroepen met meer dan twee koolstofatomen ook ver-
15 takt kunnen zijn.

C_2 - C_6 alkoxycarbonyl is (C_1 - C_5 alkyl)-O-C(O)-, waarbij C_1 - C_5 alkyl is zoals hierboven is gedefinieerd tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen. Voorbeelden zijn methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, butoxycarbonyl of pentyloxycarbonyl, waarbij de alkylresten in alkoxygroepen met meer dan twee koolstof-
20 atomen ook vertakt kunnen zijn.

C_1 - C_{10} halogeenalkyl en C_1 - C_4 halogeenalkyl zijn C_1 - C_{10} en C_1 - C_4 alkyl dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met halogeen, waarbij C_1 - C_{10} en C_1 - C_4 alkyl bijvoorbeeld zijn zoals hierboven is gesubstitueerd. Er zijn bijvoorbeeld een tot drie of een of twee halogeensubstituenten aan de alkylrest. Voorbeelden zijn chloormethyl, trichloormethyl, trifluormethyl of 2-broompropyl, in het bijzonder trifluormethyl of trichloormethyl. C_1 - C_{10} fluoralkyl heeft de voorkeur.
25

C_2 - C_6 halogeenalkanoyl is (C_1 - C_5 halogeenalkyl)-C(O)-, waarbij C_1 - C_5 halogeenalkyl is zoals hierboven is gedefinieerd tot en met het desbetreffende aantal koolstofatomen. Voorbeelden zijn chlooracetyl, trichlooracetyl, trifluoracetyl, pentafluorpropionyl, perfluorooctanoyl of 2-broompropionyl, in het bijzonder trifluoracetyl of trichlooracetyl.
30

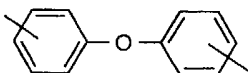
Halogeenbenzoyl is benzoyl dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met halogeen en/of C_1 - C_4 halogeenalkyl, waarbij C_1 - C_4 halogeenalkyl is zoals hierboven is

gedefinieerd. Voorbeelden zijn pentafluorbenzoyl, trichloorbenzoyl, trifluormethylbenzoyl, in het bijzonder pentafluorbenzoyl.

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

- 5 Fenyl- C_1 - C_3 alkyl is bijvoorbeeld benzyl, 2-fenylethyl, 3-fenylpropyl, α -methylbenzyl of α,α -dimethylbenzyl, in het bijzonder benzyl.

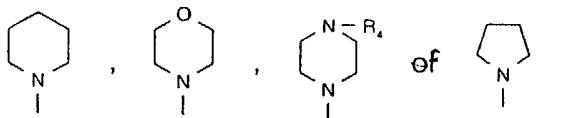
Oxydifenyleen is



10

Als R_5 en R_6 samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn een 5, 6 of 7 leden tellende ring vormen die onderbroken kan zijn door -O- of door -NR₄- worden bijvoorbeeld de volgende structuren verkregen

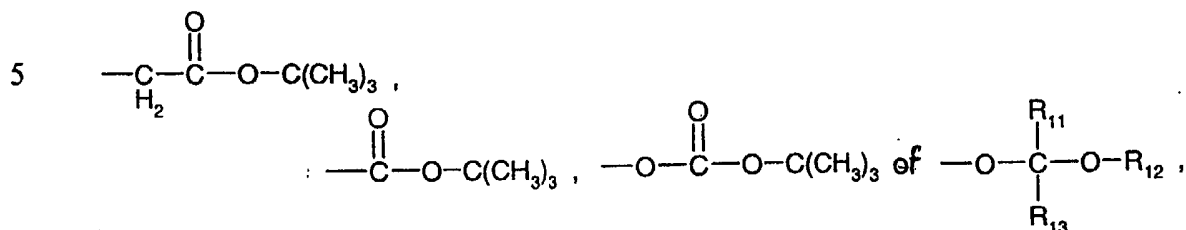
15



- De definities C_1 - C_{18} alkylsulfonyl, fenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, C_1 - C_{10} halogeenalkylsulfonyl hebben betrekking op de overeenkomstige resten C_1 - C_{18} alkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, camforyl en C_1 - C_{10} halogeenalkyl, zoals hierboven gedetailleerd beschreven, die zijn gebonden aan een sulfonylgroep (-SO₂-). Dienovereenkomstig hebben ook fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl en fenantrysulfonyl betrekking op de overeenkomstige resten die zijn gebonden aan een sulfonylgroep. R_3 is bijvoorbeeld C_2 - C_{18} -, C_4 - C_{12} -, C_6 - C_{18} -, C_4 - C_{10} alkylsulfonyl.

- Groepen met een -O-C-binding of een -O-Si-binding die wordt gesplitst door de werking van een zuur en die substituenten zijn van de rest R_1 zijn door splitsbare groepen die de oplosbaarheid van de verbindingen met de formules I, II of III of Ib, IIb of IIIb (de formules Ib, IIb en IIIb worden hieronder getoond) in de alkalische ontwikkelen na reactie met een zuur vergroten. Dit effect wordt bijvoorbeeld beschreven in US 4883740.

Voorbeelden van groepen die geschikt zijn als substituenten aan de rest R_1 zijn bijvoorbeeld bekende ortho-esters, trityl- en benzylgroepen, tert-butylesters van carbozuren, tert-butylcarbonaten van fenolen of silylethers van fenolen, b.v. $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$,

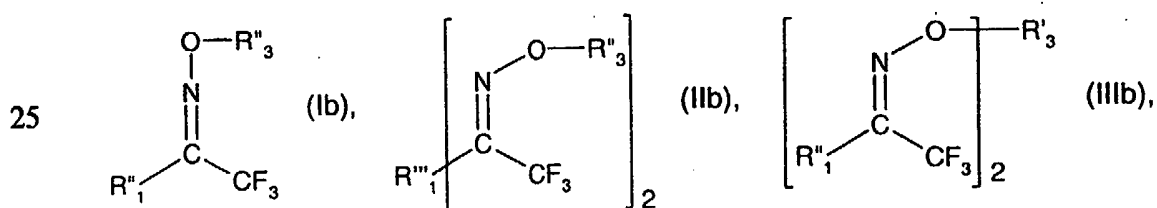


waarbij R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ cycloalkyl, fenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl zijn of R_{11} en R_{12} samen $\text{C}_2\text{-C}_5$ alkyleen zijn en R_{13} ongesubstitueerd of met halogeen gesubstitueerd $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alkyl, ongesubstitueerd of met halogeen gesubstitueerd $\text{C}_3\text{-C}_8$ cycloalkyl of fenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl is, of als R_{11} en R_{12} samen geen $\text{C}_2\text{-C}_5$ alkyleen zijn, R_{13} en R_{12} samen $\text{C}_2\text{-C}_5$ alkyleen kunnen zijn, dat onderbroken kan zijn door een -O-atoom of een -S-atoom.

15 De uitdrukking "en/of" of "of/en" in de conclusies betekenen dat niet alleen een van de gedefinieerde alternatieven (substituenten) aanwezig kan zijn, maar ook verscheidene van de gedefinieerde alternatieven (substituenten) samen, namelijk mengsels van verschillende alternatieven (substituenten).

De uitdrukking "ten minste" betekent een of meer dan een, bijvoorbeeld een of twee of drie, bij voorkeur een of twee.

De uitvinding heeft tevens betrekking op nieuwe verbindingen met de formule Ib, IIb of IIIb



waarbij

30 R''_1 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, fenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ halogeenalkyl, halogeen, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende

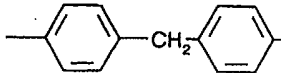
ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;

of R''_1 naftyl, antracyl of fenantryl is die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de

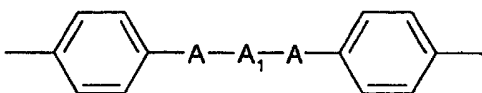
- 5 substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de naftyl-, antracyl- of fenantryling;

of R''_1 een heteroarylrest is die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 ,

- 10 SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de heteroaryling of met een van de koolstofatomen van de heteroaryling;

- 15 R'''_1 fenyleen, naftyleen, , difenyleen of oxydifenyleen is,

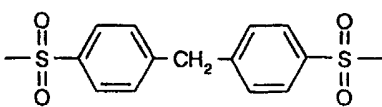
waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{12} alkyl;

- 20  is;
of R'''_1

A -O-, -S-, - NR_4 -, -O(CO)-, -S(CO)-, - NR_4 (CO)-, -SO-, -SO₂- of -OSO₂- is;

- 25 A_1 C_1 - C_{12} alkyleen of C_2 - C_{12} alkyleen dat is onderbroken door een of meer -O- is;

R'''_3 C_1 - C_{16} alkylsulfonyl, fenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, naftylsulfonyl, trimethylfenylsulfonyl is; of fenylsulfonyl is dat is gesubstitueerd met een of meer C_2 - C_{16} alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 halogeenalkyl en/of halogeen; en

- 30 , R'_3 fenyleendisulfonyl, naftyleendisulfonyl, difenyleendi-

sulfonyl of oxydifenyleendisulfonyl is, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl; of R'₃ C₂-C₁₂ alkyleendisulfonyl is;

R₄ waterstof, fenyl,

C₁-C₁₂ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl is;

of R₄ C₂-C₁₂ alkyl is dat is onderbroken door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₄ C₂-C₁₂ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₄ C₁-C₁₂ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₄ fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;

R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof zijn of

C₁-C₁₂ alkyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₁-C₆ alkanoyl;

of R₅ en R₆ C₂-C₁₂ alkyl zijn dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH, C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of C₁-C₆ alkanoyl;

of R₅ en R₆ C₂-C₁₂ alkanoyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenyl-

thiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₅ en R₆ C₁-C₁₂ alkylsulfonyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio,

5 fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₅ en R₆ fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl zijn;

of R₅ en R₆ fenyl, benzoyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrylsulfonyl zijn;

10 of R₅ en R₆ samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn een 5, 6 of 7 leden tellende ring vormen die onderbroken kan zijn door -O- of door -NR₄-;

R₇ waterstof, fenyl,

C₁-C₁₂ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl

15 is;

of R₇ C₂-C₁₂ alkyl is dat is onderbroken door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxy-carbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

20 of R₇ C₂-C₁₂ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

25 of R₇ C₁-C₁₂ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

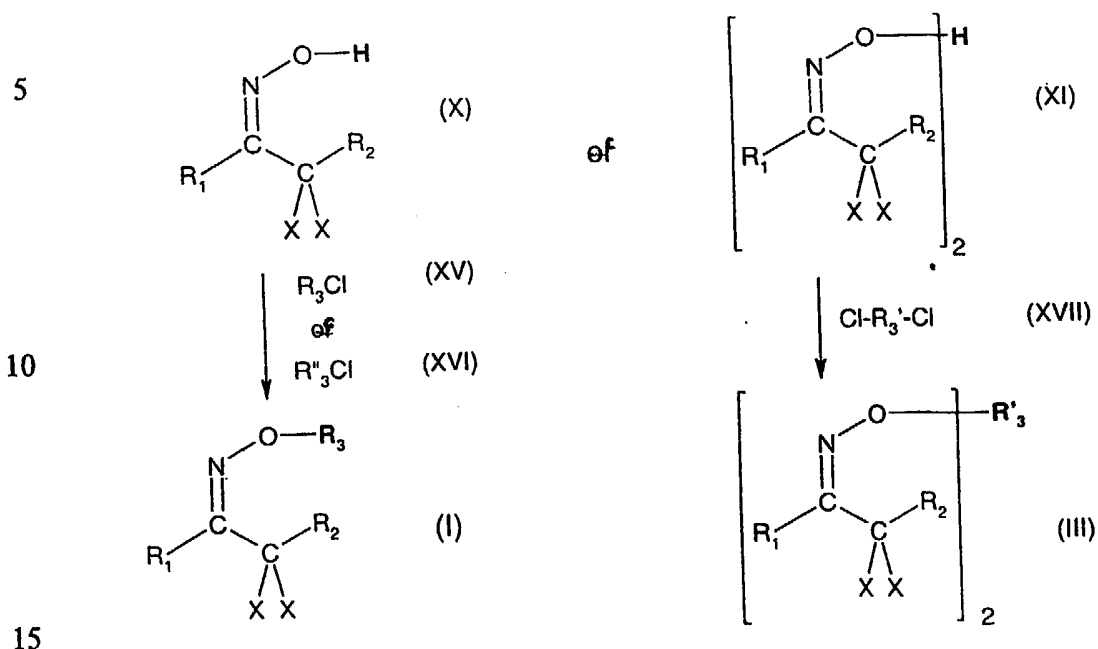
of R₇ fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;

met dien verstande dat als R"₁ 4-methylfenyl of 4-octylfenyl is, R"₃ dan geen methaan-sulfonyl is.

30

Oxim-derivaten (met de formules I, Ib, II, IIb, III en IIIb) kunnen in het algemeen worden bereid volgens werkwijzen die zijn beschreven in de literatuur, bijvoorbeeld door het laten reageren van geschikte vrije oxims (R₃ en R'₃ = H) met de formule X of

XI met de gewenste (bijvoorbeeld sulfon) zuurhalogeniden met de formule XV, XVI of XVII (bijvoorbeeld R_3Cl of $Cl-R'_3-Cl$).



R_1 , R_2 , R_3 , R'_3 en X zijn gedefinieerd zoals hierboven is beschreven.

Deze reacties worden gewoonlijk uitgevoerd in een inert oplosmiddel zoals bijvoorbeeld toluen, tetrahydrofuran (THF) of dimethylformamide (DMF) bij aanwezigheid van een base, bijvoorbeeld een tertiair amine, zoals triethylamine, of door het laten reageren van het zout van een oxim met het gewenste zuurchloride. Deze werkwijzen worden bijvoorbeeld beschreven in EP 48615. De natriumzouten van oxims kunnen bijvoorbeeld worden verkregen door het laten reageren van het desbetreffende oxim met een natriumalcoholaat in dimethylformamide. Dergelijke reacties zijn bekend bij deskundigen en worden in het algemeen uitgevoerd bij temperaturen in het traject van -15 tot +50°C, bij voorkeur 0 tot 20°C.

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

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

10 Een andere gebruikelijke synthese van oxims is de nitrosatie van "actieve" methyleengroepen met salpeterigzuur of een alkylnitriet. Zowel alkalische omstandigheden, zoals bijvoorbeeld beschreven in Organic Synthese coll. deel VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), blz. 199 en 480, als zure omstandigheden, zoals bijvoorbeeld beschreven in Organic Synthesis coll. deel V, blz. 32 en 373, coll. deel III, blz. 191 en
 15 513, coll. deel II, blz. 202, 204 en 363, zijn geschikt voor de bereiding van de oxims die worden gebruikt als uitgangsmaterialen voor de verbindingen volgens de uitvinding. Salpeterigzuur wordt gewoonlijk gegenereerd uit natriumnitriet. Het alkylnitriet kan bijvoorbeeld methylnitriet, ethylnitriet, isopropylnitriet, butylnitriet, isoamylnitriet zijn.

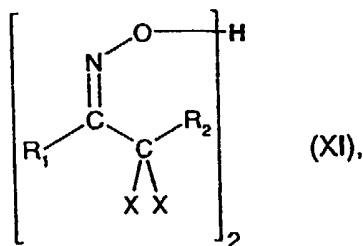
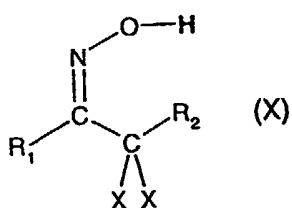
De beschreven syntheses kunnen resulteren in de vorming van isomeervormen
 20 van de verbindingen met de formule I, II en III of de formule Ib, IIb en IIIb. De dubbele binding van de oximinogroep kan in zowel de syn (cis, Z) als de anti (trans, E) vorm of als mengsels van de twee geometrische isomeren bestaan. In de onderhavige uitvinding kunnen zowel de afzonderlijke geometrische isomeren als mengsels van twee geometrische isomeren worden toegepast. De uitvinding heeft dienovereenkomstig ook betrek-
 25 king op mengsels van isomeervormen van de verbindingen met de formules I, II en III of van de verbindingen met de formule Ib, IIb en IIIb.

De verbindingen met de formule I, II en III of de formule Ib, IIb en IIIb van de afzonderlijke geometrische isomeren (Z- en E-vormen) en mengsels van twee geometrische isomeren kunnen worden toegepast, echter is gebleken dat de verbindingen met
 30 de formule I, II en III of de formule Ib, IIb en IIIb met een specifieke conformatie (tentatief aangeduid als Z-vorm) thermisch stabiel zijn dan de verbindingen met een andere conformatie (tentatief aangeduid als de E-vorm). Derhalve hebben de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding die bij voorkeur worden toegepast de for-

mule I, II en III of de formule Ib, IIb en IIIb van het enkele, thermisch stabielere isomeer (tentatief aangeduid als de Z-vorm).

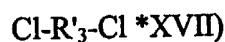
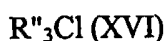
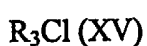
De synthese van de oxims die worden vereist als uitgangsmaterialen kan resulteren in de vorming van een mengsel van isomeervormen. Verrassenderwijs is gevonden dat het mengsel van isomeervormen van de oxims die worden vereist als uitgangsmaterialen wordt omgezet in een enkele isomeervorm (tentatief aangeduid als de Z-vorm) door behandeling met een zuur. Bij toepassing van deze oxims van het enkele isomeer (Z-vorm) als de uitgangsmaterialen worden de verbindingen met de formule I, II en III of de formule Ib, IIb en IIIb van het thermisch stabielere enkelvoudige isomeer verkregen. Het thermisch stabielere isomeer van de verbindingen met de formule I, II en III of de formule Ib, IIb en IIIb kan worden gesynthetiseerd door 1) omzetting van het desbetreffende isomeermengsel van oxims in de oxims met de enkelvoudige isomeervorm door behandeling met een zuur en 2) reactie van de oxims met de enkelvoudige isomeervorm met de gewenste zuurhalogeniden.

Een werkwijze voor de specifieke bereiding van het thermisch stabiele isomeer van de oximesterverbinding met de formule I, II of III volgens conclusie 1 of van de oximesterverbinding met de formule Ib, IIb of IIIb volgens conclusie 10 omvat (1) het behandelen van het isomeermengsel van de desbetreffende vrije oximverbindingen met de formule X of XI, verkregen volgens gebruikelijke werkwijzen,



waarbij R_1 , R_2 en X zijn zoals hierboven gedefinieerd,
met een zuur; en

(2) het laten reageren van de aldus bereide enkelvoudige isomere vrije oximverbinding met de desbetreffende zuurhalogeniden met de formule XV, XVI of XVII



waarbij R_3 en R'_3 zijn zoals hierboven is gedefinieerd en R''_3 is zoals hieronder wordt gedefinieerd.

De omzettingsreacties van het mengsel van oxim-isomeren in het gewenste enkelvoudige isomeer worden gewoonlijk uitgevoerd in een inert oplosmiddel zoals
 5 dichloormethaan, ethylacetaat, toluen, tetrahydrofuran of dimethylformamide bij aanwezigheid van een zuur zoals zoutzuur, zwavelzuur, azijnzuur, trifluorazijnzuur of trifluormethaansulfonzuur. Dergelijke reacties worden gewoonlijk uitgevoerd bij een temperatuur in het traject van -15°C tot $+120^\circ\text{C}$, bij voorkeur 0°C tot 80°C , met meer voorkeur 5°C tot 40°C . De verbindingen worden geïsoleerd volgens werkwijzen die
 10 bekend zijn bij een deskundige, zoals b.v. destillatie, kristallisatie, chromatografische werkwijzen.

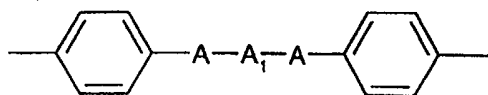
Voorbeelden van gebruikelijke werkwijzen voor het verkrijgen van de oximverbindingen met de formule X of XI als uitgangsmaterialen worden hierboven gegeven.

Interessant zijn verbindingen met de formule Ib, IIb en IIIb, waarbij
 15 R_1 waterstof, ongesubstitueerd C_2 - C_{12} alkyl; C_1 - C_{12} alkyl dat is gesubstitueerd met C_3 - C_{30} cycloalkyl is; of R_1 C_2 - C_{12} alkenyl, C_4 - C_8 cycloalkenyl, C_6 - C_{12} bicycloalkenyl of camforyl is,
 of R_1 fenyl is dat gesubstitueerd is met een of meer van de resten C_{10} - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 halogeenalkyl, chloor, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 en/of -S-fenyl, waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring;
 20 of R_1 2-naftyl, antracyl of fenantryl is, waarbij de resten 2-naftyl, antracyl en fenantryl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 en/of -S-fenyl, waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de naftyl-, antracyl- of fenantrylring of met een van de koolstofatomen van de naftyl-, antracyl- of fenantrylring;
 25 of R_1 een heteroarylrest is die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 en/of -S-fenyl, waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de heteroarylring of met een van de koolstofatomen van de heteroarylring;
 30

- waarbij alle resten R_1 met uitzondering van waterstof bovendien gesubstitueerd kunnen zijn met een groep met een -O-C-binding of een -O-Si-binding die wordt gesplitst door de werking van een zuur;
- R_4 fenyl, C_2 - C_{12} alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl is;
- 5 of R_4 C_2 - C_{12} alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl;
- 10 R_7 C_2 - C_{12} alkyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of C_1 - C_4 alkoxy;
- of R_7 C_2 - C_{12} alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH en/of C_1 - C_4 alkoxy; en alle andere resten zijn zoals hierboven is beschreven.
- 15 Interessant zijn verder verbindingen met de formule Ib, IIb en IIIb, waarbij
- R_3 C_2 - C_{18} alkylsulfonyl, C_1 - C_{10} halogeenalkylsulfonyl, camforylsulfonyl, fenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, C_3 - C_{12} cycloalkylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrysulfonyl is, waarbij de groepen cycloalkyl, naftyl, antracyl en fenantryl van de resten
- 20 C_3 - C_{12} cycloalkylsulfonyl, fenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl en fenantrysulfonyl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met een of meer halogeen, C_1 - C_4 halogeenalkyl, CN, NO_2 , C_1 - C_{16} alkyl, fenyl, C_1 - C_4 alkylthio, OR_4 , $COOR_7$, C_1 - C_4 alkyl-(OC)O-, R_7OSO_2 - en/of $-NR_5R_6$;
- of R_3 fenyl is dat gesubstitueerd is met een of meer halogeen, C_1 - C_4 halogeenalkyl, CN, NO_2 , C_1 - C_{16} alkyl, fenyl, C_1 - C_4 alkylthio, OR_4 , $COOR_7$, R_7OSO_2 - en/of $-NR_5R_6$;
- 25 of R_3 C_2 - C_6 halogeenalkanoyl of halogeenbenzoyl is;
- R_4 fenyl, C_1 - C_{12} alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl is; of
- R_4 C_2 - C_{12} alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-
- 30 methylfenyl)sulfonyl en/of met C_2 - C_6 alkanoyl; en
- alle andere resten zijn zoals hierboven is gedefinieerd.

Van bijzonder belang zijn verbindingen met de formule I, Ib, II, IIb, III of IIIb, waarbij

- R₁ fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer van de resten C₁-C₁₂ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, halogeen, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ en/of SO₂R₇, waarbij eventueel de substituenten OR₄ via de resten R₄ een 6 leden tellende ring vormen; of R₁ naftyl of thienyl is;



R'₁ is;

10

A -O- of -S- is;

A₁ C₁-C₁₂ alkyleen is;

R₂ halogeen of C₁-C₁₀ halogeenalkyl is;

- 15 R₃ C₁-C₁₈ alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, fenyl-C₁-C₃ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl is, waarbij de fenylgroep van de rest fenylsulfonyl ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₁₆ alkyl of OR₄;

R'₃ fenyleendisulfonyl is;

X fluor is;

- 20 R₄ fenyl, C₁-C₁₈ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl is; of

R₄ C₂-C₁₈ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat gesubstitueerd is met fenyl;

R₅ en R₆ C₁-C₁₈ alkyl zijn;

- 25 R₇ fenyl of C₁-C₁₈ alkyl is.

De voorkeur hebben verbindingen met de formule I, Ib, II, IIb, III of IIIb, waarbij

R₁ fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer van de resten C₁-C₁₂ alkyl, halogeen, OR₄ of SR₇;

R₂ fluor of C₁-C₆ fluoralkyl is;

- 30 R₃ C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, camfor-10-ylsulfonyl, naftylsulfonyl, fenylsulfonyl is, waarbij de fenylgroep van deze rest ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₁₆ alkyl of OR₄;

X fluor is;

R₄ C₁-C₄ alkyl is;

R₇ C₁-C₄ alkyl is;

i) als R₁ fenyl, 4-methylfenyl, (methylthio)fenyl is en R₂ en X beide fluor zijn, R₃ dan geen 4-methylfenylsulfonyl is;

5 ii) als R₁ 4-methylfenyl of 4-octylfenyl is en R₂ en X beide fluor zijn, R₃ dan geen 4-methylsulfonyl is;

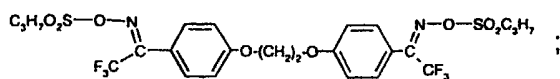
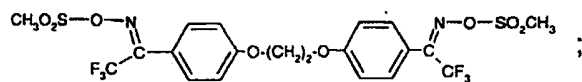
iii) als R₁ fenyl, 4-methylfenyl, 4-methoxyfenyl, 4-chloorfenyl, trifluormethyl of cyclohexyl is en R₂ en X beide fluor zijn, R₃ dan geen fenylsulfonyl is;

vi) als R₁ fenyl is en R₂ pentafluorethyl is en X fluor is, R₃ dan geen fenylsulfonyl is.

- 10 Bijzondere voorkeur hebben 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-methylsulfo-
naat; 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-1-fe-
nylethanonoxim-O-(4-methoxyfenylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-
(1-naftylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(2-naftylsulfonyl); 2,2,2-
trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(2,4,6-trimethylfenylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-(4-me-
15 thylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)-
ethanonoxim-O-(methylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-
camforylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforyl-
sulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfonyl);
2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(2-naftylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-
20 (2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-
trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethyl-
fenyl)ethanonoxim-O-(2-naftylsulfonyl); 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanon-
oxim-O-methylsulfonyl; 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim-O-methyl-
sulfonyl; 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonyl;
25 2,2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-
1-(fenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonyl; 2,2,2-trifluor-1-(fenyl)ethanonoxim-O-(10-
camforylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-1-(fenyl)ethanonoxim-O-(4-methoxyfenyl)sulfonaat;
2,2,2-trifluor-1-(fenyl)ethanonoxim-O-(1-naftyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(fenyl)-
ethanonoxim-O-(2-naftyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(fenyl)ethanonoxim-O-(2,4,6-tri-
30 methylfenyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforyl)-
sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonyl; 2,2,2-tri-
fluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(2,4-
dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)-

- ethanonoxim-O-(2-naftylsulfonaat); 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(2-naftyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-thiomethylfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(4-methylfenyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(4-methoxyfenyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(4-dodecylfenyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-octylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-thiomethylfenyl)ethanonoxim-O-(4-methoxyfenyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-thiomethylfenyl)ethanonoxim-O-(4-dodecylfenyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-thiomethylfenyl)ethanonoxim-O-octylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-thiomethylfenyl)ethanonoxim-O-(2-naftyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-fenylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-(4-chloorfenyl)ethanonoxim-O-fenylsulfonaat; 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-(fenyl)butanonoxim-O-(10-camforyl)sulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-naftylethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-2-naftylethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-benzylfenyl]ethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-(fenyl-1,4-dioxabut-1-yl)fenyl]ethanonoxim-O-methylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-naftylethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-2-naftylethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-benzylfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-methylsulfonylfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 1,3-bis-[1-(4-fenoxyfenyl)-2,2,2-trifluorethanonoxim-O-sulfonyl]fenyl;

25



- 2,2,2-trifluor-1-[4-methylsulfonyloxyfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-methylcarbonyloxyfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[6H,7H-5,8-dioxonaft-2-yl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-methoxycarbonylmethoxyfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[4-(methoxycarbonyl)-(4-amino-1-oxapent-1-yl)fenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[3,5-dimethyl-4-ethoxyfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-

1-[4-benzyloxyfenyl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat; 2,2,2-trifluor-1-[2-thiofenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonaat; en 2,2,2-trifluor-1-[1-dioxathiofen-2-yl]ethanonoxim-O-propylsulfonaat.

5 Natuurlijk kunnen de methylsulfonyl-, methoxy-, ethoxy- of methylcarbonyl-
groepen ook worden vervangen door andere alkylsulfonyl-, alkoxy- of alkylcarbonyl-
groepen met een langere keten. Ook kunnen de methyl- of propylgroepen van de oxim-
O-alkylsulfonaatgroepen gemakkelijk worden vervangen door andere alkylgroepen.

10 De verbindingen met de formules I, II of III kunnen worden toegepast als voor
licht gevoelige zuur-donoren in een fotoresist. Resistsystemen kunnen worden bereid
door beeldgewijze bestraling van systemen die verbindingen met de formules I, II of III
omvatten, gevolgd door een ontwikkelstap.

15 Een chemisch versterkte fotoresist is een resistsamenstelling waarbij de voor
straling gevoelige component een katalytische hoeveelheid zuur verschaft welke ver-
volgens een chemische reactie katalyseert van ten minste een voor zuur gevoelige com-
ponent van de resist. Het gevolg is de inductie van een oplosbaarheidsverschil tussen de
20 bestraalde en niet bestraalde gebieden van de resist. Vanwege de katalytische aard van
dit proces kan een zuurmolecule reacties op meerdere plaatsen initiëren als deze door
de reactieve polymaatrix diffundeert, van een reactieplaats naar de volgende, zo-
lang deze niet wordt ingevangen of vernietigd door een secundaire reactie. Derhalve is
25 een lage zuurconcentratie voldoende voor het induceren van een groot verschil in de
oplosbaarheid tussen belichte en niet belichte gebieden in de resist. Er is dus slechts een
lage concentratie van de latente zuurverbinding noodzakelijk. Als resultaat kunnen re-
sists met een grote mate van contrast en een grote transparantie bij de belichtings-
golflengte bij optische beeldvorming worden geformuleerd, waardoor vervolgens stijle,
30 verticale beeldprofielen bij een grote gevoeligheid voor licht worden geproduceerd. Als
gevolg van dit katalytische proces is echter vereist dat de latente zuur-katalysatoren
chemisch en thermisch zeer stabiel zijn (zolang ze niet zijn bestraald) opdat ze geen
zuur genereren tijdens het bewaren van de resist of tijdens de verwerking, hetgeen - in
de meeste gevallen - een bakstap na de belichting vereist om de katalytische reactie die
30 leidt tot het oplosbaarheidsverschil te starten of te voltooien. Ook is een goede oplos-
baarheid van de latente katalysatoren in de vloeibare resistformulering en de vaste re-
sistfilm vereist zodat deeltjesvorming wordt vermeden, hetgeen de toepassing van deze
resists bij microelektronische productieprocessen zou beïnvloeden.

In tegenstelling daarmee moeten positieve resistmaterialen die niet zijn gebaseerd op het chemische versterkingsmechanisme een hoge concentratie van het latente zuur bevatten, omdat het alleen de zuurconcentratie is die wordt gegenereerd uit het latente zuur tijdens de belichting die bijdraagt aan de grotere oplosbaarheid van de belichte gebieden in een alkalische ontwikkelaar. Omdat een lage zuurconcentratie slechts weinig effect heeft op de verandering van de oplosnelheid van een dergelijke resist en de reactie gewoonlijk verloopt zonder bakken na het belichten zijn hier de eisen met betrekking tot de chemische en thermische stabiliteit van het latente zuur minder streng dan voor chemisch versterkte positieve resists. Deze resist vereisen ook een veel hogere belichtingsdosis voor het genereren van voldoende zuur voor het bereiken van een voldoende oplosbaarheid in de alkalische ontwikkelaar in de belichte gebieden en heeft tevens te leiden van de betrekkelijk lage optische transparantie (vanwege de hoge concentratie van het latente zuur welke noodzakelijk is) en dus tevens een lagere resolutie en gehelde beelden. Resistsamenstellingen op basis van niet chemisch versterkte technologie zijn derhalve inferieur qua gevoeligheid voor licht, resolutie en beeldkwaliteit, vergeleken met chemisch versterkte resists.

Uit het bovenstaande wordt duidelijk dat chemische en thermische stabiliteit van een latente katalysator van vitaal belang is voor een chemisch versterkte resist en dat latente zuren die werkzaam kunnen zijn in een niet-chemisch versterkte resist niet noodzakelijkerwijs toepasbaar zijn bij chemisch versterkte resists vanwege de verschillende eisen van diffusie van zuur, eisen van zuursterkte en eisen van thermische en chemische stabiliteit.

De voorkeur wordt gegeven aan fotoresistsamenstellingen waarbij in de verbindingen met de formule I, II en III

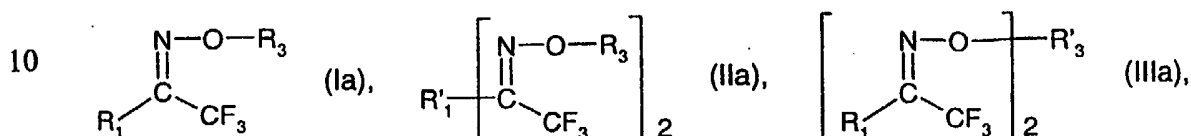
R_1 fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1-C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , SR_7 , -S-fenyl, halogeen en/of met NR_5R_6 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 en/of R_6 , met verdere substituenten van de fenylring of met een van de koolstofatomen van de fenylring.

Andere interessante fotoresistsamenstellingen zijn die waarbij in de verbindingen met de formule I, II en III

R_3 C_1-C_{18} alkylsulfonyl, fenyl- C_1-C_3 alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, C_1-C_{10} halogeen-alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrylsulfonyl is, waarbij de groepen fenyl, naftyl, antracyl en fenantryl van de resten fenyl- C_1-C_3 alkyl-

sulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl en fenantrysulfonyl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met een of meer halogeen, C₁-C₄ halogeenalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆ alkyl, fenyl, C₁-C₄ alkylthio, OR₄, COOR₇, C₁-C₄ alkyl-OCO-, R₇OSO₂- en/of -NR₅R₆.

- 5 Chemisch versterkte fotoresistsamenstellingen volgens de onderhavige uitvinding die de voorkeur hebben zijn die welke verbindingen omvatten met de formule I, II en III, waarbij X en R₂ beide fluor zijn. Dergelijke verbindingen worden aangeduid als verbindingen met de formule Ia, IIa en IIIa



waarbij R₁, R'₁, R₃ en R'₃ zijn zoals hierboven is gedefinieerd.

- 15 Bijzondere voorkeur hebben chemisch versterkte fotoresistsamenstellingen die ten minste een verbinding met de formule Ia omvatten, waarbij
- R₁ ongesubstitueerd fenyl is of fenyl is dat een keer of vaker is gesubstitueerd met C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ alkylthio of halogeen;
- R₃ C₁-C₁₆ alkylsulfonyl, C₃-C₃₀ cycloalkylsulfonyl, fenyl-C₁-C₃ alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, naftylsulfonyl of fenylsulfonyl is; waarbij deze resten ongesubstitueerd
- 20 zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ halogeenalkyl, C₁-C₄ alkylthio, NO₂ of halogeen.

- In andere voorkeursuitvoeringsvormen volgens de uitvinding zijn de resten R₁, met uitzondering van waterstof, gesubstitueerd met een groep met een -O-C-binding of
- 25 een -O-Si-binding die wordt gesplitst door de werking van een zuur.

- Het verschil in resist-oplosbaarheid tussen bestraalde en niet-bestraalde gebieden dat optreedt als gevolg van de door zuur gekatalyseerde reactie van het resistmateriaal tijdens of na de bestraling van de resist kan, afhankelijk van het feit welke verdere bestanddelen aanwezig zijn in de resist, van twee typen zijn. Als de samenstellingen volgens de uitvinding componenten omvatten die de oplosbaarheid van de samenstelling in
- 30 de ontwikkelaar vergroten na bestraling is de resist positief. De uitvinding heeft dienovereenkomstig betrekking op een chemisch versterkte positieve fotoresist.

Als anderzijds de componenten van de formulering de oplosbaarheid van de samenstelling na bestraling verminderen is de resist negatief. De uitvinding heeft dienovereenkomstig tevens betrekking op een chemisch versterkte negatieve fotoresist.

Een monomere of polymere verbinding die - in de onbelichte gebieden - de oplos-
 5 lossnelheid vermindert van een additioneel aanwezige, in alkali oplosbare bindmiddel-
 hars in de resistformulering en die in hoofdzaak niet in alkali oplosbaar is in de onbe-
 lichte gebieden zodat de resistfilm achterblijft in het onbelichte gebied na ontwikkeling
 in een alkalisch oplossing, maar die wordt gesplitst bij aanwezigheid van een zuur, of
 die kan worden herrangschikt, op een zodanig wijze dat het reactieproduct daarvan op-
 10 losbaar wordt in de alkalische ontwikkelaar, wordt hierna aangeduid als oplos-inhibitor.

De uitvinding omvat, als een speciale uitvoeringsvorm, een chemisch versterkte positieve, in alkali ontwikkelbare fotoresistsamenstelling, omvattende

- (a1) ten minste een polymeer met zuur-labele groepen die ontleden bij aanwezigheid van een zuur en de oplosbaarheid van de resistfilm in een waterig-alkalische ontwik-
 15 kelaar-oplossing in het belichte gebied vergroten en
- (b) ten minste een verbinding met de formule I, II of III.

Een verdere uitvoeringsvorm van de uitvinding is een chemisch versterkte posi-
 tieve, in alkali ontwikkelbare fotoresistsamenstelling, omvattende

- (a2) ten minste een monomere of, oligomere oplos-inhibitor met ten minste een zuur-
 20 labiele groep die ontleeft bij aanwezigheid van een zuur en de oplosbaarheid in een
 waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing vergroot en ten minste een in alkali oplos-
 baar polymeer en
- (b) ten minste een verbinding met de formule I, II of III.

Een andere specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding heeft betrekking op een
 25 chemisch versterkte positieve, in alkali ontwikkelbare fotoresistsamenstelling, omvat-
 tende

- (a1) ten minste een polymeer met zuur-labele groepen die ontleden bij aanwezigheid van een zuur en de oplosbaarheid in een alkalische ontwikkelaar in het belichte gebied vergroten;
- 30 (a2) een monomere of oligomere oplos-inhibitor met ten minste een zuur-labele groep die ontleeft bij aanwezigheid van een zuur en de oplosbaarheid in alkali in het belichte gebied vergroot;

(a3) een in alkali oplosbare monomere, oligomere of polymere verbinding in een concentratie die de resistfilm in het onbelichte gebied nog steeds in hoofdzaak onoplosbaar houdt in de alkalische ontwikkelaar en

(b) ten minste een verbinding met de formule I, II of III.

5 De uitvinding heeft derhalve betrekking op een chemisch versterkte fotoresist-samenstelling, omvattende

(a1) ten minste een polymeer met een zuur-labiele groep die ontleeft bij aanwezigheid van een zuur voor het vergroten van de oplosbaarheid in een waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing en/of

10 (a2) ten minste een monomere of oligomere oplos-inhibitor met een zuur-labiele groep die ontleeft bij aanwezigheid van een zuur voor het vergroten van de oplosbaarheid in een waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing en/of

(a3) ten minste een in alkali oplosbare monomere, oligomere of polymere verbinding; en

15 (b) als voor licht gevoelige zuur-donor ten minste een verbinding met de formule I, II of III.

De samenstellingen kunnen verder naast de component (b) andere voor licht gevoelige zuur-donoren en/of (c) andere toevoegsels bevatten.

Dergelijke chemisch versterkte positieve resistsystemen worden bijvoorbeeld
20 beschreven in E. Reichmanis, F.M. Houlihan, O. Nalamasu, T.X. Neenan, Chem. mater. 1991, 3, 394; of in C.G. Wilson, "Introduction to Microlithography", tweede druk; L.S. Thompson, C.G. Wilson, M.J. Bowden, Eds. Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, blz. 139.

Geschikte voorbeelden van zuur-labiele groepen die ontleden bij aanwezigheid
25 van een zuur onder de productie van aromatische hydroxylgroepen, carboxylgroepen, ketogroepen en aldehydgroepen en de oplosbaarheid in een waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing vergroten zijn bijvoorbeeld alkoxyalkylethergroepen, tetrahydrofuranylethergroepen, tetrahydropyranylethergroepen, tert-alkylestergroepen, tritylethergroepen, silylethergroepen, alkylcarbonaatgroepen zoals bijvoorbeeld tert-butyloxy-carbonyloxy-, tritylestergroepen, silylestergroepen, alkoxymethylestergroepen, cumyl-
30 estergroepen, acetalgroepen, ketalgroepen, tetrahydropyranylestergroepen, tetrafuranylestergroepen, tertiaire alkylethergroepen, tertiaire alkylestergroepen en dergelijke.

Het polymeer met functionele groepen die kunnen ontleden door de werking van een zuur teneinde de oplosbaarheid van de resistfilm die dit polymeer omvat in een alkalische ontwikkelaar-oplossing te vergroten, die kan zijn opgenomen in de positieve resist volgens de onderhavige uitvinding, kan de zuur-labiele groepen in het skelet en/of
 5 zijketens daarvan, bij voorkeur in zijketens daarvan, bevatten.

Het polymeer met zuur-labiele groepen dat geschikt is voor toepassing in de onderhavige uitvinding kan worden verkregen met een polymeer-analoge reactie waarbij de in alkali oplosbare groepen gedeeltelijk of volledig worden omgezet in de respectie-
 10 veltelijke zuur-labiele groepen of direct door (co)-polymerisatie van monomeren waaraan reeds zuur-labiele groepen zijn gebonden, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in EP 254853, EP 878738, EP 877293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 en JP-A-4-251259.

De polymeren die zuur-labiele groepen bevatten die uitsteken van het polymeer-skelet zijn in de onderhavige uitvinding bij voorkeur polymeren die bijvoorbeeld silyl-
 15 ether-, acetaal-, ketal- en alkoxyalkylestergroepen bevatten ("blokkerende groepen met een lage activeringsenergie" genoemd) die volledig worden gesplitst bij betrekkelijk lage baktemperaturen na het belichten (gewoonlijk tussen kamertemperatuur en 110°C) en polymeren die bijvoorbeeld tert-butylestergroepen of tert-butyloxycarbonyl-
 (TBOC)-groepen of andere estergroepen bevatten die een secundair of tertiair koolstof-
 20 atoom bevatten naast het zuurstofatoom van de esterbinding ("blokkerende groepen met een lage activeringsenergie" genoemd) die hogere baktemperaturen vereisen (gewoonlijk >110°C) teneinde de deblokkeerreactie bij aanwezigheid van zuur te voltooien. Er kunnen ook hybridesystemen worden toegepast, waarbij zowel blokkerende groepen met een hoge activeringsenergie alsook blokkerende groepen met een lage activerings-
 25 energie aanwezig zijn in een polymeer. Daarnaast kunnen polymeermengsels van polymeren, waarbij bij ieder een andere chemie van de blokkerende groep wordt toegepast, worden toegepast in de voor licht gevoelige positieve resistsamenstellingen volgens de uitvinding.

Polymeren met zuur-labiele groepen die de voorkeur hebben zijn polymeren en copolymeren die de volgende verschillende monomeertypen omvatten:
 30 1) monomeren die zuur-labiele groepen bevatten die ontleden bij aanwezigheid van een zuur voor het vergroten van de oplosbaarheid in een waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing en

2) monomeren die vrij zijn van zuur-labiele groepen en vrij van groepen die bijdragen aan de oplosbaarheid in alkali en/of

3) monomeren die bijdragen aan de oplosbaarheid in water-alkali van het polymeer.

Voorbeelden van monomeren van type 1) zijn:

- 5 niet cyclische of cyclische secundaire en tertiaire alkyl(meth)acrylaten zoals butylacrylaat, waaronder tert-butylacrylaat, butylmethacrylaat, waaronder tert-butylmethacrylaat, 3-oxocyclohexyl(meth)acrylaat, tetrahydropyranyl(meth)acrylaat, 2-methyladamantyl(meth)acrylaat, cyclohexyl(meth)acrylaat, norbornyl(meth)acrylaat, (2-tetrahydropyranyl)oxynorbornylalcoholacrylaten, (2-tetrahydropyranyl)oxymethyltricyclo-
- 10 dodecaanmethanolmethacrylaten, trimethylsilylmethyl(meth)acrylaat, (2-tetrahydropyranyl)oxynorbornylalcoholacrylaten, (2-tetrahydropyranyl)oxymethyltricyclo-
- dodecaanmethanolmethacrylaten, trimethylsilylmethyl(meth)acrylaat, o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy)styreen, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxy)styreen, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxystyreen, o-/m-/p-adamantyloxystyreen, o-/m-/p-cyclohexyloxystyreen,
- 15 o-/m-/p-norbornyloxystyreen, niet cyclische of cyclische alkoxycarbonylstyrenen zoals o-/m-/p-butoxycarbonylstyreen, waaronder p-tert-butoxycarbonylstyreen, o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxycarbonyl)styreen, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxycarbonyl)styreen, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxycarbonylstyreen, o-/m-/p-adamantyloxycarbonylstyreen, o-/m-/p-cyclohexyloxycarbonylstyreen, o-/m-/p-norbornyloxycarbonylstyreen, niet
- 20 cyclische of cyclische alkoxycarbonyloxystyrenen zoals o-/m-/p-butoxycarbonyloxy-styreen, waaronder p-tert-butoxycarbonyloxystyreen, o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy-carbonyloxy)styreen, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxycarbonyloxy)styreen, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxycarbonyloxystyreen, o-/m-/p-adamantyloxycarbonyloxystyreen, o-/m-/p-cyclohexyloxycarbonyloxystyreen, o-/m-/p-norbornyloxycarbonyloxystyreen,
- 25 niet cyclische of cyclische alkoxycarbonylstyrenen zoals o-/m-/p-butoxycarbonyl-methoxystyreen, p-tert-butoxycarbonylmethoxystyreen, o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy-carbonylmethoxy)styreen, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxycarbonylmethoxy)styreen, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxycarbonylmethoxystyreen, o-/m-/p-adamantyloxy-carbonylmethoxystyreen, o-/m-/p-cyclohexyloxycarbonylmethoxystyreen, o-/m-/p-
- 30 norbornyloxycarbonylmethoxystyreen, trimethylsiloxystyreen, dimethyl(butyl)siloxystyreen, onverzadigde alkylacetaten zoals isopropenylacetaat en de derivaten daarvan.

Monomeren van type 1) die zuur-labiele groepen met een lage activeringsenergie bevatten omvatten bijvoorbeeld p- of m-(1-methoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-

(1-methoxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-methoxy-1-methylpropoxy)-styreen, p- of m-(1-methoxy-1-methylpropoxy)methylstyreen, p- of m-(1-methoxyethoxy)styreen, p- of m-(1-methoxyethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-ethoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-ethoxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-ethoxy-1-methylpropoxy)styreen, p- of m-(1-ethoxy-1-methylpropoxy)methylstyreen, p- of m-(1-ethoxyethoxy)styreen, p- of m-(1-ethoxyethoxy)methylstyreen, p-(1-ethoxyfenylethoxy)styreen, p- of m-(1-n-propoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-n-propoxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-n-propoxyethoxy)styreen, p- of m-(1-n-propoxyethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-isopropoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-isopropoxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-isopropoxyethoxy)styreen, p- of m-(1-isopropoxyethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-isopropoxy-1-methylpropoxy)styreen, p- of m-(1-isopropoxy-1-methylpropoxy)methylstyreen, p- of m-(1-isopropoxypropoxy)styreen, p- of m-(1-isopropoxypropoxy)methylstyreen, p- of m-(1-n-butoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-n-butoxyethoxy)styreen, p- of m-(1-isobutoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-tert-butoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-n-pentoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-isoamyloxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-n-hexyloxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-cyclohexyloxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-trimethylsilyloxy)styreen, p- of m-(1-trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-benzyloxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-benzyloxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-methoxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-methoxy-1-methylethoxy)methylstyreen, p- of m-(1-trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)styreen, p- of m-(1-trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)methylstyreen. Andere voorbeelden van polymeren met zuur-labiele alkoxyalkylester-
 25 met blokkerende acetaalgroepen worden gegeven in US 5225316 en EP 829766. Voorbeelden van polymeren met blokkerende acetaalgroepen worden gegeven in US 5670299, EP 780732, US 5627006, US 5558976, US 5558971, US 5468589, EP 704762, EP 762206, EP 342498, EP 553737 en beschreven in ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics technology, blz. 35-55 (1995) en J. Photopolymer Sci. Technol. deel 10, nr. 4 (1997), blz. 571-578. Het polymeer dat wordt gebruikt in de onderhavige uitvinding is niet hiertoe beperkt.

30 Met betrekking tot polymeren met acetaalgroepen als zuur-labiele groepen is het ook mogelijk zuur-labiele verknopingen op te nemen, zoals bijvoorbeeld is beschreven in H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz en A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), blz. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muen-

zel, P. Falcigno, H. Holzwarth en J. Schneider, J. Photopolymer Science and technology, deel 9, (1996), 573-586. Dit verknoopte systeem heeft de voorkeur vanuit het oogpunt van hittebestendigheid van de resistpatronen.

Monomeren met zuur-labiele groepen met een hoge activeringsenergie zijn bijvoorbeeld p-tert-butoxycarbonyloxystyreen, tert-butylacrylaat, tert-butylmethacrylaat, 2-methyl-2-adamantylmethacrylaat, isobornylmethacrylaat.

Voorbeelden van comonomeren volgens type 2) zijn:

aromatische vinylmonomeren, zoals styreen, α -methylstyreen, acetoxystyreen, α -methylnaftylen, acenaftylen, alicyclische vinylverbindingen zoals vinylnorbornaan, vinyladamantaan, vinylcyclohexaan, alkyl(meth)acrylaten zoals methylmethacrylaat, acrylonitril, vinylcyclohexaan, vinylcyclohexanol, alsook maleïnezuuranhydride.

Voorbeelden van comonomeren volgens type 3) zijn:

aromatische vinylverbindingen zoals hydroxystyreen, acrylzuurverbindingen zoals methacrylzuur, ethylcarbonyloxystyreen en derivaten daarvan. Deze polymeren worden bijvoorbeeld beschreven in US 5827634, US 5625020, US 5492793, US 5372912, EP 660187, US 5679495, EP 813113 en EP 831369. Verdere voorbeelden zijn crotonzuur, isocrotonzuur, 3-buteenzuur, acrylzuur, 4-penteenzuur, propiolzuur, 2-butylnzuur, maleïnezuur, fumaarzuur en acetyleencarbonzuur. Het polymeer dat wordt gebruikt in de onderhavige uitvinding is niet hiertoe beperkt.

Het gehalte van de zuur-labiele monomeren in het polymeer kan over een groot traject variëren en hangt af van de hoeveelheid van de andere comonomeren en de oplosbaarheid in alkali van het polymeer waarbij de bescherming is verwijderd. Gewoonlijk ligt het gehalte van de monomeren met zuur-labiele groepen in het polymeer tussen 5 en 60 mol%. Als het gehalte te laag is zijn te lage ontwikkelsnelheden en resten van de resist in de belichte gebieden het gevolg. Als het gehalte van de zuur-labiele monomeren te hoog is worden de resistpatronen slecht gedefinieerd (geërodeerd) na de ontwikkeling en kunnen nauwe kenmerken niet meer worden herleid en/of verliest de resist zijn hechting aan het substraat tijdens het ontwikkelen. Bij voorkeur hebben de copolymeren met zuur-labiele groepen een M_w van ongeveer 3000 tot ongeveer 200.000, met meer voorkeur ongeveer 5000 tot ongeveer 50.000, met een molecuulgewichtsverdeling van ongeveer 3 of minder, met meer voorkeur een molecuulgewichtsverdeling van ongeveer 2 of minder. Niet fenolische polymeren, b.v. een copolymeer van een alkylacrylaat zoals tert-butylacrylaat of tert-butylmethacrylaat en een alicyclische vi-

nylverbinding, zoals een vinylnorbonanyl- of vinylcyclohexanolverbinding, kunnen ook worden bereid volgens een dergelijke polymerisatie met vrije radicalen of andere bekende werkwijzen en hebben geschikt een M_w van ongeveer 8000 tot ongeveer 50.000 en een molecuulgewichtsverdeling van ongeveer 3 of minder.

5 Andere comonomeren kunnen geschikt worden toegevoegd in een geschikte hoeveelheid teneinde het glasovergangspunt van het polymeer en dergelijke te regelen.

In de onderhavige uitvinding kan een mengsel van twee of meer polymeren met zuur-labiele groepen worden toegepast. Bijvoorbeeld kan gebruik worden gemaakt van een mengsel van een polymeer met zuur-labiele groepen, die zeer gemakkelijk worden
10 gesplitst, zoals acetalgroepen of tetrahydropyranyl-oxygroepen, en een polymeer met door zuur splitsbare groepen, die minder gemakkelijk worden gesplitst, zoals bijvoorbeeld tertiaire alkylestergroepen. Ook kunnen door zuur splitsbare groepen met een verschillende grootte worden gecombineerd door het mengen van twee of meer polymeren met verschillende door zuur splitsbare groepen, zoals een tert-butylestergroep en
15 een 2-methyladamantylgroep of een 1-ethoxyethoxygroep en een tetrahydropyranyl-oxygroep. Er kan ook een mengsel van een niet verknoopte hars en een verknoopte hars worden gebruikt. De hoeveelheid van deze polymeren in de onderhavige uitvinding bedraagt bij voorkeur 30 tot 99 gew.%, met meer voorkeur 50 tot 98 gew.%, gebaseerd op de totale hoeveelheid van alle vaste componenten. Een in alkali oplosbare hars of
20 monomere of oligomere verbinding met geen zuur-labiele groepen kan verder worden opgenomen in de samenstelling teneinde de oplosbaarheid in alkali te regelen.

Voorbeelden van polymeermengsels met polymeren met verschillende zuur-labiele groepen worden gegeven in EP 780732, EP 679951 en US 5817444.

Bij voorkeur worden monomere en oligomere oplos-inhibitoren (α_2) toegepast in
25 de onderhavige uitvinding.

De monomere of oligomere oplos-inhibitor met de zuur-labiele groep voor toepassing in de onderhavige uitvinding is een verbinding die ten minste een zuur-labiele groep in de molecuulstructuur heeft, die ontleeft bij aanwezigheid van zuur teneinde de oplosbaarheid en een waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing te vergroten. Voor-
30 beelden zijn alkoxymethylethergroepen, tetrahydrofuranylethergroepen, tetrahydropyranylethergroepen, alkoxyethylethergroepen, tritylethergroepen, silylethergroepen, alkyl-carbonaatgroepen, tritylestergroepen, silylestergroepen, alkoxymethylestergroepen, vinylcarbamaatgroepen, tertiaire alkylcarbamaatgroepen, tritylaminogroepen, cumyl-

estergroepen, acetalgroepen, ketalgroepen, tetrahydropyranylestergroepen, tetrahydrofuranylestergroepen, tertiaire alkylethergroepen, tertiaire alkylestergroepen en dergelijke. Het molecuulgewicht van de onder invloed van zuur ontleedende, het oplossen verhinderende verbinding voor toepassing in de onderhavige uitvinding is 3000 of lager, bij voorkeur 100 tot 3000, met meer voorkeur 200 tot 2500.

Voorbeelden van monomere en oligomere oplos-inhibitoren met zuur-labiele groepen worden beschreven als formules (I) tot en met (XVI) in EP 0831369. Andere geschikte oplos-inhibitoren met zuur-labiele groepen worden getoond in US 5356752, US 5037721, US 5015554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-123567, JP-A-1-289946, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-12357 en de Japanse octrooiaanvragen 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885 en 4-152195.

De samenstelling kan ook polymere oplos-inhibitoren bevatten, zoals bijvoorbeeld polyacetalen die bijvoorbeeld zijn beschreven in US 5354643 of poly-N,O-acetalen, zoals bijvoorbeeld degene die zijn beschreven in US 5498506, ofwel in combinatie met een in alkali oplosbaar polymeer, ofwel in combinatie met een polymeer dat zuur-labiele groepen bevat die de oplosbaarheid van de resistfilm in de ontwikkelaar na belichting vergroten, ofwel met een combinatie van beide typen polymeren.

In het geval dat de oplos-inhibitor met zuur-labiele groepen wordt toegepast in de onderhavige uitvinding in combinatie met de oxim-derivaten met de formule I, II of III, het in alkali oplosbare polymeer en/of het polymeer met zuur-labiele groepen, bedraagt de hoeveelheid van de oplos-inhibitor 3 tot 55 gew.%, bij voorkeur 5 tot 45 gew.%, met de meeste voorkeur 10 tot 35 gew.%, gebaseerd op de totale hoeveelheid van alle vaste componenten van de voorlicht gevoelige samenstelling.

Bij voorkeur wordt een polymeer dat oplosbaar is in een waterig-alkalische oplossing (a3) toegepast in de onderhavige uitvinding. Voorbeelden van deze polymeren omvatten novolakharsen, gehydrogeneerde novolakharsen, aceton-pyrogallolharsen,

- poly(o-hydroxystyreen), poly(m-hydroxystyreen), poly(p-hydroxystyreen), gehydroge-
neerd(e) poly(hydroxystyre(e)n)(en), met halogeen of alkyl gesubstitueerd(e) poly-
(hydroxystyre(e)n)(en), hydroxystyreen/N-gesubstitueerde maleïmide-copolymeren,
o/p- en m/p-hydroxystyreen-copolymeren, gedeeltelijk o-gealkyleerd(e) poly(hydroxy-
5 styre(e)n)(en) [b.v. o-gemethyleerd(e), o-(1-methoxy)-geëthyleerd(e), o-(1-ethoxy)-
geëthyleerd(e), o-2-getetrahydropyranyleerd(e) en o-(tert-butoxycarbonyl)-ge-
methyleerd(e) poly(hydroxystyre(e)n)(en) met een substitutiegraad van 5 tot 30 mol%
van de hydroxylgroepen], o-geacyleerd(e) poly(hydroxystyre(e)n)(en) [b.v. o-ge-
acyleerd(e) en o-(tert-butoxy)-gecarbonyleerd(e) poly(hydroxystyre(e)n)(en) met een
10 substitutiegraad van 5 tot 30 mol% van de hydroxylgroepen], styreen/maleïnezuur-
anhydride-copolymeren, styreen/hydroxystyreen-copolymeren, α -methylstyreen/
hydroxystyreen-copolymeren, gecarboxyleerde methacrylzuurharsen en derivaten
daarvan. Ook geschikt zijn poly(meth)acrylzuur [b.v. poly(acrylzuur)], (meth)acryl-
zuur/(meth)acrylaat-copolymeren [b.v. acrylzuur/methacrylaat-copolymeren, meth-
15 acrylzuur/methylmethacrylaat-copolymeren of methacrylzuur/methylmethacrylaat/tert-
butylmethacrylaat-copolymeren], (meth)acrylzuur/alkeen-copolymeren [b.v. acryl-
zuur/etheen-copolymeren], (meth)acrylzuur/(meth)acrylamide-copolymeren [b.v.
acrylzuur/acrylamide-copolymeren], (meth)acrylzuur/vinylchloride-copolymeren [b.v.
acrylzuur/vinylchloride-copolymeren], (meth)acrylzuur/vinylacetaat-copolymeren [b.v.
20 acrylzuur/vinylacetaat-copolymeren], maleïnezuur/vinylether-copolymeren [b.v.
maleïnezuur/methylvinylether-copolymeren], maleïnezuur-mono-ester/methylvinyl-
ester-copolymeren [b.v. maleïnezuur-monomethylester/methylvinylether-copoly-
meren], maleïnezuur/(meth)acrylzuur-copolymeren [b.v. maleïnezuur/acrylzuur-co-
polymeren of maleïnezuur/methacrylzuur-copolymeren], maleïnezuur/(meth)acrylaat-
25 copolymeren [b.v. maleïnezuur/methylacrylaat-copolymeren], maleïnezuur/vinyl-
chloride-copolymeren, maleïnezuur/vinylacetaat-copolymeren en maleïnezuur/alkeen-
copolymeren [b.v. maleïnezuur/etheen-copolymeren en maleïnezuur/1-chloropreen-
copolymeren]. Het in alkali oplosbare polymeer voor toepassing in de onderhavige
uitvinding dient echter niet te worden opgevat als beperkt tot deze voorbeelden.
- 30 In alkali oplosbare polymeren (a3) die bijzondere voorkeur hebben zijn novolak-
harsen, poly(o-hydroxystyreen), poly(m-hydroxystyreen), poly(p-hydroxystyreen), co-
polymeren van de respectievelijke hydroxystyreen-monomeren, bijvoorbeeld met p-
vinylcyclohexanol, met alkyl gesubstitueerd(e) poly(hydroxystyre(e)n)(en), gedeeltelij-

ke o- of m-gealkyleerd(e) en o- of m-geacyleerd(e) poly(hydroxystyre(e)n)(en), styreen/hydroxystyreen-copolymeer en α -methylstyreen/hydroxystyreen-copolymeren. De novolakharsen worden verkregen door additie-condenseren van een of meer gegeven monomeren als hoofdbestanddeel met een of meer aldehyden bij aanwezigheid
 5 van een zuur-katalysator.

Voorbeelden van monomeren die bruikbaar zijn bij de bereiding van in alkali oplosbare harsen omvatten gehydroxyleerde aromatische verbindingen zoals fenol, kresolen, d.w.z. m-kresol, p-kresol en o-kresol, xynolen, b.v. 2,5-xynol, 3,5-xynol, 3,4-xynol en 2,3-xynol, alkoxyfenolen, b.v. p-methoxyfenol, m-methoxyfenol, 3,5-
 10 dimethoxyfenol, 2-methoxy-4-methylfenol, m-ethoxyfenol, p-ethoxyfenol, m-propoxyfenol, p-propoxyfenol, m-butoxyfenol en p-butoxyfenol, dialkylfenolen, b.v. 2-methyl-4-isopropylfenol, en andere gehydroxyleerde aromatische verbindingen waaronder m-chloorfenol, p-chloorfenol, o-chloorfenol, dihydroxybifeny, bisfenol-A, fenylfenol, resorcinol en naftol. Deze verbindingen kunnen alleen of als een mengsel van twee of
 15 meer daarvan worden toegepast. De belangrijkste monomeren voor novolakharsen moeten niet worden opgevat als beperkt tot de bovenstaande voorbeelden.

Voorbeelden van de aldehyden voor polycondensatie met fenolische verbindingen voor het verkrijgen van novolakken omvatten formaldehyd, p-formaldehyd, aceetaldehyd, propionaldehyd, benzaldehyd, fenylaceetaldehyd, α -fenylpropionaldehyd, β -fenylpropionaldehyd, o-hydroxybenzaldehyd, m-hydroxybenzaldehyd, p-hydroxybenzaldehyd, o-chloorbenzaldehyd, m-chloorbenzaldehyd, p-chloorbenzaldehyd, o-nitrobenzaldehyd, m-nitrobenzaldehyd, o-methylbenzaldehyd, m-methylbenzaldehyd, p-methylbenzaldehyd, p-ethylbenzaldehyd, p-n-butylbenzaldehyd, furfural, chlooraceetaldehyd en acetalen die hieruit zijn verkregen, zoals chlooraceetaldehyd-
 20 diethylacetal. Hiervan heeft formaldehyd de voorkeur.

Deze aldehyden kunnen alleen of in combinatie van twee of meer daarvan worden toegepast. Voorbeelden van de zuur-katalysator omvatten zoutzuur, zwavelzuur, mierenzuur, azijnzuur en oxaalzuur.

Het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht van de aldus verkregen novolakhars
 30 bedraagt geschikt 1000 tot 30.000. Als het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht daarvan lager is dan 1000, is de afname van de film bij onbelichte gedeelten tijdens de ontwikkeling waarschijnlijk groot. Als het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht daarvan

50.000 overschrijdt kan de ontwikkelsnelheid te laag zijn. Het traject van molecuulgewichten van de novolakhars dat bijzondere voorkeur heeft bedraagt 2000 tot 20.000.

De poly(hydroxystyre(e)n)(en)en derivaten en copolymeren daarvan, die hierboven zijn weergegeven als in alkali oplosbare polymeren anders dan novolakharsen, hebben ieder een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht van 2000 of hoger, bij voorkeur 4000 tot 200.000, met meer voorkeur 5000 tot 50.000. Vanuit het oogpunt van het verkrijgen van een polymeerfilm met een verbeterde hittebestendigheid bedraagt het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht daarvan bij voorkeur ten minste 5000 of meer.

Het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht in de context van de onderhavige uitvinding is het molecuulgewicht dat is bepaald door middel van gelpermeatiechromatografie en gecalibreerd met een polystyreen-standaard.

In de onderhavige uitvinding kunnen de in alkali oplosbare polymeren worden toegepast als een mengsel van twee of meer daarvan. In het geval dat een mengsel van een in alkali oplosbaar polymeer en het polymeer met groepen die ontleden door de werking van een zuur voor het vergroten van de oplosbaarheid in een alkalische ontwikkelaar-oplossing wordt toegepast, bedraagt de toegevoegde hoeveelheid van het in alkali oplosbare polymeer bij voorkeur tot 80 gew.%, met meer voorkeur tot 60 gew.%, met de meeste voorkeur tot 40 gew.%, gebaseerd op de totale hoeveelheid van de voor licht gevoelige samenstelling (uitgezonderd het oplosmiddel). Een hoeveelheid van meer dan 80 gew.% is ongewenst daar het resistpatroon dan een aanzienlijke afname van de dikte heeft, hetgeen resulteert in slechts beelden en een lage resolutie.

In het geval dat een in alkali oplosbaar polymeer samen met een oplos-inhibitor, zonder het polymeer met groepen die ontleden door de werking van een zuur, voor het vergroten van de oplosbaarheid in een alkalische ontwikkelaar-oplossing, wordt toegepast, bedraagt de hoeveelheid van het in alkali oplosbare polymeer bij voorkeur 40 tot 90 gew.%, met meer voorkeur 50 tot 85 gew.% en met de meeste voorkeur 60 tot 80 gew.%. Als de hoeveelheid daarvan minder is dan 40 gew.% zijn ongewenste resultaten zoals een verminderde gevoeligheid het gevolg. Als deze anderzijds meer bedraagt dan 90 gew.% heeft het resistpatroon te leiden van een aanzienlijke afname van de filmdikte, hetgeen resulteert in een slechte resolutie en reproductie van het beeld.

Het gehalte van de oxim-derivaten met de formule I, II of III (component (b)) in de positieve resist volgens de onderhavige uitvinding ligt bij voorkeur tussen 0,01 en

20 gew.%, gebaseerd op de totale hoeveelheid van alle vaste componenten in de fotore-sist.

De toepassing van de oxim-derivaten volgens de uitvinding in chemisch ver-sterkte systemen, die werken volgens het principe van de verwijdering van een be-
 5 schermende groep uit een polymeer, levert in het algemeen een positieve resist. Posi-
 tieve resist hebben bij veel toepassingen, in het bijzonder vanwege de grotere resolutie
 daarvan, de voorkeur boven negatieve resists. Er is echter ook belangstelling voor het
 produceren van een negatief beeld onder toepassing van het positieve resistmecha-nis-
 me, teneinde de voordelen van de hoge mate van resolutie van de positieve resist te
 10 combineren met de eigenschappen van de negatieve resist. Dit kan worden bereikt door
 het introduceren van een zogenaamde beeld-omkeerstap zoals bijvoorbeeld is beschre-
 ven in EP 361906. Hiertoe wordt het beeldgewijs bestraalde resistmateriaal vóór de
 ontwikkelstap behandeld met bijvoorbeeld een gasvormige base, waarbij het geprodu-
 ceerde zuur beeldgewijs wordt geneutraliseerd. Vervolgens worden een tweede bestra-
 15 ling, over het gehele oppervlak, en een thermische nabehandeling uitgevoerd en daarna
 wordt het negatieve beeld op gebruikelijke wijze ontwikkeld.

Voor zuur gevoelige componenten die een negatieve resist geven zijn kenmer-kend
 bijzondere verbindingen die, bij katalyse door een zuur (b.v. het zuur dat wordt
 gevormd tijdens de bestraling van de verbindingen met de formules I, II of II'), in staat
 20 zijn een verknopingsreactie met zichzelf en/of met een of meer verdere componenten
 van de samenstelling te ondergaan. Verbindingen van dit type zijn bijvoorbeeld de be-
 kende onder invloed van zuur hardende harsen, zoals bijvoorbeeld acryl-, polyester-,
 alkyd-, melamine-, ureum-, epoxy- en fenolische harsen of mengsels daarvan. Amino-
 harsen, fenolische harsen en epoxyharsen zijn zeer geschikt. Onder invloed van zuur
 25 hardende harsen van dit type zijn in het algemeen bekend en worden bijvoorbeeld be-
 schreven in "Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie" [Ullmanns Encyclope-
 dia of Technical Chemistry], vierde druk, deel 15 (1978), blz. 613-628. De verkno-
 pingsmiddelcomponenten dienen in het algemeen aanwezig te zijn in een concentratie
 van 2 tot 40, bij voorkeur 5 tot 30 gewichtsprocent, gebaseerd op het totale gehalte
 30 vaste stof van de negatieve resistsamenstelling.

De uitvinding omvat dus, als speciale uitvoeringsvorm, chemische versterkte ne-
 gatieve, in alkali ontwikkelbare fotoresist, die omvatten
 (a4) een in alkali oplosbare hars als bindmiddel

(a5) een component die bij katalyse met een zuur een verknopingsreactie met zichzelf en/of met het bindmiddel ondergaat en

(b) als voor licht gevoelige zuurdonor een oxim-derivaat met de formule I, II of III.

De samenstelling kan naast component (b) andere voor licht gevoelige zuurdonoren en/of (c) andere toevoegsels omvatten.

Bijzondere voorkeur als onder invloed van zuur hardende harsen (a5) hebben aminoharsen, zoals niet veretherde of veretherde melamine-, ureum-, guanidine- of biuretharsen, in het bijzonder gemethyleerde melamineharsen of gebutyleerde melamineharsen, overeenkomstige glycolurillen en uronen. Met "harsen" in deze context bedoelt men zowel gebruikelijke technische mengsels, die in het algemeen ook oligomeren omvatten, als zuivere verbindingen van hoge zuiverheid. N-hexa(methoxymethyl)melamine en tetramethoxymethylglucoril en N,N'-dimethoxymethyluron zijn de onder invloed van zuur hardende harsen die de meeste voorkeur hebben.

De concentratie van de verbinding met de formule I, II of III in negatieve resists bedraagt in het algemeen 0,1 tot 30, bij voorkeur tot 20 gewichtsprocent, gebaseerd op het totale gehalte vaste stof van de samenstellingen. 1 tot 15 gewichtsprocent heeft bijzondere voorkeur.

Indien geschikt kunnen de negatief-samenstellingen een filmvormend polymeer bindmiddel (a4) omvatten. Dit bindmiddel is bij voorkeur een in alkali oplosbare fenolische hars. Goed geschikt hiervoor zijn bijvoorbeeld novolakken, verkregen uit een aldehyd, bijvoorbeeld aceetaldehyd of furfuraldehyd, maar in het bijzonder uit formaldehyd, en een fenol, bijvoorbeeld ongesubstitueerde fenol, enkelvoudig of tweevoudig met chloor gesubstitueerde fenol, zoals p-chloorfenol, fenol dat enkelvoudig of tweevoudig is gesubstitueerd met C₁-C₉ alkyl, zoals o-, m- of p-kresol, de verschillende xylenolen, p-tert-butylfenol, p-nonylfenol, p-fenylfenol, resorcinol, bis(4-hydroxyfenyl)methaan of 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan. Ook geschikt zijn homo- en copolymeren op basis van ethenisch onverzadigde fenolen, bijvoorbeeld homopolymeren van met vinyl of 1-propenyl gesubstitueerde fenolen, zoals p-vinylfenol of p-(1-propenyl)fenol of copolymeren van deze fenolen met een of meer ethenisch onverzadigde materialen, bijvoorbeeld styrenen. De hoeveelheid bindmiddel dient in het algemeen 30 tot 95 gewichtsprocent of bij voorkeur 40 tot 80 gewichtsprocent te bedragen.

Een negatieve resistsamenstelling die bijzondere voorkeur heeft omvat 0,5 tot 15 gewichtsprocent van een oxim-derivaat met de formule I, II of III (component (b)), 40

tot 99 gewichtsprocent van een fenolische hars als bindmiddel (component (a4)), bijvoorbeeld een van de hierboven genoemde harsen, en 0,5 tot 30 gewichtsprocent van een melaminehars (component (a5)) als verknopingsmiddel, waarbij de percentages betrekking hebben op het gehalte vaste stof van de samenstelling. Met novolak of in het
5 bijzonder met polyvinylfenol als bindmiddel wordt een negatieve resist met bijzonder goede eigenschappen verkregen.

Oxim-derivaten kunnen ook worden gebruikt als zuur-generatoren, die fotochemisch geactiveerd kunnen worden, voor de door zuur gekatalyseerde verknoping van bijvoorbeeld poly(glycidyl)methacrylaten in negatieve resistsystemen. Dergelijke verknopingsreacties worden bijvoorbeeld door Chae et al. in Pollimo 1993, 17(3), 292,
10 beschreven.

De positieve en de negatieve resistsamenstellingen kunnen naast de voor licht gevoelige zuur-donorverbinding met de formule I, II en III andere voor licht gevoelige zuur-donorverbindingen (b1), verdere toevoegsels (c), andere fotoinitiatoren (d) en/of
15 sensibiliseermiddelen (e) omvatten.

Derhalve zijn ook chemisch versterkte resistsamenstellingen zoals hierboven beschreven, die naast de componenten (a) en (b) of de componenten (a1), (a2), (a3) en (b) of de componenten (a4), (a5) en (b) verdere toevoegsels (c), verdere voor licht gevoelige zuur-donorverbindingen (b1), andere fotoinitiatoren (d) en/of sensibiliseermiddelen
20 (e) omvatten, het onderwerp van de uitvinding.

Oxim-derivaten volgens de onderhavige uitvinding in de positieve en negatieve resist kunnen ook samen met andere, bekende foto-latente zuren (b1), bijvoorbeeld oniumzouten, 6-nitrobenzylsulfonaten, bissulfonyldiazomethaanverbindingen, cyaan-
groepen bevattende oximsulfonaatverbindingen enz., worden toegepast. Voorbeelden
25 van bekende foto-latente zuren voor chemisch versterkte resists worden beschreven in US 5731364, US 5800964, EP 704762, US 5468589, US 5558971, US 5558976 en in het bijzonder in EP 794457 en EP 795786.

Als een mengsel van foto-latente zuren wordt toegepast in de resistsamenstellingen volgens de uitvinding bedraagt de gewichtsverhouding van oxim-derivaten met
30 de formule I, II of III tot het andere foto-latente zuur (b1) in het mengsel bij voorkeur 1:99 tot 99:1.

Voorbeelden van foto-latente zuren die geschikt zijn om gemengd met de verbindingen met de formule I, II en III te worden toegepast zijn

(1) oniumzoutverbindingen, bijvoorbeeld

jodoniumzouten, sulfoniumzouten, fosfoniumzouten, diazoniumzouten, pyridiniumzouten. De voorkeur hebben difenyljodoniumtriflaaat, difenyljodoniumpyreensulfonaat, difenyljodoniumdodecylbenzeensulfonaat, trifenylsulfoniumtriflaaat, trifenylsulfoniumhexafluorantimonaat, difenyljodoniumhexafluorantimonaat, trifenylsulfoniumnaftaleensulfonaat, (hydroxyfenyl)benzylmethylsulfoniumtolueensulfonaat en dergelijke. Bijzondere voorkeur hebben trifenylsulfoniumtriflaaat, difenyljodoniumhexafluorantimonaat.

(2) halogeen bevattende verbindingen

- 10 halogeenalkylgroepen bevattende heterocyclische verbindingen, halogeenalkylgroepen bevattende koolwaterstofverbindingen en dergelijke. De voorkeur hebben (trichloormethyl)-s-triazine-derivaten zoals fenylbis(trichloormethyl)-s-triazine, methoxyfenylbis(trichloormethyl)-s-triazine, naftylbis(trichloormethyl)-s-triazine en dergelijke; 1,1-bis(4-chloorfenyl)-2,2,2-trichloorethaan; en dergelijke.

15 (3) sulfonverbindingen, bijvoorbeeld

β -ketosulfonen, β -sulfonylsulfonen en de α -diazo-derivaten daarvan en dergelijke. De voorkeur hebben fenacylfenylsulfon, mesitylfenacylsulfon, bis(fenylsulfonyl)methaan, bis(fenylsulfonyl)diazomethaan.

(4) sulfonaatverbindingen, bijvoorbeeld

- 20 alkylsulfonzuuresters, halogeenalkylsulfonzuuresters, arylsulfonzuuresters, iminosulfonaten, imidosulfonaten en dergelijke. Imidosulfonaatverbindingen die de voorkeur hebben zijn bijvoorbeeld N-(trifluormethylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)ftaalimide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)naftylimide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)difenylmaleïmide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]hept-5-
 25 2,3-dicarboximide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-
 een-2,3-dicarboximide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-
 een-2,3-dicarboximide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]heptaan-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, N-(kamfanylsulfonyloxy)succinimide, N-(kamfanylsulfonyloxy)ftaalimide, N-(kamfanylsulfonyloxy)naftylimide, N-(kamfanylsulfonyloxy)difenylmaleïmide, N-
 30 (kamfanylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]hept-5-
 een-2,3-dicarboximide, N-(kamfanylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-
 een-2,3-dicarboximide, N-(kamfanylsulfonyl)-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-
 een-2,3-dicarboximide, N-(kamfanylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]heptaan-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)succinimide,

N-(4-methylfenylsulfonyl)ftaalimide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)naftylimide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)naftylimide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)difenylmaleïmide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]hept-5-*een*-2,3-dicarboximide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-*een*-2,3-dicarboximide, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]heptaan-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)succinimide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)naftylimide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)difenylmaleïmide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]hept-5-*een*-2,3-dicarboximide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-*een*-2,3-dicarboximide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]heptaan-5,6-oxy-2,3-dicarboximide en dergelijke.

Andere geschikte sulfonaatverbindingen zijn bij voorkeur bijvoorbeeld benzoïnetosylaate, pyrogalloltristiflaate, pyrogallolmethaansulfonzuur-triester, nitrobenzyl-9,10-diethoxyantraceen-2-sulfonaat, α -(4-tolueensulfonyloxyimino)benzylcyanide, α -(4-tolueensulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanide, α -(4-tolueensulfonyloxyimino)-2-thienylmethylcyanide, α -(methaansulfonyloxyimino)-1-cyclohexenylacetonitril, α -(butylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitril, (4-methylsulfonyloxyimino)-cyclohexa-2,5-dienylideen)fenylacetonitril, (5-methylsulfonyloxyimino-5H-thiofeen-2-ylideen)fenylacetonitril, (5-methylsulfonyloxyimino-5H-thiofeen-2-ylideen)-(2-methylfenyl)acetonitril, (5-methylsulfonyloxyimino-5H-thiofeen-2-ylideen)-(2-chloorfenyl)acetonitril en dergelijke.

In de voor straling gevoelige harssamenstelling volgens deze uitvinding omvatten sulfonaatverbindingen die bijzondere voorkeur hebben pyrogallolmethaansulfonzuur-triester, N-(trifluormethylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]hept-5-*een*-2,3-dicarboximide, N-(kamfanylsulfonyloxy)naftylimide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)ftaalimide, N-(trifluormethylsulfonyloxy)bicyclo[2,2,1]hept-5-*een*-2,3-dicarboximide, N-(kamfanylsulfonyloxy)naftylimide, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)ftaalimide en dergelijke.

(5) chinondiazide-verbindingen, bijvoorbeeld 1,2-chinondiazidesulfonzuuresterverbindingen van polyhydroxyverbindingen. De voorkeur hebben verbindingen met een 1,2-chinondiazidesulfonylgroep, b.v. een 1,2-benzochinondiazide-4-sulfonylgroep, een 1,2-naftochinondiazide-4-sulfonylgroep, een 1,2-naftochinondiazide-5-sulfonylgroep, een 1,2-naftochinondiazide-6-sulfonylgroep of dergelijke. Bijzondere voorkeur hebben verbindingen met een 1,2-naftochinondiazide-

4-sulfonylgroep of een 1,2-naftochinondiazide-5-sulfonylgroep. In het bijzonder geschikt zijn 1,2-chinondiazidesulfonzuuresters van (poly)hydroxyfenylarylketonen zoals 2,3,4-trihydroxybenzofenon, 2,4,6-trihydroxybenzofenon, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzofenon, 2,2',3,4-tetrahydroxybenzofenon, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzofenon, 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenon, 2,2',3,4,4'-pentahydroxybenzofenon, 2,2',3,2,6'-pentahydroxybenzofenon, 2,3,3',4,4',5'-hexahydroxybenzofenon, 2,3',4,4',5',6'-hexahydroxybenzofenon en dergelijke; 1,2-chinondiazidesulfonzuuresters van bis[(poly)hydroxyfenyl]-alkanen zoals bis(4-hydroxyfenyl)ethaan, bis(2,4-dihydroxyfenyl)ethaan, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(2,4-dihydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(2,3,4-trihydroxyfenyl)propaan en dergelijke; 1,2-chinondiazidesulfonzuuresters van (poly)hydroxyfenylalkanen zoals 4,4'-dihydroxytrifenylmethaan, 4,4',4''-trihydroxytrifenylmethaan, 4,4',5,5'-tetramethyl-2,2',2''-trihydroxytrifenylmethaan, 2,2,5,5'-tetramethyl-4,4',4''-trihydroxytrifenylmethaan, 1,1,1-tris(4-hydroxyfenyl)ethaan, 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-1-fenyleethaan, 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-1-(4-[1-(hydroxyfenyl)-1-methylethyl]fenyl)-ethaan en dergelijke; 1,2-chinondiazidesulfonzuuresters van (poly)hydroxyfenylflavanen zoals 2,4,4-trimethyl-2',4',7-trihydroxy-2-fenylflavan, 2,4,4-trimethyl-2',4',5',6,7-pentahydroxy-2-fenylflavan en dergelijke.

De positieve en negatieve fotoresistsamenstelling volgens de onderhavige uitvinding kan eventueel een of meer toevoegsels (c) bevatten die gewoonlijk worden toegepast in fotoresist, in de gebruikelijke hoeveelheden die bekend zijn bij een deskundige, zoals bijvoorbeeld kleurstoffen, pigmenten, weekmakers, oppervlakte-actieve stoffen, middelen die het vloeien verbeteren, bevochtigingsmiddelen, middelen die de hechting bevorderen, thixotropie-middelen, kleurstoffen, vulstoffen, middelen die het oplossen versnellen, zuur-versterker, fotosensibiliseermiddelen en organische basische verbindingen.

Verdere voorbeelden van organische verbindingen die gebruikt kunnen worden in de resistsamenstelling volgens de onderhavige uitvinding zijn verbindingen die sterkere basen zijn dan fenol, in het bijzonder stikstof bevattende basische verbindingen. Deze verbindingen kunnen ionisch zijn, zoals bijvoorbeeld tetra-alkylammoniumzouten, of kunnen niet-ionisch zijn. Organische basische verbindingen die de voorkeur hebben zijn stikstof bevattende basische verbindingen met, per molecule, twee of meer stikstofatomen met verschillende chemische omgevingen. Bijzondere voorkeur hebben verbindingen die zowel ten minste een gesubstitueerde of ongesubstitueerde amino-

groep en ten minste een stikstof bevattende ringstructuur bevatten, en verbindingen met ten minste een alkylaminogroep. Voorbeelden van dergelijke voorkeursverbindingen omvatten guanidine, aminopyridine, aminoalkylpyridinen, aminopyrrolidone, indazool, imidazool, pyrazool, pyrazine, pyrimidine, purine, imidazoline, pyrazoline, piperazine, aminomorfoline en aminoalkylmorfolinen. Geschikt zijn zowel de ongesubstitueerde verbindingen als de gesubstitueerde derivaten daarvan. Substituenten die de voorkeur hebben omvatten amino, aminoalkylgroepen, alkylaminogroepen, aminoarylgroepen, arylaminogroepen, alkylgroepen, alkoxygroepen, acylgroepen, acyloxygroepen, arylgroepen, aryloxygroepen, nitro, hydroxy en cyaan. Specifieke voorbeelden van organische basische verbindingen die bijzondere voorkeur hebben omvatten guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3-tetramethylguanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylaminopyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylaminopyridine, 2-(aminomethyl)pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethylpyridine, 4-aminoethylpyridine, 3-aminopyrrolidone, piperazine, N-(2-aminoethyl)piperazine, N-(2-aminoethyl)piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino-piperidine, 2-aminopiperidine, 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine, pyrazool, 3-amino-5-methylpyrazool, 5-amino-3-methyl-1-p-tolylpyrazool, pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methylpyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-aminomorfoline en N-(2-aminoethyl)morfoline.

Andere voorbeelden van geschikte organische basische verbindingen worden beschreven in DE 4408318, US 5609989, US 5556734, EP 762207, DE 4306069, EP 611998, EP 813113, EP 611998 en US 5498506. De organische basische verbindingen die geschikt zijn in de onderhavige uitvinding zijn echter niet beperkt tot deze voorbeelden.

De stikstof bevattende basische verbinding kan alleen of als combinatie van twee of meer daarvan worden toegepast. De toegevoegde hoeveelheid van de stikstof bevattende basische verbindingen bedraagt gewoonlijk 0,001 tot 10 gewichtsdelen, bij voorkeur 0,01 tot 5 gewichtsdelen, per 100 gewichtsdelen van de voor licht gevoelige harsamenstelling (uitgezonderd het oplosmiddel). Als de hoeveelheid daarvan minder is dan 0,001 gewichtsdeel kunnen de effecten volgens de onderhavige uitvinding niet worden verkregen. Als anderzijds de hoeveelheid meer bedraagt dan 10 gewichtsdelen

zijn waarschijnlijk een verminderde gevoeligheid en een negatief beïnvloedde ontwikkelbaarheid bij niet belichte gedeelten het gevolg.

De samenstelling kan verder een basische organische verbinding bevatten die ontleedt onder actinische straling ("zelfmoordbase"), zoals bijvoorbeeld is beschreven in EP 710885, US 5663035, US 5595855, US 5525453 en EP 611998.

Voorbeelden van kleurstoffen (c) die geschikt zijn voor de samenstellingen volgens de onderhavige uitvinding zijn in olie oplosbare kleurstoffen en basische kleurstoffen, b.v. Oil Yellow #101, Oil Yellow #103, Oil Pink #312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue #603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (alle geproduceerd doort Orient Chemical Industries Ltd., Japan), kristalviolet (CI 42555), methylviolet (CI 42535), rhodamine B (CI 45170B), malacietgroen (CI 42000) en methyleenblauw (CI 52015).

Verder kunnen spectrale sensibiliseermiddelen (e) worden toegevoegd teneinde het foto-latente zuur gevoelig te maken voor het vertonen van een absorptie in een gebied met langere golflengten dan ver ultraviolet, waarbij de voor licht gevoelige samenstelling volgens de onderhavige uitvinding bijvoorbeeld gevoelig kan worden gemaakt voor i-lijn- of g-lijn-straling. Voorbeelden van geschikte spectrale sensibiliseermiddelen omvatten benzofenonen, p,p'-tetramethyldiaminobenzofenon, p,p'-tetraethylethylaminobenzofenon, thioxanthon, 2-chloorthioxanthon, anthron, pyreen, peryleen, fenothiazine, benzil, acridine-oranje, benzoflavine, cetoflavine T, 9,10-difenylnatraceen, 9-fluorenon, acetofenon, fenantreen, 2-nitrofluoreen, 5-nitroacenaften, benzochinon, 2-chloor-4-nitroaniline, N-acetyl-p-nitroaniline, p-nitroaniline, N-acetyl-4-nitro-1-naftylamine, picramide, antrachinon, 2-ethylantrachinon, 2-tert-butylantravhinon, 1,2-benzantrachinon, 3-methyl-1,3-diaza-1,9-benzanthron, dibenzalaceton, 1,2-naftochinon, 3-acylcumarine-derivaten, 3,3'-carbonylbis(5,7-dimethoxycarbonylcumarine), 3-(aroylmethyleen)thiazolinen, eosine, rhodamine, erythrosine en coroneen. De geschikte spectrale sensibiliseermiddelen zijn echter niet beperkt tot deze voorbeelden.

Deze spectrale sensibiliseermiddelen kunnen ook worden gebruikt als absorptiemiddelen voor licht voor het absorberen van het verre ultraviolet dat wordt uitgezonden door een lichtbron. In dit geval vermindert het absorptiemiddel voor licht de reflectie van licht van het substraat en wordt de invloed van meervoudige reflectie in de resistfilm verminderd, waardoor het effect van staande golven afneemt.

Verdere geschikte toevoegsels (c) zijn "zuur-versterkers", verbindingen die de vorming van zuur versnellen of de zuurconcentratie vergroten. Dergelijke verbindingen kunnen ook worden toegepast in combinatie met de oxim-derivaten met de formules I, II of III volgens de uitvinding in positieve of negatieve resists, of in beeldvormings-
 5 systemen alsook in alle bekledingstoepassingen. Dergelijke zuur-versterkers worden b.v. beschreven in Arimitsu, K. et al., J. Photopolym. Sci. technol. 1995, 8, blz. 43; Kudo, K. et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, blz. 45; Ichimura, K. et al. Chem. Letters 1995, blz. 551.

Gewoonlijk wordt, voor het aanbrengen van de voor licht gevoelige samenstel-
 10 ling volgens de onderhavige uitvinding op een substraat, de samenstelling opgelost in een geschikt oplosmiddel. Voorbeelden van deze oplosmiddelen die de voorkeur hebben omvatten ethyleendichloride, cyclohexanon, cyclopentanon, 2-heptanon, γ -butyrolacton, methylethylketon, ethyleenglycolmonomethylether, ethyleenglycolmonoethylether, 2-methoxyethylacetaat, 2-ethoxyethylacetaat, 2-ethoxyethanol, diethylglycol-
 15 dimethylether, ethyleenglycolmonoethyletheracetaat, propyleenglycolmonomethylether, propyleenglycolmonomethyletheracetaat, toluen, ethylacetaat, methyllactaat, ethyllactaat, methylmethoxypropionaat, ethylethoxypropionaat, methylpyruvaat, ethylpyruvaat, propylpyruvaat, N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidon en tetrahydrofuran. Deze oplosmiddelen kunnen afzonderlijk of als mengsels
 20 worden toegepast. Voorkeursvoorbeelden van de oplosmiddelen zijn esters, zoals 2-methoxyethylacetaat, ethyleenglycolmonoethyletheracetaat, propyleenglycolmonomethyletheracetaat, methylmethoxypropionaat, ethylethoxypropionaat en ethyllactaat. De toepassing van dergelijke oplosmiddelen is voordelig omdat de oxim-derivaten met de formules I, II of III volgens de onderhavige uitvinding een goede verenigbaarheid
 25 daarmee en een betere oplosbaarheid daarin hebben.

Er kan een oppervlakte-actieve stof aan het oplosmiddel worden toegevoegd. Voorbeelden van geschikte oppervlakte-actieve stoffen omvatten niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen, zoals polyoxyethyleenalkylethers, b.v. polyoxyethyleenlauryl-
 30 oylether; polyoxyethyleenalkylarylethers, b.v. polyoxyethyleen-octylfenoether en polyoxyethyleen-nonylfenoether; polyoxyethyleen/polyoxypropyleen-blokcopolymere, sorbitan/vetzuuresters, b.v. sorbitanmonolauraat, sorbitanmonopalmitaat, sorbitanmonostearaat, sorbitanmono-oleaat, sorbitantrioleaat; fluorchemische oppervlakte-

actieve stoffen zoals F-top EF301, EF303 en EF352 (geproduceerd door New Akita Chemical Company, Japan), Megafac F171 en F173 (geproduceerd door Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan), Fluorad FC430 en FC431 (geproduceerd door Sumitomo 3M Ltd., Japan), Asahi Guard AG710 en Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 en SC106 (geproduceerd door Asahi Glass Co., Ltd., Japan); organosiloxaanpolymeer KP341 (geproduceerd door Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan); en acryl- of methacryl(co)polymeren Poly-flow Now. 75 en NO.95 (geproduceerd door Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japan). De toegevoegde hoeveelheid van de oppervlakte-actieve stof bedraagt gewoonlijk 2 gewichtsdelen of minder, bij voorkeur 0,5 gewichtsdelen of minder, per 100 gewichtsdelen van de vaste componenten van de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding. De oppervlakte-actieve stoffen kunnen afzonderlijk of als een combinatie van twee of meer daarvan worden toegevoegd.

De oplossing wordt uniform aangebracht op een substraat door middel van bekende bekledingswerkwijzen, zoals bijvoorbeeld door spin-bekleden, onderdompelen, bekleden met een strijkmes, gordijngiettechnieken, aanbrengen met een kwast, sproeien en walsbekleden. Het is ook mogelijk de voor licht gevoelige laag op een tijdelijke, flexibele drager aan te brengen en het uiteindelijke substraat vervolgens door bekledingsoverdracht (lamineren) te bekleden. De aangebrachte hoeveelheid (bekledingsdikte) en de aard van het substraat (bekledingssubstraat) zijn afhankelijk van het gewenste toepassingsgebied. Het traject van de bekledingsdikte kan in principe waarden omvatten van ongeveer 0,01 μm tot meer dan 100 μm .

Na de bekledingsbewerking wordt het oplosmiddel in het algemeen verwijderd door verhitten, hetgeen resulteert in een laag van de fotoresist op het substraat. De droogtemperatuur dient natuurlijk lager te zijn dan de temperatuur waarbij bepaalde componenten van de resist kunnen reageren of ontleden. In het algemeen zijn de droogtemperaturen in het traject van 60 tot 160 °C.

Vervolgens wordt de resistbekleding beeldgewijs bestraald. De uitdrukking "beeldgewijze bestraling" omvat bestraling in een vooraf bepaald patroon onder toepassing van actinische straling, d.w.z. zowel bestraling door een masker dat een vooraf bepaald patroon bevat, bijvoorbeeld een dia, een chroommasker of een reticule, als bestraling met behulp van een laserstraal of elektronenstraal die direct op het resistoppervlak schrijft, bijvoorbeeld onder controle van een computer, en aldus een beeld geeft. Een andere manier voor het produceren van een patroon is door interferentie van twee

stralen of beelden zoals bijvoorbeeld wordt toegepast bij holografische toepassingen. Het is ook mogelijk maskers te gebruiken die zijn gemaakt van vloeibare kristallen die pixel voor pixel kunnen worden aangesproken teneinde digitale beelden te genereren, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven door A. Bertsch; J.Y. Jezequel; J.C. Andre in
 5 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, blz. 275-281 en door K.P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, blz. 34-37.

Na de bestraling en indien noodzakelijk een thermische behandeling worden de bestraalde plaatsen (in het geval van positieve resists) of de niet bestraalde plaatsen (in het geval van negatieve resists) van de samenstelling op bekende wijze met behulp van
 10 een ontwikkelaar verwijderd.

Teneinde de katalytische reactie en dus de ontwikkeling van een voldoende verschil in oplosbaarheid tussen de bestraalde en niet bestraalde secties van de resistbekleding in de ontwikkelaar te versnellen wordt de bekleding bij voorkeur verhit voordat deze wordt ontwikkeld. Er kan ook tijdens het bestralen worden verhit of er kan worden
 15 begonnen te verhitten tijdens het bestralen. Er worden bij voorkeur temperaturen van 60 tot 160°C toegepast. De tijdsduur hangt af van de wijze van verhitten en indien noodzakelijk kan de optimale tijdsduur eenvoudig door middel van enkele routine-experimenten eenvoudig worden bepaald door een deskundige. Deze bedraagt in het algemeen enkele seconden tot verscheidene minuten. Bijvoorbeeld is een periode van 10
 20 tot 300 seconden zeer geschikt als een hete plaat wordt gebruikt en is een periode van 1 minuut tot 30 minuten zeer geschikt als een convector-oven wordt gebruikt. Het is belangrijk dat de latente zuur-donoren volgens de uitvinding in de onbestraalde gebieden op de resist stabiel zijn onder dergelijke verwerkingsomstandigheden.

Vervolgens wordt de bekleding ontwikkeld, waarbij de delen van de bekleding
 25 die, na bestraling, beter oplosbaar zijn in de ontwikkelaar worden verwijderd. Indien noodzakelijk kan een weinig schudden van het werkstuk, voorzichtig borstelen van de bekleding in het ontwikkelaarbad of sproei-ontwikkeling die processtap versnellen. De waterig-alkalische ontwikkelaars die gebruikelijk zijn in de resisttechnologie kunnen bijvoorbeeld worden toegepast bij het ontwikkelen. Dergelijke ontwikkelaars omvatten
 30 bijvoorbeeld natrium- of kaliumhydroxide, de overeenkomstige carbonaten, waterstofcarbonaten, silikaten of metasilikaten, maar bij voorkeur metaalvrije basen, zoals ammoniak of aminen, bijvoorbeeld ethylamine, n-propylamine, diethylamine, di-n-propylamine, triethylamine, methyldiethylamine, alkanolaminen, bijvoorbeeld dimethyl-

ethanolamine, triethanolamine, quaternaire ammoniumhydroxiden, bijvoorbeeld tetramethylammoniumhydroxide of tetraethylammoniumhydroxide. De ontwikkelaar-oplossingen hebben in het algemeen een concentratie van 0,5 N, maar worden gewoonlijk op geschikte wijze verdund voordat ze worden toegepast. Bijvoorbeeld zijn oplossingen met een normaliteit van ongeveer 0,1-0,3 zeer geschikt. De keuze van de ontwikkelaar hangt af van de aard van de onder invloed van licht hardende oppervlaktebekleding, in het bijzonder van de aard van het bindmiddel dat wordt gebruikt of van de resulterende producten van de fotolyse. De waterige ontwikkelaar-oplossingen kunnen indien noodzakelijk ook betrekkelijk kleine hoeveelheden bevochtigmiddelen en/of organische oplosmiddelen omvatten. Gebruikelijke organische oplosmiddelen die toegevoegd kunnen worden aan de ontwikkelaarvloeistoffen zijn bijvoorbeeld cyclohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, aceton, isopropanol en ook mengsels van twee of meer van deze oplosmiddelen. Een gebruikelijk waterig/organisch ontwikkelaarsysteem is gebaseerd op Butylcellosolve^{RTM}/water.

Onderwerp van de uitvinding is tevens een werkwijze voor de bereiding van een fotoresist door

- (1) het op een substraat aanbrengen van een samenstelling zoals hierboven is beschreven;
- (2) het na het aanbrengen bakken van de samenstelling bij temperaturen tussen 60°C en 160°C;
- (3) het beeldgewijs bestralen met licht met golflengten tussen 150 nm en 1500 nm;
- (4) het eventueel na het belichten bakken van de samenstelling bij temperaturen tussen 60°C en 160°C; en
- (5) het ontwikkelen met een oplosmiddel of met een waterig-alkalische ontwikkelaar.

De voorkeur heeft een werkwijze waarbij de beeldgewijze bestraling wordt uitgevoerd met monochromatische of polychromatische straling met een golflengte in het traject van 190 tot 450 nm, in het bijzonder in het traject van 190 tot 260 nm.

De fotoresists volgens de uitvinding bezitten uitstekende litografische eigenschappen, in het bijzonder een grote gevoeligheid en een grote resist-transparantie voor de beeldvormende straling.

Mogelijke toepassingsgebieden van de samenstelling volgens de uitvinding zijn als volgt: toepassing als fotoresists voor elektronica, zoals etsresists, galvaniseerresists of soldeerresists, de vervaardiging van geïntegreerde schakelingen of dunne-film-tran-

sistor-resist (TFT); de productie van drukplaten, zoals offset-drukplaten of zeefdruk-stencils, toepassing bij het etsen van vormproducten of bij stereolitografie- of holografietechnieken. De bekledingssubstraten en verwerkingsomstandigheden variëren desbetreffend.

- 5 De samenstellingen volgens de uitvinding zijn ook uitermate geschikt als bekledingssamenstellingen voor allerlei soorten substraten, waaronder hout, textiel, papier, keramiek, glas, kunststoffen, zoals polyesters, polyethyleentereftalaat, polyalkenen of celluloseacetaat, in het bijzonder in de vorm van films, maar in het bijzonder voor het
10 Si, siliciumoxiden of -nitriden, waarop een beeld dient te worden aangebracht door middel van beeldgewijze bestraling.

- De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van verbindingen met de formule Ib, IIb of IIIb als fotolatente zuur-donoren in samenstellingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur en/of als het oplossen bevorderende
15 middelen in samenstellingen waarbij de oplosbaarheid wordt vergroot onder de werking van een zuur.

- Onderwerp van de uitvinding is verder een werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib, IIb en/of IIIb aan de
20 hierboven genoemde verbindingen en het beeldgewijs of over het gehele oppervlak bestralen met licht met een golflengte van 150-1500 nm omvat.

- De uitvinding heeft ook betrekking op de toepassing van verbindingen met de formules Ib, IIb of IIIb als voor licht gevoelige zuur-donoren bij de bereiding van oppervlaktebekledingen, drukinkt, drukplaten, dentale samenstellingen, kleurfilters, resists of beeldregistratiematerialen, of beeldregistratiematerialen voor het opnemen van
25 holografische beelden, alsook op een werkwijze voor de bereiding van oppervlaktebekledingen, drukinkt, drukplaten, dentale samenstellingen, kleurfilters, resists of beeldregistratiematerialen, of beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden. Onderwerp van de uitvinding is ook de toepassing van verbindingen
30 met de formules I, II of III als voor licht gevoelige zuur-donoren bij de bereiding van kleurfilters of chemisch versterkte resistmaterialen.

Zoals hierboven reeds vermeld zijn de oxim-derivaten in onder invloed van licht verknoopbare samenstellingen werkzaam als latente hardingskatalysatoren: bij bestra-

ling met licht geven ze een zuur af dat de verknopingsreactie katalyseert. Daarnaast kan het zuur dat is afgegeven onder invloed van de straling bijvoorbeeld de verwijdering van geschikte, voor zuur gevoelige beschermende groepen uit een polymeerstructuur of de splitsing van polymeren die voor zuur gevoelige groepen in het polymeerskelet bevatten katalyseren. Andere toepassingen zijn bijvoorbeeld kleurveranderingssystemen die zijn gebaseerd op een verandering van de pH of de oplosbaarheid van bijvoorbeeld een pigment dat wordt beschermd door voor zuur gevoelige beschermende groepen.

Oxim-derivaten volgens de uitvinding kunnen ook worden toegepast voor het produceren van zogenaamde "afdruk"-beelden als de verbinding samen met een kleurstof die van kleur verandert als de pH verandert wordt gebruikt, zoals b.v. is beschreven in JP Hei 4 328552-A of in US 5237059. Dergelijke kleurveranderingssystemen kunnen volgens EP 199672 ook worden gebruikt voor het volgen van spullen die gevoelig zijn voor warmte of straling.

Naast een kleurverandering is het mogelijk dat de pigmentkristallen tijdens de door zuur gekatalyseerde verwijdering van de beschermende groep van oplosbare pigmentmoleculen (zoals b.v. is beschreven in EP 648770, EP 648817 en EP 742255) worden geprecipiteerd; dit kan worden toegepast bij de productie van kleurfilters, zoals b.v. is beschreven in EP 654711, of afdrukbeelden en indicator-toepassingen, als de kleur van de latente pigment-precursor verschilt van die van het geprecipiteerde pigmentkristal.

Samenstellingen waarbij voor pH gevoelige kleurstoffen of latente pigmenten in combinatie met oxim-derivaten worden toegepast kunnen worden gebruikt als indicatoren voor elektromagnetische straling, zoals gammastraling, elektronenstralen, UV- of zichtbaar licht, of eenvoudige wegwerp-dosimeters. In het bijzonder voor licht dat onzichtbaar is voor het menselijke oog, zoals UV- of IR-licht, zijn dergelijke dosimeters van belang.

Tenslotte kunnen oxim-derivaten die slecht oplosbaar zijn in een waterig-alkalische ontwikkelaar oplosbaar worden gemaakt in de ontwikkelaar door middel van door licht geïnduceerde omzetting in het vrije zuur, met als gevolg dat ze kunnen worden toegepast als het oplossen bevorderende middelen in combinatie met geschikte filmvormende harsen.

Harsen die verknoopt kunnen worden door katalyse met een zuur en dienovereenkomstig door de fotolatente zuren met de formule I, II of III, in het bijzonder de

verbindingen met de formule Ib of IIIb, volgens de uitvinding zijn bijvoorbeeld mengsels van polyfunctionele alcoholen of hydroxylgroepen-bevattende acryl- en polyesterharsen, of gedeeltelijk gehydrolyseerde polyvinylacetalen of polyvinylalcoholen met polyfunctionele acetalderivaten. Onder bepaalde omstandigheden is bijvoorbeeld ook
 5 een door zuur gekatalyseerde autocondensatie van met acetal functioneel gemaakte harsen mogelijk.

Geschikte onder invloed van zuur hardende harsen zijn in het algemeen alle harsen waarvan het harden versneld kan worden door zuur-katalysatoren, zoals aminoplasten of fenolische resoharsen. Deze harsen zijn bijvoorbeeld melamine-, ureum-,
 10 epoxy-, fenol-, acryl-, polyester- en alkydharsen, maar in het bijzonder mengsels van acryl-, polyester- of alkydharsen met een melaminehars. Ook omvat worden gemodificeerde oppervlaktebekledingsharsen, zoals met acryl gemodificeerde polyester- en alkydharsen. Voorbeelden van afzonderlijke soorten harsen die worden omvat door de uitdrukking acryl-, polyester- en alkydharsen worden bijvoorbeeld beschreven in Wag-
 15 ner, Sarx, Lackkunstharze (München, 1971), blz. 86-123 en blz. 229-238, of in Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, vierde druk, deel 15 (1978), blz. 613-628, of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, deel 18, blz. 360 ev., deel A19, blz. 371 ev.

Bij bekledingstoepassingen omvat de oppervlaktebekleding bij voorkeur een
 20 aminohars. Voorbeelden daarvan zijn veretherde of niet veretherde melamine-, ureum-, guanidine- of biuretharsen. Katalyse met een zuur is in het bijzonder belangrijk bij het harden van oppervlaktebekledingen die veretherde aminoharsen, zoals gemethyleerde of gebutyleerde melamineharsen (N-methoxymethyl- of N-butoxymethylmelamine) of of gemethyleerde/gebutyleerde glycolurillen, omvatten. Voorbeelden van andere hars-
 25 samenstellingen zijn mengsels van polyfunctionele alcoholen of hydroxylgroepen bevattende acryl- en polyesterharsen, of gedeeltelijk-gehydrolyseerd polyvinylacetaat of polyvinylalcohol met polyfunctionele dihydropropanylderivaten, zoals derivaten van 3,4-dihydro-2H-pyran-2-carbonzuur. Polysiloxanen kunnen ook worden verknoopt met behulp van katalyse met een zuur. Deze siloxaangroepen bevattende harsen kunnen
 30 bijvoorbeeld ofwel een autocondensatie ondergaan door middel van door zuur gekatalyseerde hydrolyse ofwel worden verknoopt met een tweede component van de hars, zoals een polyfunctionele alcohol, een hydroxylgroepen bevattende acryl- of polyesterhars, een gedeeltelijk gehydrolyseerde polyvinylacetal of een polyvinylalcohol. Dit

soort polycondensatie van polysiloxanen wordt bijvoorbeeld beschreven in J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, deel 5, blz. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989. Andere kationisch polymeriseerbare materialen die geschikt zijn voor de bereiding van oppervlaktebekledingen zijn ethenisch onverzadigde verbindingen die polymeriseerbaar zijn volgens een kationisch mechanisme, zoals vinyl ethers, bijvoorbeeld methylvinylether, isobutylvinylether, trimethylolpropaantrivinylether, ethyleenglycoldivinylether; cyclische vinyl ethers, bijvoorbeeld 3,4-dihydro-2-formyl-2H-pyran (acroleïne-dimeer) of de 3,4-dihydro-2H-pyran-2-carbonzuurester van 2-hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyran; vinylesters, zoals vinylacetaat en vinylstearaat, mono- en dialkenen, zoals α -methylstyreen, N-vinylpyrrolidon of N-vinylcarbazool.

Voor bepaalde doeleinden worden harsmengsels met monomere of oligomere bestanddelen met polymeriseerbare onverzadigde groepen gebruikt. Dergelijke oppervlaktebekledingen kunnen ook worden gehard met behulp van verbindingen met de formule I, II of III. Bij die werkwijze kunnen verder radikaal-polymerisatie-initiatoren of fotoinitiatoren worden toegepast. De eerste initieert de polymerisatie van de onverzadigde groepen tijdens de warmtebehandeling, de laatste tijdens bestraling met UV.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een samenstelling, omvattende

- (a) een verbinding die wordt gehard door de werking van een zuur of een verbinding waarvan de oplosbaarheid wordt vergroot door de werking van een zuur; en
- (b) als voor licht gevoelige zuur-donor ten minste een verbinding met de formule Ib, IIb of IIIb zoals hierboven beschreven.

De verbindingen met de formules I, II of III respectievelijk Ib, IIb of IIIb worden in het algemeen in een hoeveelheid van 0,1 tot 30 gew.%, bijvoorbeeld 0,5 tot 10 gew.%, in het bijzonder 1 tot 5 gew.%, aan de samenstellingen toegevoegd.

Volgens de uitvinding kunnen de verbindingen met de formule I, Ib, II, IIb, III of IIIb samen met verdere voor licht gevoelige zuur-donorverbindingen (b1), verdere fotoinitiatoren (d), sensibiliseermiddelen (e) en/of toevoegsels (c) worden toegepast.

Geschikte voor licht gevoelige zuur-donorverbindingen (b1), sensibiliseermiddelen (e) en toevoegsels (c) zijn hierboven beschreven.

Voorbeelden van additionele fotoinitiatoren (d) zijn radikaal-fotoinitiatoren, zoals die uit de klasse van de benzofenonen, acetofenonderivaten, zoals α -hydroxycycloalkylfenylketon, dialkoxyacetofenon, α -hydroxy- of α -aminoacetofenon, 4-aroyle-1,3-dioxolanen, benzoïnealkylethers en benzilketalen, monoacylfosfienoxiden, bisacylfos-

fienoxiden of titanocenen. Voorbeelden van bijzonder geschikte additionele fotoinitiatoren zijn: 1-(4-dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-benzoyl-1-hydroxy-1-methylethaan, 1[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethaan, 1-[4-(acryloyloxyethoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethaan, difenylketon, fenyl-1-hydroxycyclohexylketon, (4-morfolino-
 5 benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropaan, 1-93,4-dimethoxyfenyl-2-benzyl-2-dimethylaminobutaan-1-on, (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfolinoethaan, benzil-dimethylketal, bis(cyclopentadienyl)bis(2,6-difluor-3-pyrrylfenyl)titaan, trimethylbenzoyldifenylfosfienoxide, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpenty)fosfienoxide, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentyloxyfenylfosfienoxide of bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfienoxide. Verdere geschikte additionele fotoinitiatoren kunnen worden gevonden in US 4950581, kolom 20, regel 35 tot kolom 21, regel 35. Andere voorbeelden zijn trihalogeenmethyltriazine-derivaten of hexa-arylbisimidazolyilverbindingen. Verdere voorbeelden van additionele fotoinitiatoren zijn boraatverbindingen,
 15 die bijvoorbeeld zijn beschreven in US 4772530, EP 775706, GB 2307474, GB 2307473 en GB 2304472. De boraatverbindingen worden bij voorkeur in combinatie met elektronenacceptorverbindingen, zoals bijvoorbeeld kleurstof-kationen of thioxanthon-derivaten, toegepast.

Verdere voorbeelden van additionele fotoinitiatoren zijn peroxideverbindingen, b.v. benzoylperoxide (andere geschikte peroxiden worden beschreven in US 4950581, kolom 19, regels 17-25), of kationische fotoinitiatoren, zoals aromatische sulfonium- of jodoniumzouten, zoals die welke kunnen worden gevonden in US 495-581, kolom 18, regel 60 tot kolom 19, regel 10, of cyclopentadienyl-areen-ijzer(II)-complexzouten, bijvoorbeeld $(\eta^6\text{-isopropylbenzeen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-ijzer(II)hexafluorfosfaat}$.

25 De oppervlaktebekledingen kunnen oplossingen of dispersies zijn van de oppervlaktebekledingshars in een organisch oplosmiddel of in water, maar ze kunnen ook oplosmiddelvrij zijn. Van bijzonder belang zijn oppervlaktebekledingen met een laag oplosmiddelgehalte, zogenaamde "oppervlaktebekledingen met een hoog gehalte vaste stof", en poederlaksamenstellingen. De oppervlaktebekledingen kunnen blanke lakken zijn, die bijvoorbeeld in de automobielinindustrie als afwerklakken voor uit meerdere lagen bestaande bekledingen worden gebruikt. Ze kunnen tevens pigmenten en/of vulstoffen, welke anorganische of organische verbindingen kunnen zijn, en metaalpoeders voor metaaleffect-afwerkingen omvatten.

De oppervlaktebekledingen kunnen ook betrekkelijk kleine hoeveelheden aan speciale toevoegsels omvatten die gebruikelijk zijn in de oppervlaktebekledingstechnologie, zoals bijvoorbeeld middelen die het vloeien bevorderen, thixotropiemiddelen, egalisatiemiddelen, anti-schuimmiddelen, bevochtigingsmiddelen, middelen die de
5 hechting bevorderen, licht-stabilisatoren, antioxidantia of sensibiliseermiddelen.

UV-absorptiemiddelen, zoals die van het hydroxyfenylbenzotriazool-, hydroxyfenylbenzofenon-, oxaalzuuramide- of hydroxyfenyl-s-triazine-type kunnen als licht-stabilisatoren aan de samenstellingen volgens de uitvinding worden toegevoegd. Afzonderlijke verbindingen of mengsels van die verbindingen kunnen met of zonder toe-
10 voeging van sterisch gehinderde aminen (HALS) worden toegepast.

Voorbeelden van dergelijke UV-absorptiemiddelen en licht-stabilisatoren zijn

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

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

4,4'-dimethoxy-derivaat.

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

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

5. Sterisch gehinderde aminen, zoals bijvoorbeeld bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacaat, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinaat, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacaat, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonzuur-bis-
 15 (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)ester, het condensatieproduct van 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine en barnsteen- en het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-tert-octylamino-2,6-dichloor-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetaat, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaantetracarboxy-
 20 laaat, 1,1'-(1,2-ethaandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonaat, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacaat, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinaat, het condensatieproduct van N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyleendiamine en 4-morfolino-2,6-dichloor-1,3,5-triazine, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, het condensatieproduct van 2-chloor-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine en 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethaan, 8-acetyl-
 30 3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decaan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion.

6. Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-di-

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

7. 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-dodecyloxy/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.
 10
 15

8. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenylalkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecyl-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, diisodecylloxypentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.
 20
 25

Dergelijke licht-stabilisatoren kunnen bijvoorbeeld ook worden toegevoegd aan een ernaast gelegen oppervlaktebekledingslaag waaruit ze geleidelijk diffunderen naar de laag van de te beschermen moffellak. De ernaast gelegen oppervlaktebekledingslaag kan een grondlaag onder de moffellak of een afwerklak op de moffellak zijn.
 30

Het is ook mogelijk om aan de hars bijvoorbeeld fotosensibiliseermiddelen toe te voegen die de spectrale activiteit verschuiven of vergroten zodat de bestralingsperiode verkort kan worden en/of andere lichtbronnen toegepast kunnen worden. Voorbeelden

van fotosensibilisermiddelen zijn aromatische ketonen of aromatische aldehyden (zoals bijvoorbeeld beschreven in US 4017652), 3-acylcumarinen (zoals bijvoorbeeld beschreven in US 4366228, EP 738928, EP 22188), ketocumarinen (zoals b.v. beschreven in US 5534633, EP 538997, JP-A-8272095), styrylcumarinen (zoals b.v. beschreven in EP 624580), 3-(aroylmethyleen)thiazolinen, thioxanthonen, gecondenseerde aromatische verbindingen, zoals peryleen, aromatische aminen (zoals bijvoorbeeld beschreven in US 4069954 of WO 96/41237) of kationische en basische kleurstoffen (zoals bijvoorbeeld beschreven in US 4026705), bijvoorbeeld eosine-, rhodanine- en erythrosine-kleurstoffen, alsook kleurstoffen en pigmenten die bijvoorbeeld zijn beschreven in JP-A-8320551, EP 747771, JP-A-7036179, EP 619520, JP-A-6161109, JP 6043641, JP-A-6035198, WO 93/15440, EP 568993, JP-A-5005005, JP-A-5027432, JP-A-5301910, JP-A-4014083, JP-A-4294148, EP 359431, EP 103294, US 4282309, EP 39025, EP 5274, EP 727713, EP 726497 of DE 2027467.

Andere gebruikelijke toevoegsels zijn - afhankelijk van de beoogde toepassing - optische bleekmiddelen, vulstoffen, pigmenten, kleurstoffen, bevochtigingsmiddelen of middelen die het vloeien verbeteren en middelen die de hechting bevorderen.

Voor het harden van dikke en gepigmenteerde bekledingen is de toevoeging van microglaskorrels of verpulverde glasvezels, zoals is beschreven in US 5013768, geschikt.

Oxim-derivaten kunnen ook worden toegepast in bijvoorbeeld hybride-systemen. Deze systemen zijn gebaseerd op formuleringen die volledig worden gehard volgens twee verschillende reactiemechanismen. Voorbeelden daarvan zijn systemen die componenten omvatten die een door zuur gekatalyseerde verknopingsreactie of polymerisatiereactie kunnen ondergaan, maar die ook verdere componenten omvatten die worden verknoopt volgens een tweede mechanisme. Voorbeelden van het tweede mechanisme zijn volledig harden met behulp van radicalen, oxidatieve verknoping of door vocht geïnitieerde verknoping. Het tweede hardingsmechanisme kan volledig thermisch worden geïnitieerd, indien noodzakelijk met een geschikte katalysator, of tevens door middel van licht onder toepassing van een tweede fotoinitiator. Geschikte additionele fotoinitiatoren worden hierboven beschreven.

Als de samenstelling een door radicalen verknoopbare component omvat kan het hardingsproces, in het bijzonder van samenstellingen die gepigmenteerd zijn (bijvoorbeeld met titaandioxide), ook worden ondersteund door de toevoeging van een compo-

nent die radicalen vormt onder thermische omstandigheden, zoals een azo-verbinding, bijvoorbeeld 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), een triazeen-, een diazo-sulfide-, een pentazadieen- of een peroxyverbinding, zoals bijvoorbeeld een waterstofperoxide of peroxycarbonaat, bijvoorbeeld tert-butylhydroperoxide, zoals bijvoorbeeld
 5 is beschreven in EP 245639. Door de toevoeging van redoxinitiatoren, zoals kobalt-zouten, kan het harden worden ondersteund door oxidatieve verknoping met zuurstof uit de lucht.

De oppervlaktebekleding kan worden aangebracht volgens een van de werkwijzen die gebruikelijk zijn in de stand der techniek, zoals bijvoorbeeld door sproeien, verven of onderdompelen. Als geschikte oppervlaktebekledingen worden toegepast is
 10 elektrisch aanbrengen, bijvoorbeeld door anodische elektroforetische depositie, ook mogelijk. Na het drogen wordt de oppervlaktebekledingsfilm bestraald. Indien noodzakelijk wordt de opeprvlaktebekledingsfilm vervolgens volledig gehard door middel van een warmtebehandeling.

15 De verbindingen met de formules I, II of III kunnen ook worden gebruikt voor het harden van vormproducten die zijn gemaakt van composieten. Een composiet bestaat uit een zelfdragend matrixmateriaal, bijvoorbeeld een glasvezelweefsel, dat is geïmpregneerd met de onder invloed van licht hardende formulering.

Uit EP 592139 is bekend dat oxim-derivaten gebruikt kunnen worden als zuur-
 20 generatoren, die geactiveerd kunnen worden door licht, in samenstellingen die geschikt zijn voor de opeprvlaktebehandeling en reiniging van oppervlakken van glas, aluminium en staal. De toepassing van dergelijke verbindingen in organosilaansystemen resulteert in samenstellingen met een significant betere stabiliteit bij bewaren dan die, die worden verkregen als het vrije zuur wordt gebruikt. De verbindingen met de formule I,
 25 II of III zijn ook geschikt voor deze toepassing.

De oxim-derivaten volgens de onderhavige uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor het vormgeven van polymeren die een door zuur geïnduceerde overgang ondergaan in een toestand waarbij ze de vereiste eigenschappen bezitten met behulp van fotolitografie. Bijvoorbeeld kunnen de oxim-derivaten worden gebruikt voor het
 30 modelleren van geconjugeerde emissie-polymeren, zoals bijvoorbeeld is beschreven in M.L. Renak; C. bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392. Dergelijke gemodelleerde emissie-polymeren kunnen worden gebruikt voor het vervaardigen van microscalaire gemodelleerde Licht Emitterende Dioden (LED), die gebruikt kunnen

worden voor de vervaardiging van displays en gegevensopslagmedia. Op overeenkomstige wijze kunnen precursors voor polyimiden (b.v. polyimide-precursors met zuurlabiele beschermende groepen die de oplosbaarheid in de ontwikkelaar veranderen) worden bestraald zodat ze gemodelleerde polyimidelagen vormen die kunnen dienen als beschermende bekledingen, isolatielagen en bufferlagen bij de productie van microchips en platen met gedrukte schakelingen.

De formuleringen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt als conformatiebekledingen, onder invloed van licht beelden vormende isolatielagen en diëlektrica als ze worden toegepast in opeenvolgende opbouwsystemen voor platen met een gedrukte schakeling, spanningsbufferlagen bij de vervaardiging van geïntegreerde schakelingen.

Bekend is dat geconjugeerde polymeren, zoals b.v. polyanilinen, door middel van doteren met protonen van een halfgeleidende in een geleidende toestand omgezet kunnen worden. De oxim-derivaten volgens de onderhavige uitvinding kan ook worden gebruikt bij beeldgewijs bestraalde samenstellingen die dergelijke geconjugeerde polymeren omvatten teneinde geleidende structuren (belichte gebieden) te vormen die zijn ingebed in isolerend materiaal (niet belichte gebieden). Deze materialen kunnen worden gebruikt als bedradings- en verbindingsdelen voor de productie van elektrische en elektronische inrichtingen.

Geschikte stralingsbronnen voor de samenstellingen die verbindingen met de formule I, II of III omvatten zijn stralingsbronnen die straling uitzenden met een golflengte van ongeveer 150 tot 1500, bijvoorbeeld 180 tot 1000 of bij voorkeur 190 tot 700 nanometer, alsook elektronenstraling en elektromagnetische straling van hoge energie zoals röntgenstraling. Zowel puntbronnen als planivorme projectoren (lampentapijten) zijn geschikt. Voorbeelden zijn: koolstofboorlampen, xenonbooglampen, kwiklampen van gemiddelde druk, hoge druk en lage druk, eventueel gedoteerd met metaalhalogeniden (metaalhalogenidelampen), met microgolven aangeslagen metaaldamplampen, excimeerlampen, superactinische fluorescentiebuizen, fluorescentielampen, argonfilamentlampen, elektronische flitslampen, fotografische schijnwerpers, elektronenstralen en röntgenstralen die worden gegenereerd door middel van synchrotronen of laserplasma. De afstand tussen de stralingbron en het te bestralen substraat volgens de uitvinding kan variëren van bijvoorbeeld 2 cm tot 150 cm, volgens de beoogde toepassing en het type en/of de sterkte van de stralingsbron. Geschikte stralings-

bronnen zijn in het bijzonder kwikdamplampen, in het bijzonder kwiklampen met gemiddelde en hoge druk, waarbij uit de straling van deze bronnen desgewenst emissielijnen bij andere golflengten weggefilterd kunnen worden. Dat is in het bijzonder het geval voor straling met een betrekkelijk korte golflengte. Het is echter ook mogelijk lampen met een lage energie (bijvoorbeeld fluorescentiebuizen) te gebruiken, die in staat zijn tot het uitzenden in het geschikte traject van golflengten. Een voorbeeld daarvan is de TL03-lamp van Philips. Een ander type stralingsbron welke toegepast kan worden zijn de licht uitzendende dioden (LED), die uitzenden bij verschillende golflengten door het gehele spectrum, ofwel als uitzendende bron met een smalle band ofwel als bron met een brede band (wit licht). Ook geschikt zijn laserstralingsbronnen, zoals bijvoorbeeld excimeerlasers, zoals Kr-F-lasers voor bestraling bij 248 nm, Ar-F-lasers bij 193 nm of F₂-laser bij 157 nm. Lasers in het zichtbare gebied en in het infraroodgebied kunnen ook worden toegepast. Bijzonder geschikt is straling van de kwik-i-, -h- en -g-lijnen bij golflengten van 365, 405 en 436 nanometer. Een geschikte laserstraalbron is bijvoorbeeld de argon-ionenlaser, die straling uitzendt bij golflengten van 454, 458, 466, 472, 478, 488 en 514 nanometer. Nd-YAG-lasers die licht uitzenden bij 1064 nm en de tweede en derde harmonische daarvan (532 nm respectievelijk 355 nm) kunnen ook worden toegepast. Ook geschikt is bijvoorbeeld een helium/cadmium-laser met een emissie bij 442 nm of lasers die uitzenden in het UV-gebied. Met dat type straling is het niet absoluut essentieel een fotomasker te gebruiken dat in contact staat met de fotopolymere bekleding teneinde een positieve of negatieve resist te produceren; de gecontroleerde laserstraal kan direct op de bekleding schrijven. Voor dat doel is de grote gevoeligheid van de materialen volgens de uitvinding zeer voordelig, waardoor hoge schrijfsnelheden bij betrekkelijk lage intensiteiten mogelijk zijn. Bij bestraling ontleden de oxim-derivaten in de samenstelling in de bestraalde gebieden van de oppervlaktebekleding en worden zuren gevormd.

In tegenstelling tot gebruikelijk UV-harden met straling met een hoge intensiteit, wordt bij de verbindingen volgens de uitvinding activering bereikt door de werking van straling met een betrekkelijk lage intensiteit. Dergelijke straling omvat bijvoorbeeld daglicht (zonlicht) en stralingsbronnen die equivalent zijn met daglicht. Zonlicht verschilt qua spectrale samenstelling en intensiteit van het licht van de kunstmatige stralingsbronnen die gewoonlijk worden toegepast bij UV-harden. De absorptie-eigenschappen van de verbindingen volgens de uitvinding zijn geschikt voor het exploiteren

van zowel zonlicht als een natuurlijke bron van straling voor het harden. Met daglicht
equivalente kunstmatige lichtbronnen die gebruikt kunnen worden voor het activeren
van de verbindingen volgens de uitvinding zijn projectoren met een lage intensiteit,
zoals bepaalde fluorescentielampen, bijvoorbeeld de TL05 speciale fluorescentielamp
5 van Philips of de TL09 speciale fluorescentielamp van Philips. Lampen met een hoog
daglichtgehalte en daglicht zelf zijn in het bijzonder in staat tot het bevredigend op een
kleefvrije wijze harden van het oppervlak van een oppervlaktebekledingslaag. In dat
geval is dure hardingsapparatuur overbodig en kunnen de samenstellingen in het bij-
zonder voor uitwendige afwerklagen worden gebruikt. Harden met daglicht of met
10 daglicht equivalente lichtbronnen is een energiebesparende werkwijze en voorkomt
emissies van vluchtige organische componenten bij uitwendige toepassingen. In tegen-
stelling tot de transportbandwerkwijze, die geschikt is voor vlakke componenten, kan
harden met daglicht ook worden toegepast voor uitwendige afwerklagen op statische of
gefixeerde voorwerpen en structuren.

15 De te harden oppervlaktebekleding kan direct aan zonlicht of met daglicht equi-
valente lichtbronnen worden blootgesteld. Het harden kan echter ook plaatsvinden
achter een transparante laag (b.v. een glazen ruit of een vel kunststof).

De uitvinding wordt meer gedetailleerd beschreven in de volgende voorbeelden.
Delen en percentages hebben, net als in de rest van de beschrijving en in de conclusies,
20 betrekking op het gewicht, tenzij anders vermeld. Als alkylresten met meer dan drie
koolstofatomen worden genoemd zonder dat de specifieke isomeren worden vermeld,
worden in alle gevallen de n-isomeren bedoeld.

Voorbeeld I: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-methylsulfonaat

25

I.1: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim

25 g (0,144 mol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanon wordt bij 80°C opgelost in 40 ml
ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 10,5 g (0,151 mol) hydroxylammo-
30 niumchloride en 20,1 g (0,245 mol) natriumacetaat, opgelost in 20 ml water, toege-
voegd. Het reactiemengsel wordt een nacht onder terugvloeiokoeling gekookt en het
oplosmiddel wordt afgedampt met behulp van een rotatieverdamer. Het residu wordt
uitgegoten in water en het witte precipitaat wordt gespoeld met water en onder vacuüm

gedroogd, waarbij 24,4 g 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim wordt verkregen. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende stap toegepast.

I.2: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-methylsulfonaat

5

2,0 g (10,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim wordt opgelost in 40 ml tetrahydrofuran (THF) en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 1,3 g (11,7 mmol) methylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (15,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 5 uur bij 0°C geroerd, 10 uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herprecipitatie met behulp van methanol en water, waarbij 2,3 g (8,6 mmol; 81%) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(methaansulfonaat) als een witte vaste stof met een smeltpunt (smp.) van 51-64°C wordt verkregen. 15 De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 3,26 (s, 3H), 7,47-7,63 (m, 5H).

Voorbeeld II: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

20 2,0 g (10,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim (bereid zoals is beschreven in voorbeeld I.1) wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,9 g (11,6 mmol) 10-camforylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (15,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 2,5 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met 25 ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (1:9) als elutiemiddel, waarbij 2,2 g (5,5 mmol; 52%) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat) als lichtgele vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het 30 ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,14(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,40-1,50 (m, 1H), 1,66-1,75 (m, 1H), 1,92-2,19 (m, 3H), 2,34-2,55 (m, 2H), 3,28(E)/3,33(Z) (d, 1H), 3,87(Z)/3,97(E) (d, 1H), 7,48-7,65 (m, 5H). Het ¹H-NMR-spectrum laat zien dat

het product een 0:1-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties.

Voorbeeld III: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(4-methoxyfenylsulfonaat)

5

2,0 g (10,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim (bereid zoals is beschreven in voorbeeld I.1) wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,4 g (11,7 mmol) 4-methoxyfenylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (15,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 5 uur bij 0°C geroerd, uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit methanol, waarbij 2,3 g (6,5 mmol; 61%) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(4-methoxyfenylsulfonaat) als een witte vaste stof, smp. 69-73°C, wordt verkregen.

10 De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 3,92 (s, 3H), 7,05 (d, 2H), 7,38-7,58 (m, 5H), 7,95 (d, 2H).

15

Voorbeeld IV: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(1-naftylsulfonaat)

20 2,0 g (10,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim (bereid zoals is beschreven in voorbeeld I.1) wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,6 g (11,6 mmol) 1-naftylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (15,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 4 uur bij 0°C geroerd, uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat.

25 De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herprecipitatie met behulp van aceton en water, waarbij 3,7 g (9,8 mmol; 92%) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(1-naftylsulfonaat) als witte vaste stof, smp. 96-104°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]:

30 7,23-7,38 (m, 2H), 7,43-7,85 (m, 6H), 7,95-8,05 (m, 1H), 8,18-8,27 (m, 1H), 8,37-8,83 (m, 2H).

Voorbeeld V: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(2-naftylsulfonaat)

2,0 g (10,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim (bereid zoals is beschreven in voorbeeld I.1) wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,6 g (11,6 mmol) 2-naftylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (15,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 4 uur bij 0°C geroerd, uitgieten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit methanol, waarbij 2,8 g (7,4 mmol; 70%) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(2-naftylsulfonaat) als witte vaset stof, smp. 117-120°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 7,37-7,58 (m, 5H), 7,64-7,78 (m, 2H), 7,92-8,09 (m, 4H), 8,63 (s, 1H).

Voorbeeld VI: 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(2,4,6-trimethylfenylsulfonaat)

2,0 g (10,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim (bereid zoals is beschreven in voorbeeld I.1) wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,5 g (11,6 mmol) 2,4,6-trimethylfenylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (15,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 4,5 uur bij 0°C geroerd, uitgieten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herprecipitatie met behulp van methanol en water, waarbij 3,2 g (8,6 mmol; 81%) 2,2,2-trifluor-1-fenylethanonoxim-O-(2,4,6-trimethylfenylsulfonaat) als witte vaste stof, smp. 90-103°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2,34(E)/2,36(Z) (s, 3H), 2,60(Z)/2,68(E) (s, 6H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (s, 2H), 7,47-7,58 (m, 3H). Het ¹H-NMR-spectrum laat zien dat het product een 4:1-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties.

Voorbeeld VII: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

VII.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanon

- 5 50,0 g (0,543 mol) toluen en 66,3 g (0,543 mol) 4-dimethylaminopyridine worden gemengd in 700 ml CH_2Cl_2 en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt druppelsgewijs 114,0 g (0,543 mol) trifluorazijnzuuranhydride toegevoegd, gevolgd door 167 g (1,25 mol) AlCl_3 in porties. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd, uitgegoten in ijswater en met CH_2Cl_2 geëxtraheerd. De organische
10 fase wordt gewassen met water, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt bij $90^\circ\text{C}/15 \text{ mm Hg}$ gedestilleerd, waarbij 49,5 g van het product als kleurloze olie wordt verkregen.

VII.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim

- 15 49,5 g (0,263 mol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanon wordt bij 80°C in 250 ml ethanol opgelost. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 19,2 g (0,276 mol) hydroxylammoniumchloride en 36,7 g (0,447 mol) natriumacetaat, opgelost in 125 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 3,5 uur onder terugvloeiëkoeling gekookt.
20 Het mengsel wordt uitgegoten in ijswater, waarbij een witte vaste stof wordt verkregen. Filtratie levert 39,2 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim als witte vaste stof, smp. $54\text{--}68^\circ\text{C}$. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende stap toegepast.

25 VII.3: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

- 3,0 g (14,8 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim wordt opgelost in 30 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 4,1 g (16,2 mmol) 10-camforylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van
30 2,3 g (22,2 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 90 min. bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met ethylacetaat en

hexaan (1:9) als elutiemiddel, waarbij 3,2 g (7,7 mmol; 52%) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat) als kleurloze vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,14(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,42-1,50 (m, 1H), 1,64-1,74 (m, 1H),
 5 1,93-2,18 (m, 3H), 2,35-2,56 (m, 5H), 3,28(E)/3,33(Z) (d, 1H), 3,87(Z)/3,94(E) (d, 1H),
 7,27-7,32 (m, 2H), 7,43(Z)/7,53(E) (d, 2H). Het ^1H -NMR-spectrum laat zien dat het product een 4:1-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegerekend aan de E- en Z-conformaties.

10 Voorbeeld VIII: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat)

3,0 g (14,8 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim (bereid zoals is beschreven in voorbeeld VII.2) wordt opgelost in 30 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 1,9 g (16,2 mmol) methylsulfonylchloride toegevoegd,
 15 gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 2,3 g (22,2 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 4 uur bij 0°C geroerd, uitgedrogen in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door filtschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (15:85) als elutiemiddel, waarbij
 20 2,6 g (9,2 mmol; 62%) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylfenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat) als witte vaste stof, smp. $56-67^\circ\text{C}$, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 2,42 (s, 3H), 3,27 (s, 3H), 7,26-7,53 (m, 4H).

25 Voorbeeld IX: 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

IX.1: 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanon

Er wordt een Grignard-reagens bereid uit 25,0 g (0,146 mol) 2-broomtolueen en
 30 4,3 g (0,175 mol) magnesium in 100 ml diethylether. Het Grignard-reagens wordt bij -78°C druppelsgewijs toegevoegd aan een oplossing van 22,8 g (0,161 mol) ethyltrifluoracetaat in 120 ml diethylether. Men laat het reactiemengsel opwarmen tot kamertemperatuur en het wordt nog een uur geroerd. Vervolgens worden 300 ml NH_4Cl aq.

en 100 ml 1N HCl aan het mengsel toegevoegd. De waterige fase wordt verwijderd en de organische fase wordt gewassen met NH_4Cl aq. en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met hexaan als elutiemiddel, waarbij 6,3 g 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)-ethanon als kleurloze vloeistof wordt verkregen.

IX.2: 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim

3,7 g (0,020 mol) 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanon wordt bij 80°C opgelost in 20 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 1,4 g (0,020 mol) hydroxylammoniumchloride en 2,7 g (0,033 mol) natriumacetaat, opgelost in 10 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 5 uur onder terugvloei-coeling gekookt, uitgenomen in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd, waarbij 2,7 g 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim als witte vaste stof wordt verkregen. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende stap gebruikt.

IX.3: 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

1,2 g (5,9 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim wordt opgelost in 30 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 1,6 g (6,5 mmol) 10-camforylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 0,90 g (8,9 mmol) triethylamine. Nadat het reactiemengsel 3 uur bij 0°C is geroerd wordt het uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (1:9) als elutiemiddel, waarbij 1,2 g (2,9 mmol; 49%) 2,2,2-trifluor-1-(2-methylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat) als kleurloze vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,38-1,50 (m, 1H), 1,55-1,75 (m, 1H), 1,90-2,18 (m, 3H), 2,28-2,53 (m, 5H), 3,25-3,38 (m, 1H), 3,84(Z)/3,90(E) (d, 1H), 7,15-7,46 (m, 4H). Het ^1H -NMR-spectrum laat zien dat het

product een 7:3-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegerekend aan de E- en Z-conformaties.

5 Voorbeeld X: 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfo-
naat)

X.1: 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanon

10 30,4 g (0,286 mol) m-xyleen en 34,9 g (0,286 mol) 4-dimethylaminopyridine
worden in 400 ml CH_2Cl_2 gemengd en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt
87,6 g (0,657 mol) AlCl_3 toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van
60 g (0,286 mol) trifluorazijnzuuranhydride. Het reactiemengsel wordt een nacht bij
kamertemperatuur geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met CH_2Cl_2 . De or-
ganische fase wordt gewassen met water, NaHCO_3 aq. en een zoutoplossing, boven
15 MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt bij $100^\circ\text{C}/15$ mm Hg gedestil-
leerd, waarbij 12,6 g van het ruwe product als kleurloze vloeistof wordt verkregen. Dit
ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende reactiestap gebruikt.

20 X.2: 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim

12,6 g (0,062 mol) 2,2,2-trifluor-1-(2,6-dimethylfenyl)ethanon wordt bij 80°C
opgelost in 30 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 4,6 g (0,066 mol)
hydroxylammoniumchloride en 8,7 g (0,106 mol) natriumacetaat, opgelost in 15 ml
water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt een nacht onder terugvloeikoeling ge-
25 kookt, waarbij een wit precipitaat wordt verkregen. Het mengsel wordt uitgegoten in
ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met
water, NH_4Cl aq. en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd,
waarbij 11,9 g ruw 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim als kleurloze vloeis-
stof wordt verkregen. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende
30 reactiestap gebruikt.

X.3: 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

2,0 g (9,2 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim wordt opgelost in 20 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,5 g (10,1 mmol) 10-camforylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,4 g (13,8 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 50 min. bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door filtschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (3:7) als elutiemiddel, waarbij 2,2 g (5,0 mmol; 54%) 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat) als kleurloze vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,38-1,50 (m, 1H), 1,54-1,80 (m, 1H), 1,90-2,58 (m, 11H), 3,25-3,38 (m, 1H), 3,83(Z)/3,88(E) (d, 1H), 7,03-7,28 (m, 3H). Het ¹H-NMR-spectrum laat zien dat het product een 3:2-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties.

Voorbeeld XI: 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfonaat)

20

2,0 g (9,2 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim (dat is bereid zoals wordt beschreven in voorbeeld X.2) wordt opgelost in 30 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,3 g (10,1 mmol) 1-naftylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,4 g (13,8 mmol) triethylamine. Nadat het reactiemengsel 60 min. bij 0°C is geroerd wordt het uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door filtschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (3:7) als elutiemiddel, waarbij 3,0 g (7,3 mmol; 80%) 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfonaat) als witte vaste stof, smp. 85-124°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1,71(E)/2,03(Z) (s, 3H), 2,28(E)/2,39(Z) (s, 3H), 6,77-7,13 (m, 3H), 7,54-7,78 (m, 3H), 7,95-8,03 (m, 1H), 8,15-8,23 (m, 1H), 8,35-8,70 (m, 2H). Het ¹H-

NMR-spectrum laat zien dat het product een 7:3-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties.

Voorbeeld XII: 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(2-naftylsulfonaat)

5

2,0 g (9,2 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim (dat is bereid zoals wordt beschreven in voorbeeld X.2) wordt opgelost in 30 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,3 g (10,1 mmol) 2-naftylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,4 g (13,8 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 60 min. bij 0°C geroerd, uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door filtschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (3:7) als elutiemiddel, waarbij 2,1 g (5,3 mmol; 57%) 2,2,2-trifluor-1-(2,4-dimethylfenyl)ethanonoxim-O-(2-naftylsulfonaat) als kleurloze vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2,05(E)/2,10(Z) (s, 3H), 2,31(E)/2,35(Z) (s, 3H), 6,92-7,13 (m, 3H), 7,61-7,77 (m, 2H), 7,88-8,08 (m, 4H), 8,61 (s, 1H). Het ¹H-NMR-spectrum laat zien dat het product een 7:3-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties.

20

Voorbeeld XIII: 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

XIII.1: 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanon

25

50,0 g (0,416 mol) mesityleen en 50,8 g (0,416 mol) 4-dimethylaminopyridine worden in 600 ml CH₂Cl₂ gemengd en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt druppelsgewijs 87,4 g (0,416 mol) trifluorazijnzuuranhydride toegevoegd, gevolgd door 128 g (0,957 mol) AlCl₃ in porties. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd, uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met CH₂Cl₂. De organische fase wordt gewassen met water, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt bij 100°C/1 mm Hg gedestilleerd, waarbij 44,6 g van het ruwe product als

kleurloze vloeistof wordt verkregen. Het ruwe product wordt zondr verdere zuivering in de volgende stap gebruikt.

XIII.2: 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim

5

6,3 g (0,029 mol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanon wordt bij 80°C opgelost in 30 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 2,0 g (0,029 mol) hydroxylammoniumchloride en 4,1 g (0,050 mol) natriumacetaat, opgelost in 15 ml water, toegevoegd. het reactiemengsel wordt een ancht onder terugvloei koeling ge-
 10 kookt, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit 20 ml hexaan, waarbij 1,9 g 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim in de vorm van witte kristallen, smp. 119-125°C, wordt verkregen.

15

XIII.3: 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

1,8 g (7,8 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim wordt opge-
 lost in 20 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,2 g (8,6 mmol)
 20 10-camforylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,2 g (11,7 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 50 min. bij 0°C ge-
 roerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en gecon-
 centreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met
 25 ethylacetaat en hexaan (1:4) als elutiemiddel, waarbij 3,4 g (7,6 mmol; 97%) 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat) als kleurloze vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,40-1,49 (m, 1H), 1,65-1,75 (m, 1H), 1,93-2,47 (m, 14H), 3,35 (d, 1H), 3,84 (d, 1H), 7,12 (s, 2H).

30

Voorbeeld XIV: 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfo-
naat)

2,0 g (8,7 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim (dat is bereid
5 zoals is beschreven in voorbeeld XIII.2) wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in
een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,2 g (9,5 mmol) 1-naftylsulfonylchloride toege-
voegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,3 g (13,0 mmol) triethyl-
amine. Het reactiemengsel wordt 150 min. bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en
geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een
10 zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd
door herkristallisatie uit 5 ml methanol, waarbij 1,5 g (3,6 mmol; 41%) 2,2,2-trifluor-1-
(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfo-naat) als witte vaste stof, smp. 137-
145°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-
spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1,88-2,39 (m, 9H), 6,49-7,12 (m, 2H), 7,56-7,72 (m, 3H),
15 8,00 (t, 1H), 8,22 (d, 1H), 8,37-8,54 (m, 2H).

Voorbeeld XV: 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(2-naftylsulfo-
naat)

20 2,0 g (8,7 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim (dat is bereid
zoals is beschreven in voorbeeld XIII.2) wordt opgelost in 50 ml THF en afgekoeld in
een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,2 g (9,5 mmol) 2-naftylsulfonylchloride toege-
voegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,4 g (14,3 mmol) triethyl-
amine. Het reactiemengsel wordt 210 min. bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en
geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een
25 zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd
door herkristallisatie uit een oplossing van hexaan en ethylacetaat (9:1), waarbij 1,5 g
(3,6 mmol; 41%) 2,2,2-trifluor-1-(2,4,6-trimethylfenyl)ethanonoxim-O-(1-naftylsulfo-
naat) als witte vaste stof, smp. 106-113°C, wordt verkregen. De structuur wordt beves-
30 tigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2,21 (s, 3H), 2,30 (s,
6H), 7,01 (s, 2H), 7,63-7,76 (m, 2H), 7,96 (t, 2H), 8,03 (d, 2H), 8,62 (s, 1H).

Voorbeeld XVI: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat

XVI.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanon

5 29,0 g (0,268 mol) anisool en 32,8 g (0,268 mol) 4-dimethylaminopyridine worden in 300 ml CH_2Cl_2 gemengd en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing werd druppelsgewijs 56,3 g (0,268 mol) trifluorazijnzuuranhydride toegevoegd, gevolgd door 82,2 g (0,616 mol) AlCl_3 in porties. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met CH_2Cl_2 . De organische fase wordt gewassen met water, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (5:95), waarbij 37,8 g van het product als een bruinachtige vloeistof wordt verkregen.

15 XVI.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim

37,2 g (0,182 mol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanon wordt bij 80°C opgelost in 150 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 13,3 g (0,191 mol) hydroxylammoniumchloride en 25,4 g (0,309 mol) natriumacetaat, opgelost in 75 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 4 uur onder terugvloeiokoeling gekookt. Het mengsel wordt uitgegoten in ijswater en het precipitaat wordt gefiltreerd, waarbij 30,0 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim als lichtgele vaste stof wordt verkregen. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende reactiestap gebruikt.

25

XVI.3: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat)

6,5 g (30,0 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim wordt opgelost in 25 ml THF en afgekoeld in ene ijsbad. Aan de oplossing wordt 3,8 g (33,0 mmol) methaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 4,6 g (45,0 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 5 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu

wordt gezuiverd door herkristallisatie uit 15 ml ethanol, waarbij 5,9 g (20,0 mmol; 67%) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat) als witte vaste stof, smp. 47-51°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 3,27 (s, 3H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,55 (d, 2H).

Voorbeeld XVII: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat

XVII.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanon

10

50,0 g (0,403 mol) thioanisool en 49,2 g (0,403 mol) 4-dimethylaminopyridine worden in 500 ml CH₂Cl₂ gemengd en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt druppelsgewijs 84,6 g (0,403 mol) trifluorazijnzuuranhydride toegevoegd, gevolgd door 123,0 g (0,926 mol) AlCl₃ in porties. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd, uitgegoten in water en geëxtraheerd met CH₂Cl₂. De organische fase wordt gewassen met water, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd, waarbij 50,0 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanon als gele vaste stof wordt verkregen. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende reactiestap gebruikt.

20

XVII.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim

49,3 g (0,224 mol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanon wordt bij 80°C opgelost in 250 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 16,3 g (0,235 mol) hydroxylammoniumchloride en 31,2 g (0,381 mol) natriumacetaat, opgelost in 125 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 6,5 uur onder terugvloeiëkoeling gekookt en uitgegoten in ijswater. Filtratie van het precipitaat geeft 51,1 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim als gele vaste stof. Het ruwe product wordt zonder verdere zuivering in de volgende reactiestap gebruikt.

30

XVII.3: 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat)

5,9 g (25,0 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim wordt opgelost in 30 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 3,2 g (28,0 mmol) methylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 3,8 g (38,0 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 5 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit 30 ml ethanol, waarbij 3,9 g (12,4 mmol; 50%) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylthiofenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat) als lichtgeelachtige vaste stof, smp. 87-90°C, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 2,52 (s, 3H), 3,26 (s, 3H), 7,31 (d, 2H), 7,47 (d, 2H).

Voorbeeld XVIII: 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat

XVIII.1: 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanon

13,8 g (0,10 mol) 1,2-dimethoxybenzeen en 12,2 g (0,10 mol) 4-dimethylaminopyridine worden in 75 ml CH₂Cl₂ gemengd en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt druppelsgewijs 21,0 g (0,10 mol) trifluorazijnzuuranhydride toegevoegd, gevolgd door 32,0 g (0,24 mol) AlCl₃ in porties. Het reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met CH₂Cl₂. De organische fase wordt gewassen met water, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (1:9), waarbij 2,9 g van het product als witte vaste stof wordt verkregen.

XVIII.2: 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim

30

2,9 g (9,7 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanon wordt bij 80°C opgelost in 12 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 0,83 g (12,0 mmol) hydroxylammoniumchloride en 1,2 g (15,0 mmol) natriumacetaat, opgelost in 6 ml

water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 7,5 uur onder terugvloeiokoeling gekookt, uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ether. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd, waarbij 2,3 g 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim wordt verkregen. Het ruwe product wordt zondre verdere zuivering in de volgende reactiestap gebruikt.

XVIII.3: 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim-O-methylsulfonaat

2,3 g (9,0 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim wordt opgelost in 20 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 1,2 g (10,0 mmol) methylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,5 g (15,0 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 5 uur bij 0°C geroerd, uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit 15 ml ethanol, waarbij 2,2 g (6,7 mmol; 74%) 2,2,2-trifluor-1-(3,4-dimethoxyfenyl)ethanonoxim-O-(methylsulfonaat) als witte vaste stof, smp. $105-107^\circ\text{C}$, wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 3,27 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 6,96 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,20 (d, 1H).

Voorbeeld XIX: 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

XIX.1: 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim

10 g (0,037 mol) 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanon wordt bij 80°C opgelost in 30 ml ethanol. Aan de oplossing worden druppelsgewijs 2,6 g (0,038 mol) hydroxylammoniumchloride en 5,1 g (0,062 mol) natriumacetaat, opgelost in 15 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 6 uur onder terugvloeiokoeling gekookt. Het mengsel wordt uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit 5 ml hexaan, waarbij 4,7 g

2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim als witte vaste stof, smp. 57-60°C, wordt verkregen.

XIX.2: 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat)

5

2,0 g (10,6 mmol) 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim wordt opgelost in 40 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,9 g (11,6 mmol) 10-camforylsulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,6 g (16,0 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 4,5 uur bij 0°C geroerd, 10 uitgedoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door flitschromatografie over silikagel met ethylacetaat en hexaan (1:9) als elutiemiddel, waarbij 2,3 g (4,6 mmol; 43%) 2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-fenylbutanonoxim-O-(10-camforylsulfonaat) als lichtgele vloeistof wordt verkregen.

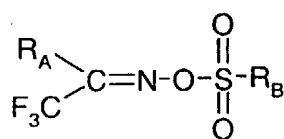
15 De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,40-1,50 (m, 1H), 1,66-1,73 (m, 1H), 1,92-2,18 (m, 3H), 2,31-2,54 (m, 2H), 3,28(Z)/3,33(E) (d, 1H), 3,83(Z)/3,93(E) (d, 1H), 7,37-7,63 (m, 5H). Het ¹H-NMR-spectrum laat zien dat het product een 3:2-mengsel is van de Z- en E-isomeren. De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-con-

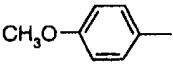
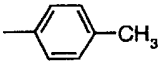
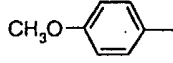
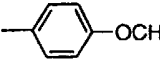
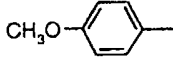
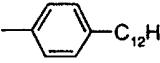
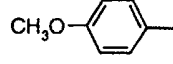
20 formaties.

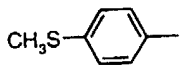
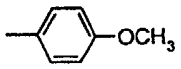
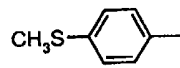
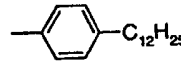
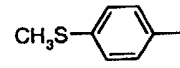
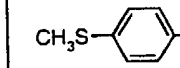
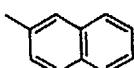
Voorbeelden XX-XXXVI:

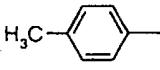
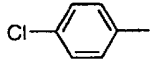
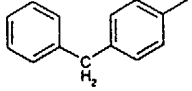
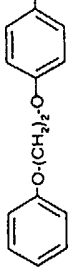
De verbindingen van de voorbeelden XX tot en met XXXVI worden verkregen 25 volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I.2, onder toepassing van de desbetreffende educten. De structuren en fysische gegevens worden vermeld in tabel A.

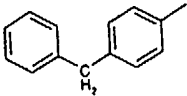
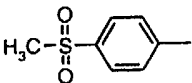
Tabel A



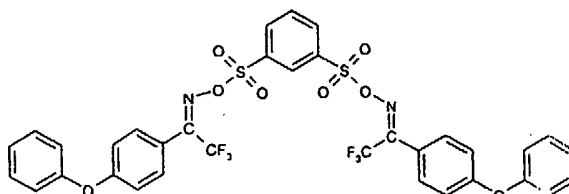
Vb.	Structuur		Zuivering	Toestand: smp. (°C)/ ¹ H-NMR [δ(ppm)]
	R _A	R _B		
XX			herkristallisatie uit ethanol	witte vaste stof, 112-115/ 2,48 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,38 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,90 (d, 2H)
XXI			herkristallisatie uit methanol	witte vaste stof, 94-97/ 3,85 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,03 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,95 (d, 2H)
XXII			chromatografie (hexaan:ethyl-acetaat = 95:5)	lichtgele vloeistof/ 0,73-1,79 (m, 23H), 2,48-2,85 (m, 2H), 3,85 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,30-7,39 (m, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,88-7,95 (m, 2H)
XXIII		-C ₈ H ₁₇	chromatografie (hexaan:ethyl-acetaat = 9:1)	lichtgele vloeistof/ 0,87 (t, 3H), 1,21-1,52 (m, 10H), 1,82-1,92 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,37 (s, 3H), 6,99 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)

XXIV			herkristallisatie uit hexaan/ethyl- acetaat	witte vaste stof, 85- 86/ 2,51 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 7,04 (d, 2H), 7,28 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,95 (d, 2H)
XXV			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 95:5)	gele vloeistof/ 0,75- 1,78 (m, 23H), 2,52(E) (s, 3H), 2,54- 2,85 (m, 2H), 7,02- 7,43 (m, 6H), 7,88- 7,95 (m, 2H)
XXVI		-C ₈ H ₁₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 95:5)	witte vaste stof, 40- 41/ 0,82 (t, 3H), 1,13- 1,31 (m, 8H), 1,33- 1,43 (m, 2H), 1,74- 1,84 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 3,33 (t, 2H), 7,24 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
XXVII			herkristallisatie uit toluen	witte vaste stof, 122- 128/ 2,52 (s, 3H), 7,28 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,65-7,77 (m, 2H), 7,92-8,07 (m, 4H), 8,62 (s, 1H)
XXVIII		-CH ₃	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 4:1)	witte vaste stof, 58- 60/ 2,19(E)/2,38(Z) (s, 3H), 3,25 (s, 3H), 7,17-7,47 (m, 4H). Z:E = 1:1

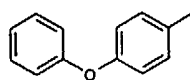
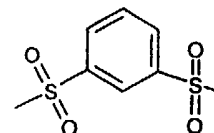
XXIX		-C ₆ H ₅	herkristallisatie uit ethanol	witte vaste stof, 63-75/ 2,40 (s, 3H), 7,20-7,35 (m, 4H), 7,53-7,76 (m, 3H), 8,03 (d, 2H)
XXX		-C ₆ H ₅	chromatografie (hexaan:ethyl-acetaat = 9:1)	witte vaste stof, 68-76/ 7,33-7,78 (m, 7H), 7,97-8,08 (m, 2H)
XXXI	mengsel van α- en β-naftyl	-CH ₃	chromatografie (hexaan:ethyl-acetaat = 5:1)	bruingele vaste stof, 55-57/ 3,25/3,27/3,30 (s, 3H), 7,47-8,05 (m, 7H); mengsel van α-, β-, E-, Z-isomeren
XXXII		-CH ₃	chromatografie (hexaan:ethyl-acetaat = 5:1)	gele olie/ 3,24 (s, 3H), 4,04 (s, 2H), 7,19 (m, 9H)
XXXIII		-CH ₃	chromatografie CH ₂ Cl ₂	witte vaste stof, 92-96/ 3,24 (s, 3H), 4,31-4,40 (m, 4H), 6,92-7,07 (m, 5H), 7,28-7,33 (m, 2H), 7,51-7,61 (m, 2H)

XXXIV	mengsel van α - en β -naftyl	$-\text{C}_3\text{H}_7$	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	gele olie/ 1,11 (t, 3H), 1,99 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 7,44-8,02 (m, 7H); mengsel van α -, β -, E- en Z-isomeren
XXXV		$-\text{C}_3\text{H}_7$	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	gele olie/ 1,08 (t, 3H), 1,90 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 7,19-7,43 (m, 9H)
XXXVI		$-\text{C}_3\text{H}_7$	precipitatie met $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	witte vaste stof, 130

5

Voorbeeld XXXVII:

10

Verbinding met de formule III, R_1 is; R_2 is F; R_3' is

15

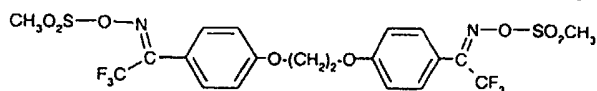
De verbinding van voorbeeld XXXVII wordt bereid door het laten reageren van 2 mol van het desbetreffende oxim met een mol van het desbetreffende dichloride vol-

1014545

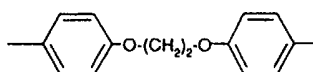
gens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I.2. De verbinding is een witte vaste stof met een smeltpunt van 111-112°C. ¹H-NMR-gegevens [ppm]: 7,00-7,13 (m, 8H), 7,20-7,28 (m, 2H), 7,38-7,48 (m, 8H), 7,87 (t, 1H), 8,36 (d, 2H), 8,63 (s, 1H).

5

Voorbeeld XXXVIII:



10



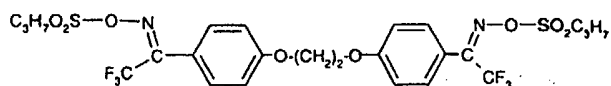
Verbinding met de formule II; R₁' is

; R₂ is F; R₃ is -SO₂CH₃

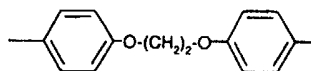
De verbinding van voorbeeld XXXVIII wordt bereid door het laten reageren van 1 mol van het desbetreffende bisoxim met 2 mol van het desbetreffende chloride volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I.2. De verbinding wordt geïsoleerd door chromatografie met hexaan:ethylacetaat (5:1) en is een lichtgele vloeistof. ¹H-NMR-gegevens [ppm]: 3,25/3,27 (s, 6H), 4,43 (s, 4H), 7,02-7,08 (m, 4H), 7,53-7,62 (m, 4H).

20

Voorbeeld XXXIX:



25



Verbinding met de formule II; R₁' is

; R₂ is F; R₃ is -SO₂C₂H₅

30

De verbinding van voorbeeld XXXIX wordt bereid zoals is beschreven in voorbeeld XXXVIII. De verbinding wordt geïsoleerd door chromatografie met hexaan:ethylacetaat (5:1) en is een oranje vloeistof. ¹H-NMR-gegevens [ppm]: 1,12 (t, 6H),

1,88-2,02 (m, 4H), 3,34-3,43 (m, 4H), 4,43 (s, 4H), 7,00-7,07 (m, 4H), 7,51-7,61 (m, 4H).

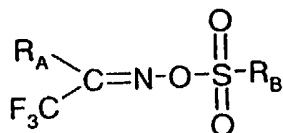
Voorbeelden XL-LXXIV:

5

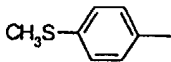
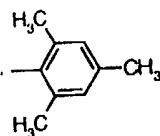
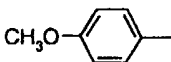
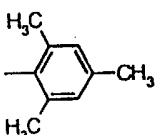
De verbindingen van de voorbeelden XL tot en met LXXIV worden verkregen volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I.2, onder toepassing van de desbetreffende educten. De structuren en fysische gegevens worden vermeld in tabel B.

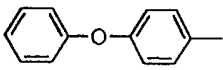
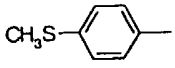
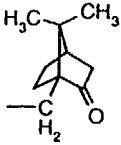
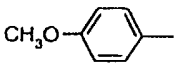
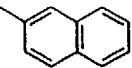
10

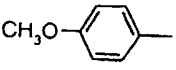
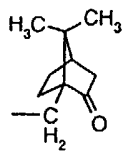
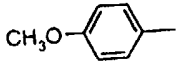
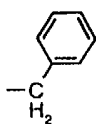
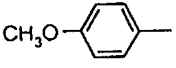
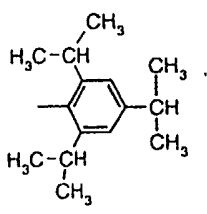
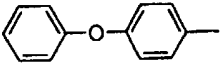
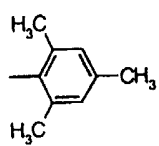
Tabel B

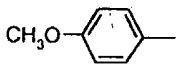
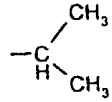
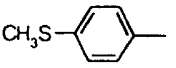
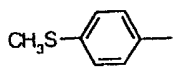
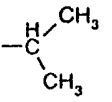
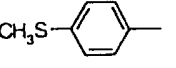
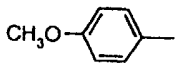


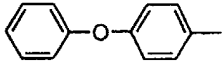
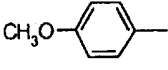
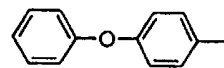
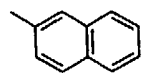
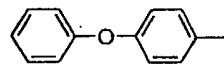
15

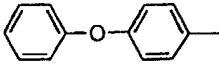
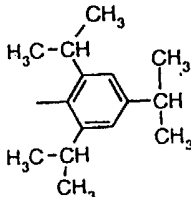
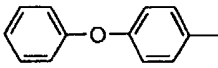
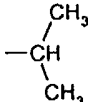
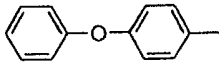
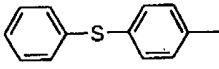
Vb.	Structuur		Zuivering	Toestand: smp.(°C) ¹ H-NMR [δ(ppm)]
	R _A	R _B		
XL			herkristallisatie uit methanol/ ethylacetaat	witte vaste stof, 126-127/ 2,34 (s, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 7,04 (s, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
XLI			herkristallisatie uit methanol	witte vaste stof, 101-102/ 2,34 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 3,87 (s, 3H), 6,96- 7,03 (m, 4H), 7,46 (d, 2H)

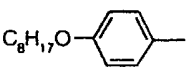
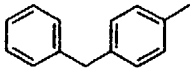
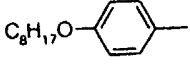
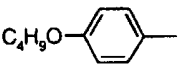
XLII		-CH ₃	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 4:1)	witte vaste stof, 71- 73/ 3,26 (s, 3H), 7,06 (d, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,24 (t, 1H), 7,43 (t, 2H), 7,53 (d, 2H)
XLIII			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 85:15)	lichtgele vloeistof/ 0,93 (t, 3H), 1,13 (s, 3H), 1,40-1,48 (m, 1H), 1,67-1,75 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,33-2,46 (m, 2H), 2,52 (s, 3H), 3,34 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 7,32 (d, 2H), 7,47 (d, 2H)
XLIV			herkristallisatie uit methanol	witte vaste stof, 85- 87/ 3,87 (s, 3H), 6,98 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,63-7,76 (m, 2H), 7,93-8,00 (m, 2H), 8,03 (d, 2H), 8,63 (s, 1H)

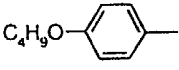
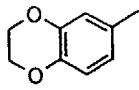
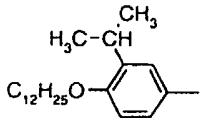
XLV			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 3:1)	kleurloze vloeistof/ 0,93 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,40-1,49 (m, 1H), 1,68-1,77 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,35-2,46 (m, 2H), 3,35 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
XLVI			herkristallisatie uit hexaan/ ethylacetaat	witte vaste stof, 81- 82/ 3,84 (s, 3H), 4,68 (s, 2H), 6,93 (d, 2H), 7,36 (d, 2H), 7,42 (s, 5H)
XLVII			herkristallisatie uit hexaan	witte vaste stof, 87- 88/ 1,21 (d, 12H), 1,28 (d, 6H), 2,93 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 4,06 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,19 (s, 2H), 7,49 (d, 2H)
XLVIII			herkristallisatie uit hexaan	witte vaste stof, 78- 80/ 2,35 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 6,98- 7,07 (m, 4H), 7,10 (d, 2H), 7,23 (t, 1H), 7,39-7,47 (m, 4H)

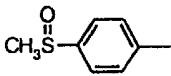
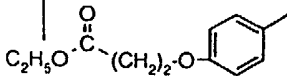
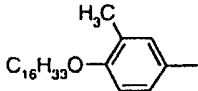
XLIX			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	lichtgele vloeistof/ 1,47 (d, 6H), 3,81 (m, 1H), 3,87 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
L		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	witte vaste stof, 69- 70/ 1,12 (t, 3H), 1,94 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 3,39 (t, 2H), 7,30 (d, 2H), 7,45 (d, 2H)
LI			herkristallisatie uit hexaan/ ethylacetaat	witte vaste stof, 51- 52/ 1,47 (d, 6H), 2,52 (s, 3H), 3,80 (m, 1H), 7,32 (d, 2H), 7,46 (d, 2H)
LII		-C ₄ H ₉	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	kleurloze vloeistof/ 0,96 (t, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,87 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 3,40 (t, 2H), 7,32 (d, 2H), 7,46 (d, 2H)
LIII		-C ₄ H ₉	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	bruingele vloeistof/ 0,97 (t, 3H), 1,50 (m, 2H), 1,87 (m, 2H), 3,42 (t, 2H), 3,87 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)

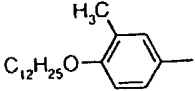
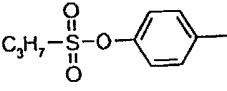
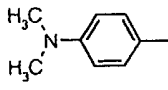
LIV			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	witte vaste stof, 90- 91/ 3,93 (s, 3H), 6,98-7,12 (m, 6H), 7,22 (t, 1H), 7,38- 7,46 (m, 4H), 7,95 (d, 2H)
LV			herkristallisatie uit 2-propanol	witte vaste stof, 147-148/ 7,03 (d, 2H), 7,09 (d, 2H), 7,21 (t, 1H), 7,38- 7,45 (m, 4H), 7,63- 7,77 (m, 2H), 7,92- 8,04 (m, 4H), 8,63 (s, 1H)
LVI		-C ₈ H ₁₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 9:1)	bruine vloeistof/ 0,84-0,93 (m, 3H), 1,20-1,40 (m, 8H), 1,40-1,54 (m, 2H), 1,88(Z)/2,05(E) (m, 2H), 3,42(Z)/ 3,65(E) (t, 2H), 7,00-7,12 (m, 4H), 7,22 (t, 1H), 7,40 (t, 2H), 7,50 (d, 2H). E:Z = 1:3. De sig- nalen worden tenta- tief toegekend aan de E- en Z-isomeren

LVII			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 6:1)	witte vaste stof, 70- 72/ 1,17-1,30 (m, 18H), 2,93 (m, 1H), 4,05 (m, 2H), 6,98- 7,12 (m, 4H), 7,15- 7,27 (m, 3H), 7,37- 7,48 (m, 4H)
LVIII			chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	witte vaste stof, 67- 68/ 1,48 (d, 6H), 3,82 (m, 1H), 6,98- 7,12 (m, 4H), 7,22 (t, 1H), 7,43 (t, 2H), 7,50 (d, 2H)
LIX		-C ₄ H ₉	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 8:1)	kleurloze vloeistof/ 0,98 (t, 3H), 1,50 (m, 2H), 1,88 (m, 2H), 3,41 (t, 2H), 7,00-7,14 (m, 4H), 7,22 (t, 1H), 7,42 (t, 2H), 7,51 (d, 2H)
LX		-CH ₃	chromatografie (hexaan:di- chloormethaan = 1:1)	witte vaste stof, 101-103/ 3,25 (s, 3H), 7,23 (d, 2H), 7,37-7,58 (m, 7H)

LXI		-CH ₃	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	witte vaste stof, 54- 55/ 0,90 (t, 3H), 1,22-1,40 (m, 8H), 1,40-1,52 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 3,27 (s, 3H), 4,00 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
LXII		-CH ₃	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 6:1)	gele vloeistof/ 3,25 (s, 3H), 4,05 (s, 2H), 7,18-7,35 (m, 7H), 7,45 (d, 2H)
LXIII		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 9:1)	kleurloze vloeistof/ 0,89 (t, 3H), 1,11 (t, 3H), 1,24-1,40 (m, 8H), 1,41-1,52 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,00 (t, 3H), 6,98 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
LXIV		-CH ₃	herkristallisatie uit 2-propanol	witte vaste stof, 52- 53/ 0,99 (t, 3H), 1,51 (m, 2H), 1,79 (m, 2H), 3,26 (s, 3H), 4,03 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)

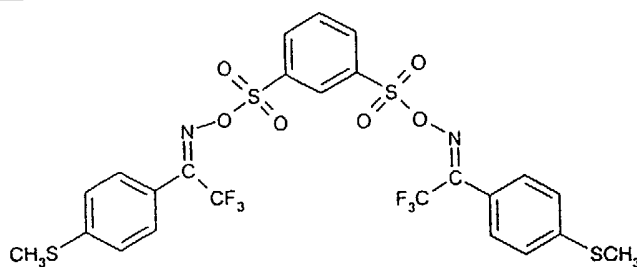
LXV		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	lichtgele vloeistof/ 0,98 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,78 (m, 2H), 1,92 (m, 2H), 3,38 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,52 (d, 2H)
LXVI		-C ₃ H ₇	herkristallisatie met ethanol	witte vaste stof, 98/ 1,11 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,32 (m, 4H), 6,97 (d, 1H), 7,05 (m, 2H)
LXVII		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 5:1)	gele vloeistof/ 1,12 (t, 3H), 1,98 (m, 2H), 3,45 (t, 2H), 7,22-7,27 (m, 1H), 7,77-7,85 (m, 2H)
LXVIII		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 20:1)	gele vloeistof/ 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,18-1,43 (m, 22H), 1,44-1,53 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,95 (m, 2H), 3,28- 3,42 (m, 3H), 4,01 (t, 2H), 6,84-6,90 (m, 1H), 7,38-7,42 (m, 2H)

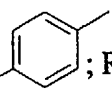
LXIX		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 3:1)	kleurloze vloeistof/ 1,17 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 2,80 (s, 3H), 3,42 (t, 2H), 7,65 (d, 2H), 7,78 (d, 2H)
LXX		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 3:1)	kleurloze vloeistof/ 1,10 (t, 3H), 1,27 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 2,82 (t, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,20 (q, 2H), 4,30 (m, 4H), 7,02 (d, 2H), 7,51 (d, 2H)
LXXI		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 13:1)	witte vaste stof, 38- 40/ 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,22- 1,42 (m, 24H), 1,42- 1,53 (m, 2H), 1,78- 1,86 (m, 2H), 1,88- 1,98 (m, 2H), 2,25 (s, 3H), 3,38 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,88 (d, 1H), 7,32 (s, 1H), 7,40 (d, 1H)

LXXII		-C ₃ H ₇	chromatografie (dichloor-me- thaan)	lichtgele vloeistof/ 0,89 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,20-1,41 (m, 16H), 1,42-1,53 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 3,40 (t, 2H), 4,01 (t, 2H), 6,87 (d, 1H), 7,33 (s, 1H), 7,40 (d, 1H)
LXXIII		-C ₃ H ₇	herkristallisatie uit ethanol	witte vaste stof, 73- 74/ 1,08-1,18 (m, 6H), 1,94 (m, 2H), 2,07 (m, 2H), 3,32 (t, 2H), 3,40 (t, 2H), 6,94 (d, 2H), 7,57 (d, 2H)
LXXIV		-C ₃ H ₇	chromatografie (hexaan:ethyl- acetaat = 3:1)	gele vaste stof, 105/ 1,08 (t, 3H), 1,90 (m, 2H), 3,04 (s, 6H), 3,38 (t, 2H), 6,69 (d, 2H), 7,58 (d, 2H)

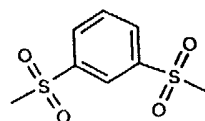
Voorbeeld LXXV:

5



Verbinding met de formule III, R_1 is H_3C-S- ; R_2 is F; R_3' is

10

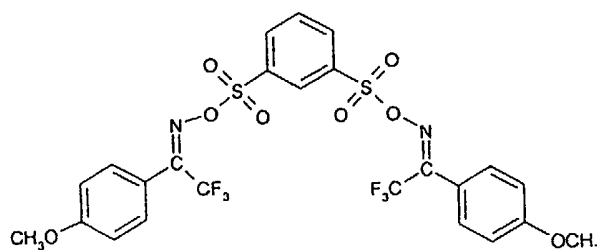


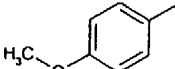
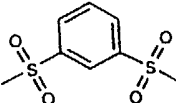
De verbinding van voorbeeld LXXV wordt bereid door het laten reageren van 2 mol van het desbetreffende oxim met een mol van het desbetreffende dichloride volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld 1.2. De verbinding wordt gezuiverd door herkristallisatie uit toluen en is een witte vaste stof met een smeltpunt van 135-137°C. ^1H -NMR-gegevens, δ [ppm]: 2,53 (s, 6H), 7,32 (d, 4H), 7,39 (d, 4H), 7,88 (t, 1H), 8,36 (d, 2H), 8,63 (s, 1H).

20

Voorbeeld LXXVI:

25

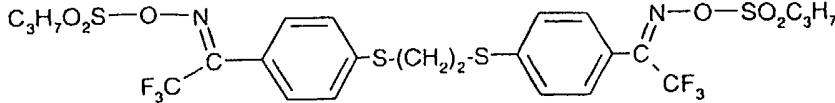


Verbinding met de formule III, R_1 is  ; R_2 is F; R_3' is 

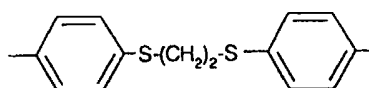
5

De verbinding van voorbeeld LXXVI wordt bereid door het laten reageren van 2 mol van het desbetreffende oxim met een mol van het desbetreffende dichloride volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I.2. De verbinding wordt gezuiverd door herkristallisatie uit ethanol en is een witte vaste stof met een smeltpunt van 127-128°C. $^1\text{H-NMR}$ -gegevens, δ [ppm]: 3,88 (s, 6H), 6,98 (d, 4H), 7,47 (d, 4H), 7,87 (t, 1H), 8,35 (d, 2H), 8,62 (s, 1H).

15

Voorbeeld LXXVII: 

20



Verbinding met de formule II; R_1' is  ; R_2 is F; R_3 is $-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$

25

De verbinding van voorbeeld LXXVII wordt bereid door het laten reageren van 1 mol van het desbetreffende bisoxim met 2 mol van het desbetreffende chloride volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I.2. De verbinding wordt geïsoleerd door herkristallisatie uit methanol en is een witte vaste stof met een smeltpunt van 84-86°C. $^1\text{H-NMR}$ -gegevens, δ [ppm]: 1,11 (t, 6H), 1,93 (m, 4H), 3,24 (s, 4H), 3,40 (t, 4H), 7,37 (d, 4H), 7,44 (d, 4H).

Voorbeeld LXXVIII: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfo-
naat) (mengsel van E- en Z-isomeren)

5 LXXVIII.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van E- en Z-iso-
meren)

10 10 g (49,0 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanon wordt opgelost in 100
ml ethanol. Aan de oplossing worden 4,1 g (58,8 mmol) hydroxylammoniumchloride
en 11,9 ml (147 mmol) pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 4 uur onder
terugvloei-cooling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp van een
rotatieverdamp-
15 ml en 50 ml ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een waterige oplos-
sing van kaliumwaterstofsulfaat, water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd
en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door chromatografie met dichloor-
15 methaan, waarbij 5,3 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim als witte vaste
stof met een smeltpunt van 62-80°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan
de hand van het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum (CDCl_3). $\delta\delta$ [ppm]: 3,84 (s, 3H), 6,93(E)/6,99(Z)
(d, 2H), 7,45(E)/7,55(Z) (d, 2H), 8,78 (br s, 1H). De signalen worden tentatief toege-
kend aan de E- en Z-conformaties. Het spectrum laat zien dat de verbinding een meng-
20 sel is van de E- en Z-isomeren. Er wordt bepaald dat de verhouding E:Z van het meng-
sel 1:1 bedraagt.

LXXVIII.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat)
(mengsel van E- en Z-isomeren)

25

3,7 g (17,0 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van
isomeren) wordt opgelost in 20 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing
wordt 2,7 g (18,7 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het
druppelsgewijs toevoegen van 3,6 ml (25,5 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel
30 wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat.
De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4
gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door chromatografie met
dichloormethaan, waarbij 5,4 g (16,5 mmol; 97%) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)-

ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) als lichtgele vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 1,11 (t, 3H), 1,88-2,02 (m, 2H), 3,34-3,43 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 6,95-7,03 (m, 2H), 7,52-7,58 (m, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren.

Voorbeeld LXXIX: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)

10 LXXIX.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer)

118,5 g (0,58 mol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanon wordt opgelost in 470 ml ethanol en tot 80°C verwarmd. Aan de oplossing worden 42,4 g (0,61 mol) hydroxylammoniumchloride en 80,9 g (0,99 mol) natriumacetaat, opgelost in 240 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 5 uur onder terugvloeiokoeling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp van een rotatieverdamer. Het residu wordt uitgegoten in 500 ml water en er precipiteert een witte vaste stof. De vaste stof wordt geïsoleerd door filtratie en gespoeld met water en gezuiverd door herkristallisatie uit toluen, waarbij 73,1 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim als witte vaste stof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 3,84 (s, 3H), 6,99 (d, 2H), 7,55 (d, 2H), 9,11 (br s, 1H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, dat tentatief wordt aangeduid als de Z-conformatie.

25 LXXIX.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)

12,0 g (54,8 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer) wordt opgelost in 100 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 9,4 g (65,7 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 8,3 g (82,1 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4

gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door chromatografie met dichloormethaan, waarbij 15,8 g (48,6 mmol; 89%) 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) als lichtgele vloeistof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]:

5 1,11 (t, 3H), 1,94 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, dat tentatief wordt aangeduid als de Z-conformatie.

Voorbeeld LXXX: 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat)

10 (mengsel van E- en Z-isomeren)

LXXX.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van de E- en Z-isomeren)

15 122 g (0,46 mol) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanon wordt opgelost in 370 ml ethanol en verwarmd tot 80°C. Aan de oplossing worden 33,3 g (0,48 mol) hydroxylammoniumchloride en 63,7 g (0,78 mol) natriumacetaat, opgelost in 190 ml water, toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 5,5 uur onder terugvloei koeling gekookt en uitgegoten in water. Er precipiteert een lichtgele vaste stof. De vaste stof wordt geïsoleerd door filtratie en gespoeld met water en toegevoegd aan hexaan en 20 min. op

20 60°C verarmd. Na afkoelen wordt de vaste stof geïsoleerd en gespoeld met hexaan, waarbij 109 g 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim als witte vaste stof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 7,00-7,10 (m, 4H), 7,18 (t, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,55 (d, 2H), 9,35 (br s,

25 1H).

LXXX.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (mengsel van de E- en Z-isomeren)

30 10 g (35,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van isomeren) wordt opgelost in 70 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 7,2 g (50,2 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 6,3 g (62,7 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel

wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door chromatografie met hexaan/ethylacetaat (5:1), waarbij 8,0 g (20,7 mmol; 58%) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxy-
 5 fenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) als witte vaste stof met een smeltpunt van 48-53°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1,07-1,18 (m, 3H), 1,92(Z)/2,10(E) (m, 2H), 3,40(Z)/3,67(E) (t, 2H), 7,00-7,12 (m, 4H), 7,15-7,28 (m, 1H), 7,34-7,45 (m, 2H), 7,51 (d, 2H). De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties. Het
 10 spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren. Er wordt bepaald dat de verhouding E:Z van het mengsel 1:5 bedraagt.

Voorbeeld LXXXI: 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)

15

LXXXI.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer)

35 g (124 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van E- en Z-isomeren) dat is bereid volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld
 20 LXXX.1 wordt opgelost in 300 ml dichloormethaan. Aan de oplossing wordt 1,1 ml geconcentreerd HCl toegevoegd en er wordt 4,5 uur bij kamertemperatuur geroerd. Het reactiemengsel wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd, waarbij 33,4 g 2,2,2-trifluor-1-(4-methoxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer) als witte vaste stof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd
 25 aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 7,00-7,12 (m, 4H), 7,19 (t, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,57 (d, 2H), 8,95 (s, 1H).

LXXXI.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)

30

10,0 g (35,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer) wordt opgelost in 80 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 5,6 g (39,1 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs

5 toevoegen van 5,4 g (53,5 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit hexaan, waarbij 12,6 g (32,5 mmol; 91%) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenoxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfo-
 10 naat) als witte vaste stof met een smeltpunt van 63-64°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1,11 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 3,40 (t, 2H), 7,05 (d, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,23 (t, 1H), 7,42 (t, 2H), 7,51 (d, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, dat tentatief wordt aangeduid als de Z-conformatie.

Voorbeeld LXXXII: 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfo-
 naat) (mengsel van de E- en Z-isomeren)

15 LXXXII.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van de E- en Z-isomeren)

20 32 g (89,3 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanon wordt opgelost in 200 ml ethanol. Aan de oplossing worden 7,4 g (107 mmol) hydroxylammoniumchloride en 21,2 g (268 mmol) pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 1,5 uur onder terugvloei-cooling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp van een rotatieverdamper. Het residu wordt uitgegoten in water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een waterige oplossing van kaliumwaterstofsulfaat, water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd.
 25 Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit hexaan/tolueen, waarbij 8,4 g 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim als witte vaste stof met een smeltpunt van 70-72°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,89 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,79 (m, 2H), 3,86-4,03 (m, 2H), 6,93(E)/6,97(Z) (d, 2H), 7,44(E)/7,53(Z) (d, 2H),
 30 8,59(Z)/8,61(E) (br s, 1H). De signalen worden tentatief toegekend aan de E- en Z-conformaties. Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren. Er wordt bepaald dat de verhouding E:Z van het mengsel 1:4 bedraagt.

LXXXII.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat)
(mengsel van de E- en Z-isomeren)

8,0 g (21,4 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim (mengsel
5 van de E- en Z-isomeren) wordt opgelost in 50 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan
de oplossing wordt 3,4 g (23,6 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd
door het druppelsgewijs toevoegen van 3,3 g (32,1 mmol) triethylamine. Het reactie-
mengsel wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethyl-
acetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven
10 MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie
uit methanol, waarbij 9,1 g (19,0 mmol; 89%) 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)-
ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) als witte vaste stof met een smeltpunt van 40-41°C
wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum
(CDCl₃). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H),
15 1,75-1,85 (m, 2H), 1,87-1,98 (m, 2H), 3,32-3,42 (m, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,93-7,00 (m,
2H), 7,48-7,57 (m, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de
E- en Z-isomeren.

Voorbeeld LXXXIII: 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propyl-
20 sulfonaat) (enkel isomeer)

LXXXIII.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer)

15 g (41,8 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanon wordt opgelost in
25 100 ml ethanol. Aan de oplossing worden 3,5 g (50,2 mmol) hydroxylammoniumchlo-
ride en 10,1 ml (125,4 mmol) pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt twee uur
onder terugvloeiakoeling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp
van een rotatieverdamer. Het residu wordt uitgegoten in 100 ml water en geëxtraheerd
met 100 ml en vervolgens met 50 ml ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen
30 met een waterige oplossing van kaliumwaterstofsulfaat, water en een zoutoplossing,
boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt opgelost in 100 ml
dichloormethaan. Aan de oplossing wordt 4,2 g geconcentreerd HCl toegevoegd. Het
reactiemengsel wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd en uitgegoten in water.

Nadat de waterige fase is verwijderd wordt de organische fase gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit hexaan, waarbij 9,7 g 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim als witte vaste stof met een smeltpunt van 75-76°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0,89 (t, 3H), 1,21-1,40 (m, 16H), 1,40-1,52 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 3,99 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,53 (d, 2H), 8,43 (s, 1H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, waaraan tentatief de Z-conformatie wordt toegekend. Als zwavelzuur wordt gebruikt in plaats van HCl, wordt eveneens een enkel isomeer van 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim verkregen.

LXXXIII.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)

7,0 g (18,7 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer) wordt opgelost in 50 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,9 g (20,6 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppels-gewijs toevoegen van 3,9 ml (28,1 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit methanol, waarbij 7,6 g (15,9 mmol; 85%) 2,2,2-trifluor-1-(4-dodecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) als witte vaste stof met een smeltpunt van 42-44°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 3,48 (t, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,53 (d, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, waaraan tentatief de Z-conformatie wordt toegekend.

Voorbeeld LXXXIV: 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (mengsel van de E- en Z-isomeren)

LXXXIV.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van de E- en Z-isomeren)

27 g (65,1 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanon wordt opgelost in 100 ml ethanol. Aan de oplossing worden 4,5 g (65,1 mmol) hydroxylammoniumchloride en 12,9 ml (163 mmol) pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 4 uur onder terugvloeiokoeling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp van een rotatieverdamer. Het residu wordt uitgegoten in water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een waterige oplossing van kaliumwaterstofsulfaat, water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit hexaan/tolueen, waarbij 13,5 g 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim als beige vaste stof met een smeltpunt van 76-80°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,75-1,84 (m, 2H), 3,96-4,02 (m, 2H), 6,89(E)/6,95(Z) (d, 2H), 7,43(E)/7,52(Z) (d, 2H), 8,28(Z)/8,43(E) (br s, 1H). De signalen worden tentatief toegerekend aan de E- en Z-conformaties. Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren. Er wordt bepaald dat de verhouding E:Z van het mengsel 7:3 bedraagt.

LXXXIV.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (mengsel van de E- en Z-isomeren)

8,0 g (18,6 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim (mengsel van de E- en Z-isomeren) wordt opgelost in 50 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 2,9 g (20,5 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 2,8 g (27,9 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie

uit methanol, waarbij 8,9 g (16,6 mmol; 89%) 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) als witte vaste stof met een smeltpunt van 56-57°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,18-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H),
 5 1,76-1,85 (m, 2H), 1,88-2,02 (m, 2H), 3,32-3,44 (m, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,93-7,00 (m, 2H), 7,48-7,56 (m, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren.

Voorbeeld LXXXV: 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)
 10

LXXXV.1: 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim (enkel isomeer)

5,3 g (12,3 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim (mengsel
 15 van de E- en Z-isomeren) dat is bereid volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld LXXXIV.1 wordt opgelost in 100 ml dichloormethaan. Aan de oplossing wordt 1,0 ml geconcentreerd HCl toegevoegd en er wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd. Het reactiemengsel wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd, waarbij 5,3 g 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxy-
 20 fenyl)ethanonoxim (enkel isomeer) als witte vaste stof met een smeltpunt van 84-85°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,95 (d, 2H), 7,52 (d, 2H), 8,06 (s, 1H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, waaraan tentatief de Z-conformatie wordt toegekend.

25

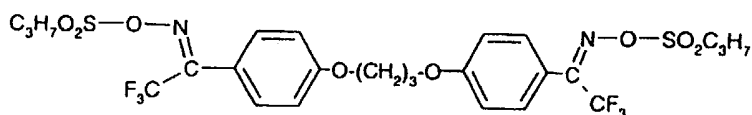
LXXXV.2: 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim-O-(1-propylsulfonaat) (enkel isomeer)

5,2 g (12,2 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanonoxim (enkel
 30 isomeer) wordt opgelost in 50 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 1,9 g (13,3 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 1,84 g (18,2 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 1 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat.

De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit methanol, waarbij 5,8 g (10,8 mmol; 89%) 2,2,2-trifluor-1-(4-hexadecyloxyfenyl)ethanon-oxim-O-(1-propylsulfonaat) als witte vaste stof met een smeltpunt van 59-60°C wordt
 5 verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3). δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,23-1,41 (m, 24H), 1,41-1,50 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,93 (m, 2H), 3,40 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,53 (d, 2H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, waaraan tentatief de Z-conformatie is toegekend.

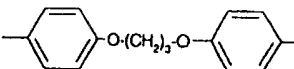
10

Voorbeeld LXXXVI:



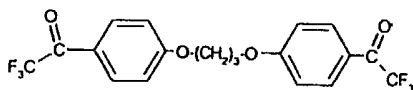
15

(mengsel van de E- en Z-isomeren)

Verbinding met de formule II; R1' is ; R_2 is F; R_3 is $-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$

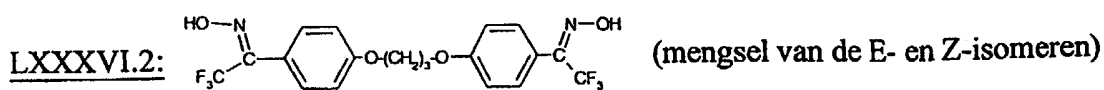
20

LXXXVI.1:



25

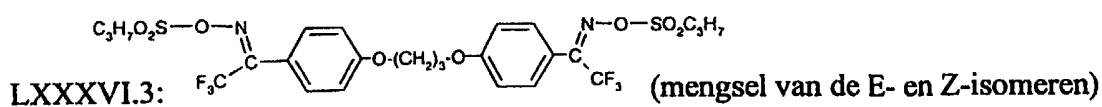
De verbinding van voorbeeld LXXXVI.1 wordt bereid door het laten reageren van een mol 1,3-difenoxypropan met 2 mol 4-dimethylaminopyridine, 2 mol trifluorazijnzuuranhydride en 5 mol AlCl_3 volgens de werkwijze die is beschreven in voor-
 30 beeld VII.1. Het ruwe product wordt gezuiverd door herkristallisatie uit toluen.



5

18,0 g (42,8 mmol) van de verbinding van voorbeeld LXXXVI.1 wordt opgelost in 100 ml ethanol. Aan de oplossing worden 6,0 g (85,7 mmol) hydroxylammoniumchloride en 16,9 g (214 mmol) pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 4 uur onder terugvloei-coeling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp van een rotatieverdamer. Het residu wordt uitgegoten in water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een waterige oplossing van kaliumwaterstofsulfaat, water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit tolueen, waarbij 16,1 g van de verbinding van voorbeeld LXXXVI.2 als witte vaste stof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum (DMSO-d_6). δ [ppm]: 2,22-2,34 (m, 2H), 4,22-4,32 (m, 4H), 7,06-7,17 (m, 4H), 7,47/7,52 (d, 4H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren.

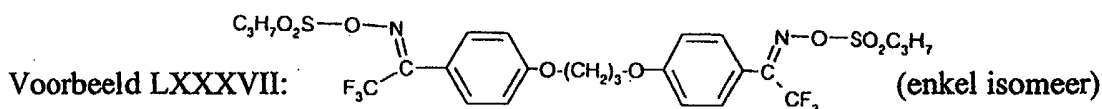
20



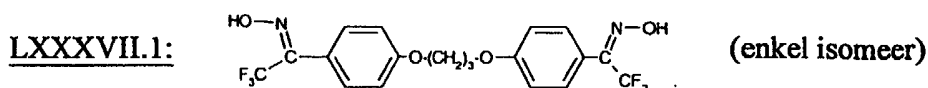
8,0 g (17,8 mmol) van de verbinding van voorbeeld LXXXVI.2 (mengsel van de E- en Z-isomeren) wordt opgelost in 80 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 5,6 g (39,1 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 5,4 g (53,3 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 2 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door chromatografie met hexaan/ethylacetaat (2:1), waarbij 10,7 g (16,1 mmol; 91%) van de verbinding van voorbeeld LXXXVI.3 als lichtgele vaste stof met een smeltpunt van $80-84^\circ\text{C}$ wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het $^1\text{H-NMR}$ -spectrum

(CDCl₃). δ [ppm]: 1,12 (t, 6h), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,35-3,45 (m, 4H), 4,25 (t, 4H), 6,98-7,06 (m, 4H), 7,54/7,58 (d, 4H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een mengsel is van de E- en Z-isomeren.

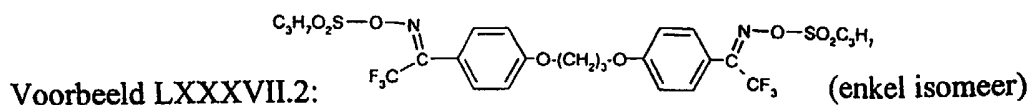
5



10



21,0 g (50,0 mmol) van de verbinding van voorbeeld LXXXVI.1 wordt opgelost in 150 ml ethanol. Aan de oplossing worden 8,4 g (120 mmol) hydroxylammoniumchloride en 23,8 g (300 mmol) pyridine toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 1,5 uur onder terugvloeiokoeling gekookt en het oplosmiddel wordt afgedestilleerd met behulp van een rotatieverdamer. Het residu wordt uitgegoten in water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met een waterige oplossing van kaliumwaterstofsulfaat, water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt opgelost in 150 ml ethylacetaat. Aan de oplossing wordt 0,43 ml geconcentreerd HCl toegevoegd en er wordt 2 uur bij kamertemperatuur geroerd. Het reactiemengsel wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit toluen, waarbij 21,4 g van de verbinding van voorbeeld LXXXVII.1 als witte vaste stof wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (DMSO-d₆). δ [ppm]: 2,43 (m, 2H), 4,42 (t, 4H), 7,30 (d, 4H), 7,70 (d, 4H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, waaraan tentatief de Z,Z-confirmatie is toegekend.



5

8,0 g (17,8 mmol) van de verbinding van voorbeeld LXXXVII.1 (enkel isomeer) wordt opgelost in 80 ml THF en afgekoeld in een ijsbad. Aan de oplossing wordt 5,6 g (39,1 mmol) 1-propaansulfonylchloride toegevoegd, gevolgd door het druppelsgewijs toevoegen van 5,4 g (53,3 mmol) triethylamine. Het reactiemengsel wordt 2 uur bij 0°C geroerd, uitgegoten in ijswater en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een zoutoplossing, boven MgSO₄ gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door herkristallisatie uit methanol, waarbij 9,1 g (13,7 mmol; 77%) van de verbinding van voorbeeld LXXXVII.2 als witte vaste stof met een smeltpunt van 60-62°C wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃). δ [ppm]: 1,12 (t, 6H), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,39 (t, 4H), 4,25 (t, 4H), 7,02 (d, 4H), 7,53 (d, 4H). Het spectrum laat zien dat de verbinding een enkel isomeer is, waaraan tentatief de Z,Z-conformatie is toegekend.

20 Voorbeeld LXXXVIII:

Een chemisch versterkte positieve resistformulering wordt bereid door het mengen van de volgende componenten:

100,0 delen	van een hars-bindmiddel (een copolymeer van 22 mol% styreen, 69 mol% p-hydroxystyreen en 9 mol% tert-butylacrylaat, met een Mw van 9850; ^{RTM} Maruzen MARUKA LYNCUR PHS/STY/TBA, geleverd door Maruzen Oil Company, japan)
0,4 delen	van een egalisatiemiddel (FC-430, geleverd door 3M)
400,0 delen	propyleenglycolmethyletheracetaat (PGMEA) (geleverd door Tokyo Kasei, Japan)
4,0 delen	van de te testen foto-zuurgenerator.

- De resistformulering wordt door spinbekleden gedurende 60 seconden bij 6500 opm op een met hexamethyldimethylsilaan behandeld siliciumschijfje aangebracht en 90 seconden bij 140°C zacht gebakken op een hete plaat teneinde een filmdikte van 800 nm te verkrijgen. Vervolgens wordt de resistfilm door een interferentiefilter met nauwe bandbreedte en een multidichtheid-kwartsmasker onder toepassing van een kwiklamp met hoge druk van Ushio, UXM-501MD, en een uitlijninrichting voor het masker Canon PLA-521 blootgesteld aan een diep-UV-belichtingsgolflengte van 254 nm en vervolgens na het belichten 90 seconden bij 140°C op een hete plaat gebakken en daarna ontwikkeld. De belichtingsintensiteit wordt gemeten met Unimeter UIT-150 van Ushio.
- De dosis tot helder (E_0), hetgeen de dosis is die net voldoende is voor het volledig verwijderen van de resistfilm bij 90 seconden onderdompel-ontwikkelen in 2,38% waterig tetramethylammoniumhydroxide-ontwikkelaar, wordt bepaald uit de gemeten contrastkromme (karakteristieke kromme), zoals is beschreven in: R. Dammel, Diazonaphthoquinone-based Resists, SPIE Tutorial Text Series deel TT 11, Optical Engineering Press, blz. 10-11 (1993). Hoe kleiner de vereiste dosis, des te gevoeliger is de resistformulering. De resultaten worden weergegeven in tabel C en laten zien dat de samenstellingen geschikt zijn voor de bereiding van positieve fotoresists.

Tabel C	
Verbinding van voorbeeld	Dosis tot helder (E_0) (mJ/cm ²)
II	0,18
III	0,18
V	0,10
VI	0,23
XIII	1,14
XVI	0,19
XVII	0,24
XX	0,16
XXI	0,16
XXVI	0,25
XXVII	0,15
XXIX	0,07

Voorbeeld LXXXIX:

Een chemisch versterkte negatieve resistformulering wordt bereid door het
 5 mengen van de volgende componenten:

- | | |
|-------------|---|
| 100,0 delen | van een harsbindmiddel (een poly(p-hydroxystyreen) met een Mw van 11.900; ^{RTM} VP-8000, geleverd door Nisso, Japan) |
| 10,0 delen | van een melamine-ureumhars als verknopingsmiddel (N,N'-di-methoxymethylureum, ^{RTM} MX-290, geleverd door Sanwa Chemical Co., LTD) |
| 0,5 delen | van een egalisatiemiddel (^{RTM} FC-430, geleverd door 3M) |
| 7,7 delen | van de te testen foto-zuurgenerator (PAG) |
| 500,0 delen | propyleenglycolmethyletheracetaat (PGMEA) (geleverd door Tokyo Kasei, Japan) |

15

De resistformulering wordt door spinbekleden gedurende 60 seconden bij 6000 opm in een dikte van 800 nm op een met hexamethyldimethylsilaan behandeld siliciumschijfje aangebracht. Na 60 seconden zacht bakken bij 110°C op een hete vacuümplaat wordt een kleefvrije resistfilm verkregen. De resistfilm wordt vervolgens
 20 door een filter met nauwe bandbreedte en een multidichtheid-kwartsmasker onder toepassing van een kwiklamp met hoge druk van Ushio, UXM-501MD, en een uitlijn-inrichting voor het masker Canon PLA-521 blootgesteld aan een belichtingsgolflengte van 254 nm teneinde de geldosis (D_0) te bepalen, die analoog aan voorbeeld LXXXVIII wordt verkregen, behalve dat de resistfilm 60 seconden bij 110°C wordt gebakken na
 25 de belichting en vóór de onderdompel-ontwikkeling gedurende 60 seconden in 2,38% waterig tetramethylammoniumhydroxide en de geldosis wordt bepaald als de dosis die net voldoende is voor het achterlaten van een dunne film van verknoopte resist op het substraat na ontwikkeling. Contrastkrommen (karakteristieke krommen) voor zowel positieve als negatieve resists worden besproken met betrekking tot de dosis tot helder
 30 (voor positieve resists) en de geldosis (met betrekking tot negatieve resists in: E. Reichmanis en L.F. Thompson, ACS Symp. Ser. 412, Polymers in Microlithography, blz. 4-5, American Chemical Society, Washington, DC 1989). De verkregen gevoeligheden van de negatieve resist worden vermeld in tabel D.

Tabel D

Verbinding van voorbeeld	Geldosis (D ₀) (mJ/cm ²)
I	0,96
II	3,74
III	0,57
VI	0,43
VII	1,50
XIII	3,81
XV	0,52
XVI	0,10
XVII	0,32
XXII	2,58
XXIII	1,65
XXIV	0,42
XXV	2,53
XXVI	0,79
XXVII	0,57

Voorbeeld XC:

- 5 Een chemisch versterkte positieve resistformulering wordt bereid door het mengen van de volgende componenten:
- 100,00 delen van hetzelfde harsbindmiddel als is beschreven in voorbeeld LXXXVIII
- 0,48 delen van een egalisatiemiddel (FC-430, geleverd door 3M)
- 10 475.00 delen propyleenglycolmethyletheracetaat (PGMEA) (geleverd door Tokyo Kasei, Japan)
- 4,0 delen van de testen foto-zuurgenerator

De resistformulering wordt door spinbekleden gedurende 45 seconden bij 3000

15 opm op een met hexamethyldimethylsilaan behandeld siliciumschijfje aangebracht en

1014545

- 90 seconden bij 140°C zacht gebakken op een hete plaat teneinde een filmdikte van 800 nm te verkrijgen. Vervolgens wordt de resistfilm door een interferentiefilter met nauwe bandbreedte en een multidichtheid-kwartsmasker onder toepassing van een kwiklamp met hoge druk van Ushio, UXM-501MD, en een uitlijninrichting voor het masker Canon PLA-521 blootgesteld aan diepe UV-straling met een golflengte van 254 nm. De monsters worden vervolgens na het belichten 90 seconden bij 140°C op een hete plaat gebakken en ontwikkeld. De belichtingsintensiteit wordt gemeten met Unimeter UIT-150 van Ushio. De dosis tot helder (E_0), hetgeen de dosis is die net voldoende is voor het volledig verwijderen van de resistfilm bij 60 seconden onderdompel-ontwikkelen in 1,79% waterig tetramethylammoniumhydroxide-ontwikkelaar, wordt bepaald uit de gemeten contrastkromme. Hoe kleiner de vereiste dosis, des te gevoeliger is de resist-formulering. De resultaten worden weergegeven in tabel E en laten zien dat de samenstellingen geschikt zijn voor de bereiding van positieve fotoresists.

Tabel E

Verbinding van voorbeeld	Dosis tot helder (E_0) (mJ/cm ²)
XL	1,79
XLI	1,63
XLII	1,32
XLIII	1,50
XLIV	0,91
XLV	4,61
XLVI	0,72
XLVII	4,16
XLVIII	1,63
XLIX	0,99
L	1,22
LI	1,22
LII	0,99
LIII	0,56
LIV	0,69

LV	0,69
LVI	1,17
LVII	5,01
LVIII	2,02
LIX	1,47
LXI	3,07
LXII	1,51
LXIII	2,77
LXIV	2,66
LXV	1,57
LXVI	2,90
LXVII	1,11
LXIX	1,33
LXX	2,20
LXXII	4,25
LXXV	0,89
LXXVI	1,30
LXXIX	1,21
LXXX	1,54
LXXXI	1,55
LXXXIII	5,00
LXXXV	7,27
LXXXVII	1,73

Voorbeeld XCI:

Het afbraakpunt (Td) van de fotolatente zuur-generatorverbinding bij aanwezigheid van dezelfde hoeveelheid (met betrekking tot het gewicht) poly(4-hydroxystyreen), dat een Mw van 5100 heeft en in de handel verkrijgbaar is onder de handelsnaam van Maruzene MARUKA LYNCUR PHMC van maruzene Oil Company of Tokyo, Japan, wordt bepaald door DSC-analyse (Differential Scanning Calorimetry). Hoe hoger de waarden, des te thermisch stabiel zijn de geteste fotolatente zuurverbindingen. De resultaten worden hieronder in tabel F weergegeven.

Tabel F

Verbinding van voorbeeld	Td (°C)
I	>200
II	>200
III	180
V	183
VI	>200
VIII	>200
XIII	197
XV	173
XVI	186
XVII	192
XVIII	175
XX	196
XXI	176
XXII	180
XXIII	219
XXV	197
XXVII	188
XL	174
XLI	170
XLII	>200
XLIII	185
XLIV	186
XLV	174
XLVI	198
XLVII	>200
XLVIII	>200
XLIX	172
L	193
LI	>200

LII	>200
LIII	186
LIV	190
LV	184
LVI	>200
LVII	>200
LVIII	>200
LIX	191
LXI	>200
LXII	193
LXIII	>200
LXXIV	>200
LXV	>200
LXVI	186
LXVII	187
LXIX	173
LXX	175
LXXII	>200
LXXV	175
LXXVI	175
LXXIX	190
LXXX	188
LXXXI	>200
LXXXIII	>200
LXXXV	197
LXXXVII	188

Voorbeeld XCII:

- 5 Het afbraakpunt (Td) van de fotolatente zuur-generatorverbinding bij aanwezigheid van dezelfde hoeveelheid (met betrekking tot het gewicht) poly(4-hydroxystyreen) wordt op dezelfde wijze gemeten als is beschreven in voorbeeld XCI. De resultaten worden hieronder in tabel G weergegeven.

Tabel G

Verbinding van voorbeeld	Td (°C)
LXXVIII (mengsel van isomeren)	116, 185 ¹⁾
LXXIX (enkel isomeer van LXXVIII)	190
LXXX (mengsel van isomeren) ~	185, >200 ¹⁾
LXXXI (enkel isomeer van LXXX)	>200
LXXXII (mengsel van isomeren)	151, >200 ¹⁾
LXXXIII (enkel isomeer van LXXXII)	>200
LXXXIV (mengsel van isomeren)	150, 197 ¹⁾
LXXXV (enkel isomeer van LXXXIV)	197
LXXXVI (mengsel van isomeren)	140, 188 ¹⁾
LXXXVII (enkel isomeer van LXXXVI)	188

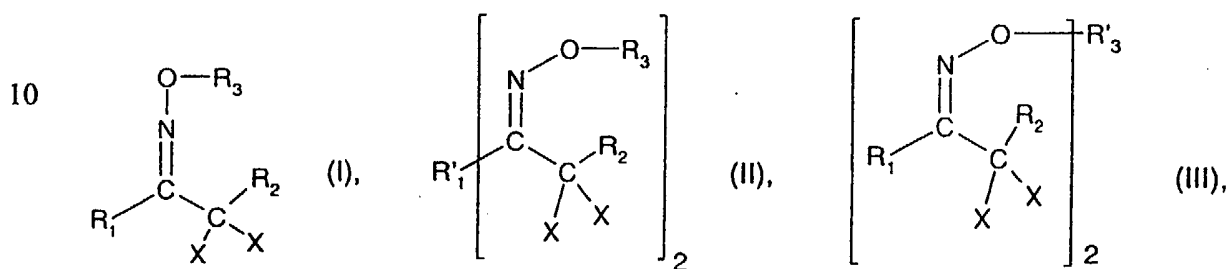
1) Bij de DSC-meting verschijnen twee pieken.

De waarden worden bepaald vanaf het beginpunt van de ontledingen.

Conclusies

1. Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling, omvattende

- (a) een verbinding die wordt gehard door de werking van een zuur of een verbinding waarvan de oplosbaarheid wordt vergroot door de werking van een zuur; en
 (b) als voor licht gevoelige zuur-donor, ten minste een verbinding met de formule I, II of III



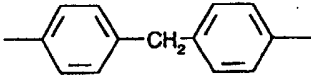
15

waarbij

- R_1 waterstof, ongesubstitueerd C_1 - C_{12} alkyl; C_1 - C_{12} alkyl dat is gesubstitueerd met C_3 - C_{30} cycloalkyl is; of R_1 C_3 - C_{30} cycloalkyl, C_1 - C_8 halogeenalkyl, C_2 - C_{12} alkenyl, C_4 - C_8 cycloalkenyl, C_6 - C_{12} bicycloalkenyl, camforyl,
- 20 fenyl is, dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer van de resten C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 halogeenalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, halogeen, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;
- 25 of R_1 naftyl, antracyl of fenantryl is, waarbij de resten naftyl, antracyl en fenantryl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 , met verdere substituenten aan de naftyl-, antracyl- of fenantrylring of met een van de koolstofatomen van de naftyl-,
- 30 antracyl- of fenantrylring;
- of R_1 een heteroarylrest is die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C_1 - C_6 alkyl, fenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 en/of SO_2R_7 , waarbij eventueel de substituenten OR_4 , SR_7 en NR_5R_6 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R_4 , R_5 , R_6 en/of R_7 ,

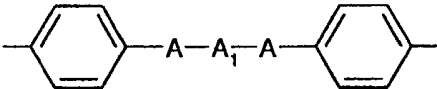
met verdere substituenten aan de heteroaryling of met een van de koolstofatomen van de heteroaryling;

- waarbij alle resten R_1 met uitzondering van waterstof bovendien gesubstitueerd kunnen zijn met een groep met een -O-C-binding of een -O-Si-binding die wordt gesplitst door de werking van een zuur;

R'_1 fenyleen, naftyleen,  , difenyleen of oxydifenyleen is,

waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1 - C_{12} alkyl; of R'_1

10

C_1 - C_{12} alkyleen of  is;

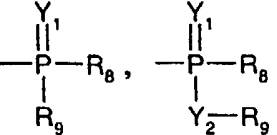
A -O-, -S-, -NR₄-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂- of -OSO₂- is;

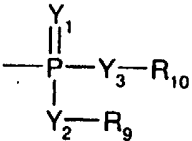
A₁ C_1 - C_{12} alkyleen of C_2 - C_{12} alkyleen dat is onderbroken door een of meer -O- is;

- 15 R_2 halogeen of C_1 - C_{10} halogeenalkyl is;

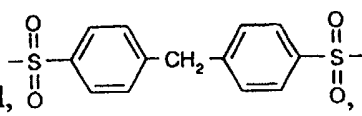
R_3 C_1 - C_{18} alkylsulfonyl, C_1 - C_{10} halogeenalkylsulfonyl, camforylsulfonyl, fenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, C_3 - C_{12} cycloalkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrysulfonyl is, waarbij de groepen cycloalkyl, fenyl, naftyl, antracyl en fenan-

- 20 tryl van de resten C_3 - C_{12} cycloalkylsulfonyl, fenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl en fenantrysulfonyl ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met een of meer halogeen, C_1 - C_4 halogeenalkyl, CN, NO₂, C_1 - C_{16} alkyl, fenyl, C_1 - C_4 alkylthio, OR₄, COOR₇, C_1 - C_4 alkyl-(OC)O-, R₇OSO₂- en/of -NR₅R₆;

- 25 of R_3 C_2 - C_6 halogeenalkanoyl, halogeenbenzoyl of een groep  of

- 30  is;

Y₁, Y₂ en Y₃ onafhankelijk van elkaar O of S zijn;

R'₃ fenyleendisulfonyl, naftyleendisulfonyl, , difenyleendi-

5

sulfonyl of oxydifenyleendisulfonyl is, waarbij deze resten ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₁₂ alkyl; of R'₃ C₂-C₁₂ alkyleendisulfonyl is;

X halogeen is;

R₄ waterstof, fenyl,

- 10 C₁-C₁₈ alkyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

- 15 of R₄ C₂-C₁₈ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

- 20 of R₄ C₂-C₁₈ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

- 25 of R₄ C₁-C₁₈ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;

of R₄ fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;

R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof of

- 30 C₁-C₁₈ alkyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of C₁-C₆ alkanoyl;

of R₅ en R₆ C₂-C₁₈ alkyl zijn dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₄ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl,

- fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of C₁-C₆ alkanoyl;
 of R₅ en R₆ C₂-C₁₈ alkanoyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;
 of R₅ en R₆ C₁-C₁₈ alkylsulfonyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;
 of R₅ en R₆ fenyl, benzoyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrylsulfonyl zijn;
 of R₅ en R₆ samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn een 5, 6 of 7 leden tellende ring vormen die onderbroken kan zijn door -O- of door -NR₄-;
- 15 R₇ waterstof, fenyl,
 C₁-C₁₈ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl is;
- 20 of R₇ C₂-C₁₈ alkyl is dat is onderbroken door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;
 of R₇ C₂-C₁₈ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;
 of R₇ C₁-C₁₈ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;
 of R₇ fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;
- 30

R₈, R₉ en R₁₀ onafhankelijk van elkaar C₁-C₆ alkyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met halogeen;

of R₈, R₉ en R₁₀ fenyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₄ alkyl of halogeen;

- 5 of R₉ en R₁₀ samen 1,2-fenyleen of C₂-C₆ alkyleen, dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₄ alkyl of halogeen, zijn.

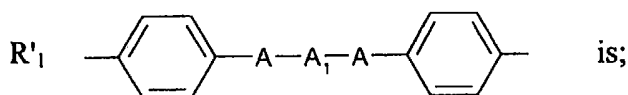
2. Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling volgens conclusie 1, die verbindingen met de formule I, II en III omvat, waarbij X en R₂ beide fluor zijn.

10

3. Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling volgens conclusie 1, waarbij in de verbindingen met de formule I, II en III

R₁ fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer resten C₁-C₁₂ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, halogeen, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ en/of SO₂R₇, waarbij
15 eventueel de substituenten OR₄ via de resten R₄ een 6 leden tellende ring vormen; of R₁ naftyl of thienyl is;

20



A'-O- of -S- is;

A₁ C₁-C₁₂ alkyleen is;

R₂ halogeen of C₁-C₁₀ halogeenalkyl is;

- 25 R₃ C₁-C₁₈ alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, fenyl-C₁-C₃ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl is, waarbij de fenylgroep van de rest fenylsulfonyl ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₁₆ alkyl of OR₄;

R'₃ fenyleendisulfonyl is;

X fluor is;

- 30 R₄ fenyl, C₁-C₁₈ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₂-C₁₂ alkoxy-carbonyl is; of

R₄ C₂-C₁₈ alkyl is dat onderbroken is door een of meer -O- en dat gesubstitueerd is met fenyl;

R₅ en R₆ C₁-C₁₈ alkyl zijn; en

R₇ fenyl of C₁-C₁₈ alkyl is.

4. Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling volgens conclusie 1, welke een
5 positieve resist is.

5. Chemisch versterkte positieve fotoresistsamenstelling volgens conclusie 4,
omvattende

(a1) ten minste een polymeer met zuur-labiele groepen die ontleden bij aanwezigheid
10 van een zuur en de oplosbaarheid in een waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing
vergroten; en/of

(a2) ten minste een monomere of oligomere oplos-inhibitor met ten minste een zuur-
labiele groep die ontleeft bij aanwezigheid van een zuur en de oplosbaarheid in een
waterig-alkalische ontwikkelaar-oplossing vergroot; en/of

15 (a3) ten minste een in alkali oplosbare monomere, oligomere of polymere verbinding;
en

(b) als voor licht gevoelige zuur-donor ten minste een verbinding met de formule I, II
of III.

20 6. Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling volgens conclusie 1, welke een
negatieve resist is.

7. Chemisch versterkte negatieve fotoresistsamenstelling volgens conclusie 6,
omvattende

25 (a4) een in alkali oplosbare hars als bindmiddel;

(a5) een component die, bij katalyse met een zuur, een verknopingsreactie ondergaat
met zichzelf en/of met het bindmiddel; en

(b) als voor licht gevoelige zuur-donor ten minste een verbinding met de formule I, II
of III.

30

8. Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling volgens een der conclusies 1-7,
die naast de componenten (a) en (b) of de componenten (a1), (a2), (a3) en (b) of de
componenten (a4), (a5) en (b) verdere toevoegsels (c), verdere voor licht gevoelige

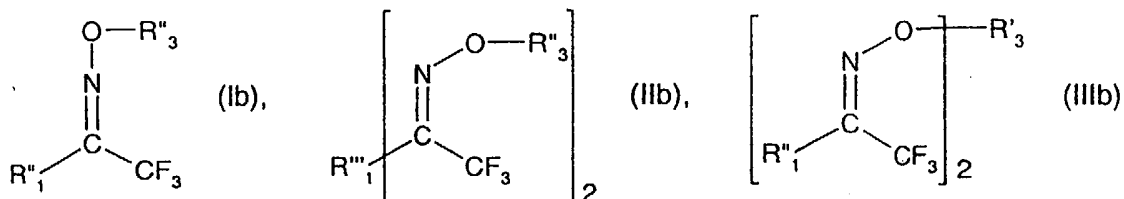
zuur-donorverbindingen (b1), andere fotoinitiatoren (d) en/of sensibiliseermiddelen (e) omvat.

9. Werkwijze voor de bereiding van een fotoresist door

- 5 (1) het op een substraat aanbrengen van een samenstelling zoals hierboven is beschreven;
- (2) het na het aanbrengen bakken van de samenstelling bij temperaturen tussen 60°C en 160°C;
- (3) het beeldgewijs bestralen met licht met golflengten tussen 150 nm en 1500 nm;
- 10 (4) eventueel het na het belichten bakken van de samenstelling bij temperaturen tussen 60°C en 160°C; en
- (5) het ontwikkelen met een oplosmiddel of met een waterig-alkalische ontwikkelaar.

10. Verbinding met de formule Ib, IIb of IIIb

15



20

waarbij

- R''₁ fenyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een of meer C₁-C₁₂ alkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, C₁-C₄ halogeenalkyl, halogeen, fenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ en/of SO₂R₇, waarbij eventueel de substituenten OR₄, SR₇ en NR₅R₆ 5 of 6 leden tellende
- 25 ringen vormen, via de resten R₄, R₅, R₆ en/of R₇, met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de fenyling;
- of R''₁ naftyl, antracyl of fenantryl is die ieder ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C₁-C₆ alkyl, fenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ en/of SO₂R₇, waarbij eventueel de substituenten OR₄, SR₇ en NR₅R₆ 5 of 6 leden tellende ringen vormen, via de resten R₄,
- 30 R₅, R₆ en/of R₇, met verdere substituenten aan de fenyling of met een van de koolstofatomen van de naftyl-, antracyl- of fenantryling;
- of R''₁ een heteroarylrest is die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met C₁-C₆ alkyl, fenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ en/of SO₂R₇, waarbij eventueel de substituenten OR₄,

5

c1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)

10

of R'''_1 —  is;

15

A₁ C₁-C₁₂ alkyleen of C₂-C₁₂ alkyleen dat is onderbroken door een of meer -O- is;

R³ C₁-C₁₆ alkylsulfonyl, fenyl-C₁-C₃ alkylsulfonyl, camforylsulfonyl, naftylsulfonyl, trimethylfenylsulfonyl is; of fenylsulfonyl is dat is gesubstitueerd met een of meer C₂-C₁₆ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ halogeenalkyl en/of halogeen; en

20

$$\text{—S(=O)}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S(=O)}_2\text{—}$$

25

R₄ waterstof, fenyl,

C_1 - C_{12} alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_{12} alkoxy-carbonyl, fenoxy, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 ,

30

of R_4 C₂-C₁₂ alkyl is dat is onderbroken door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxy,

fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_4 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_4 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_4 fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;

R_5 en R_6 onafhankelijk van elkaar waterstof zijn of

$\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_5 en R_6 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkyl zijn dat onderbroken is door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_5 en R_6 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkanoyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_5 en R_6 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl zijn dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, fenylamino, fenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkanoyl;

of R_5 en R_6 fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl zijn;

of R_5 en R_6 fenyl, benzoyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl of fenantrylsulfonyl zijn;

of R_5 en R_6 samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn een 5, 6 of 7 leden tellende ring vormen die onderbroken kan zijn door -O- of door $\text{-NR}_4\text{-}$;

- R₇ waterstof, fenyl,
 C₁-C₁₂ alkyl dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy,
 C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆,
 C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl
 5 is;
 of R₇ C₂-C₁₂ alkyl is dat is onderbroken door een of meer -O- en dat ongesubstitueerd is
 of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-C₁₂ alkoxy, C₁-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo,
 fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfo-
 nyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-C₆ alkanoyl;
 10 of R₇ C₂-C₁₂ alkanoyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH, C₁-
 C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthiocarbo-
 nyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of met C₂-
 C₆ alkanoyl;
 of R₇ C₁-C₁₂ alkylsulfonyl is dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met fenyl, OH,
 15 C₁-C₁₂ alkoxy, C₂-C₁₂ alkoxycarbonyl, fenoxo, fenoxycarbonyl, fenylthio, fenylthio-
 carbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂ alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, (4-methylfenyl)sulfonyl en/of
 met C₂-C₆ alkanoyl;
 of R₇ fenylsulfonyl of (4-methylfenyl)sulfonyl is;
 met dien verstande dat als R"₁ 4-methylfenyl of 4-octylfenyl is, R"₃ dan geen methaan-
 20 sulfonyl is.

11. Samenstelling, omvattende

- (a) een verbinding die wordt gehard door de werking van een zuur of een verbinding
 waarvan de oplosbaarheid toeneemt door de werking van een zuur; en
 25 (b) als voor licht gevoelige zuur-donor ten minste een verbinding met de formule Ib, IIb
 of IIIb volgens conclusie 10.

12. Toepassing van verbindingen met de formule Ib, IIb of IIIb volgens conclusie
 10 als voor licht gevoelige zuur-donoren in samenstellingen die verknoopt kunnen
 30 worden door de werking van een zuur en/of als middelen die het oplossen bevorderen
 in samenstellingen waarbij de oplosbaarheid toeneemt door de werking van een zuur.

13. Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib, IIb en/of IIIb volgens conclusie 10 aan de hierboven vermelde verbindingen en het beeldgewijs bestralen of het over een heel oppervlak bestralen met
5 licht met een golflengte van 150-1500 nm omvat.

14. Toepassing van verbindingen met de formule Ib, IIb of IIIb volgens conclusie 10 als voor licht gevoelige zuur-donoren bij de vervaardiging van oppervlaktebekledingen, drukinkt, drukplaten, dentale samenstellingen, kleurfilters, resists of beeld-
10 registratiematerialen of beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden.

15. Werkwijze volgens conclusie 13 voor de vervaardiging van oppervlaktebekledingen, drukinkt, drukplaten, dentale samenstellingen, kleurfilters, resists of
15 beeldregistratiematerialen of beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden.

16. Toepassing van verbindingen met de formules I, II of III volgens conclusie 1 als voor licht gevoelige zuur-donoren bij de vervaardiging van kleurfilters of chemisch
20 versterkte resistmaterialen.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134652

NL 1014545

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	EENHEID VAN UITVINDING ONTBREEKT zie aanvullingsblad B --- M. PLATZ ET AL.: "Photolysis of 3-Aryl-3-(trifluoromethyl)diazirines: A Caveat Regarding Their Use in Photoaffinity Probes" BIOCONJUGATE CHEMISTRY, deel 2, nr. 5, 1991, bladzijden 337-341, XP002113444 Washington, DC, US * bladzijde 338, kolom 1, alinea 2 * ---	10	G03F7/004 G03F7/038 G03F7/039 C07C309/63
Y,D	DE 196 44 797 A (CIBA-GEIGY AG) 7 Mei 1997 (1997-05-07) * conclusie 1 * ---	1-10, 12-17	Onderzochte gebieden van de techniek G03F C07C
Y,D	US 4 540 598 A (G. BERNER ET AL.) 10 September 1985 (1985-09-10) * kolom 1, regel 5 - regel 8 * * kolom 1, regel 29 - regel 33 * * kolom 6, regel 25 * ---	1-10, 12-17	
A,D	EP 0 199 672 A (CIBA-GEIGY AG) 29 Oktober 1986 (1986-10-29) * bladzijde 7 * ---	1-10, 12-17	
A	J.M. DELFINO ET AL.: "Design, Synthesis, and Properties of a Photoactivatable Membrane-Spanning Phospholipidic Probe" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, deel 115, 1993, bladzijden 3458-3474, XP002113445 Washington, DC, US * bladzijde 3460, verbinding 5 * -----	10	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	Vooronderzoeker (EOB)
'S-GRAVENHAGE		3 Oktober 2001	Dupart, J.-M.
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X: op zichzelf van bijzonder belang Y: van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A: achtergrond van de stand van de techniek O: verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E: andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D: in de aanvraag genoemd L: om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document			

2

EOB FORM 02.83 (P0414)

AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

1. conclusies: 1-10,12-17

Verbinding met de formule Ib / Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling, die de voor licht gevoelige zuur-donor met de formule I omvat / Werkwijze voor de bereiding van een fotoresist, die de fotoresistsamenstelling gebruikt / Toepassing van de verbinding met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor in samenstellingen die verknoopt kunnen worden of als middelen die het oplossen bevorderen / Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur / Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van resists of beeldregistratiematerialien of chemisch versterkte resistmaterialien

2. conclusies: 1-10,12-17

Verbinding met de formule IIb / Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling, die de voor licht gevoelige zuur-donor met de formule II omvat / Werkwijze voor de bereiding van een fotoresist, die de fotoresistsamenstelling gebruikt / Toepassing van de verbinding met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor in samenstellingen die verknoopt kunnen worden of als middelen die het oplossen bevorderen / Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur / Toepassing van verbindingen met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van resists of beeldregistratiematerialien of chemisch versterkte resistmaterialien

3. conclusies: 1-10,12-17

Verbinding met de formule IIIb / Chemisch versterkte fotoresistsamenstelling, die de voor licht gevoelige zuur-donor met de formule III omvat / Werkwijze voor de bereiding van een fotoresist, die de fotoresistsamenstelling gebruikt / Toepassing van de verbinding met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor in samenstellingen die verknoopt kunnen worden of als middelen die het oplossen bevorderen / Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur / Toepassing van verbindingen met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van resists of beeldregistratiematerialien of chemisch versterkte resistmaterialien

4. conclusie : 11

Werkwijze voor de specifieke bereiding van het thermisch

GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134652

NL 1014545

AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

stabiele isomer van de oximesterverbinding met de formule I

5. conclusie : 11

Werkwijze voor de specifieke bereiding van het thermisch stabiele isomer van de oximesterverbinding met de formule II

6. conclusie : 11

Werkwijze voor de specifieke bereiding van het thermisch stabiele isomer van de oximesterverbinding met de formule III

7. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib omvat, en voor de vervaardiging van oppervlaktebekledingen is / Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van oppervlaktebekledingen

8. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIb omvat, en voor de vervaardiging van oppervlaktebekledingen is / Toepassing van verbindingen met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van oppervlaktebekledingen

9. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIb omvat, en voor de vervaardiging van oppervlaktebekledingen is / Toepassing van verbindingen met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van oppervlaktebekledingen

10. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib omvat, en voor de vervaardiging van drukinkt is / Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van drukinkt

GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134652

NL 1014545

AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

11. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule I Ib omvat, en voor de vervaardiging van drukinkt is / Toepassing van verbindingen met de formule I Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van drukinkt

12. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIIb omvat, en voor de vervaardiging van drukinkt is / Toepassing van verbindingen met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van drukinkt

13. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib omvat, en voor de vervaardiging van drukplaten is / Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van drukplaten

14. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule I Ib omvat, en voor de vervaardiging van drukplaten is / Toepassing van verbindingen met de formule I Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van drukplaten

15. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIIb omvat, en voor de vervaardiging van drukplaten is / Toepassing van verbindingen met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van drukplaten

16. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib omvat, en voor de vervaardiging van dentale samenstellingen is /

AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van dentale samenstellingen

17. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIb omvat, en voor de vervaardiging van dentale samenstellingen is / Toepassing van verbindingen met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van dentale samenstellingen

18. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIIb omvat, en voor de vervaardiging van dentale samenstellingen is / Toepassing van verbindingen met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van dentale samenstellingen

19. conclusies: 14,15,16,17

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib omvat, en voor de vervaardiging van kleurfilters is / Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van kleurfilters

20. conclusies: 14,15,16,17

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIb omvat, en voor de vervaardiging van kleurfilters is / Toepassing van verbindingen met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van kleurfilters

21. conclusies: 14,15,16,17

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIIb omvat, en voor de vervaardiging van kleurfilters is / Toepassing van verbindingen met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van kleurfilters

GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134652

NL 1014545

AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

22. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule Ib omvat, en voor de vervaardiging van beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden is / Toepassing van verbindingen met de formule Ib als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden

23. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIb omvat, en voor de vervaardiging van beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden is / Toepassing van verbindingen met de formule IIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden

24. conclusies: 14,15,16

Werkwijze voor het verknopen van verbindingen die verknoopt kunnen worden door de werking van een zuur, welke werkwijze het toevoegen van een verbinding met de formule IIIb omvat, en voor de vervaardiging van beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden is / Toepassing van verbindingen met de formule IIIb als voor licht gevoelige zuur-donor bij de vervaardiging van beeldregistratiematerialen voor het opnemen van holografische beelden

Het vooronderzoek werd tot het eerste onderwerp beperkt.

Gezien de stand van de techniek bekend uit DE-A-19644797/GB-A-2306958 (zie conclusie 1) en US-A-4 540 592 (zie kolom 6: 2,2,2-trifluoro-1-(4-chlorophenyl)-1-ethanone-O-(phenylsulfonyl)oxime) is er gebrek aan inventiviteit wat betreft conclusies 1-10 et 12-17. Ter gevolge daarvan bestaat er geen eenheid voor de ingediende applicatie NO 134652.

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

NO 134652
NL 1014545

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

03-10-2001

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE 19644797 A	07-05-1997	AT 407157 B	25-01-2001
		AT 190596 A	15-05-2000
		AU 709583 B2	02-09-1999
		AU 7038296 A	08-05-1997
		BE 1010726 A5	01-12-1998
		BR 9605394 A	28-07-1998
		CA 2189110 A1	01-05-1997
		CH 691630 A5	31-08-2001
		DE 19644797 A1	07-05-1997
		ES 2122916 A1	16-12-1998
		FR 2740455 A1	30-04-1997
		GB 2306958 A , B	14-05-1997
		IT MI962251 A1	30-04-1998
		JP 9222725 A	26-08-1997
		NL 1004387 C2	19-05-1998
		NL 1004387 A1	02-05-1997
		SG 49984 A1	16-01-2001
		US 6017675 A	25-01-2000
US 4540598 A	10-09-1985	CA 1241930 A1	13-09-1988
		DE 3462339 D1	12-03-1987
		EP 0139609 A1	02-05-1985
		JP 1788725 C	10-09-1993
		JP 4073465 B	20-11-1992
		JP 60065072 A	13-04-1985
EP 0199672 A	29-10-1986	CA 1257868 A1	25-07-1989
		DE 3660255 D1	07-07-1988
		EP 0199672 A1	29-10-1986
		JP 61251652 A	08-11-1986
		US 4736055 A	05-04-1988