

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1007707

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1007707

22 Ingediend: 05.12.97

51 Int.Cl.⁶
**C07D295/108, C07C225/16,
C07C323/12, C07C323/25,
C07C323/32, C07D211/20, C08F2/50,
C08J3/28, G03C1/73, G03F7/031**

30 Voorrang:
06.12.96 EP 96810854

41 Ingeschreven:
09.06.98 I.E. 98/08

47 Dagtekening:
27.10.98

45 Uitgegeven:
04.01.99 I.E. 99/01

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

72 Uitvinder(s):
**Masaki Ohwa te Kobe (JP)
Hitoshi Yamoto te Hyogo (JP)
Jean-Luc Birbaum te Kobe (JP)
Hiroko Nakashima te Osaka (JP)
Akira Matsumoto te Hyogo (JP)
Hidetaka Oka te Hyogo (JP)**

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

54 **Alpha-Aminoacetofenonen en hun toepassing als foto-initiatoren.**

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een nieuwe α -amino-acetofenonverbindingen, op samenstellingen die deze verbindingen bevatten en op de toepassing van deze verbindingen als foto-initiatoren. De uitvinding heeft verder betrekking op fotopolymeriseerbare samenstellingen, die ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en als foto-initiator ten minste een nieuwe verbinding volgens de uitvinding omvat. Verder heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van de nieuwe verbindingen volgens de uitvinding voor het harden van gevormde voortbrengsels die zijn gemaakt van composietsamenstellingen en op een werkwijze voor het harden van gevormde voortbrengsels die zijn gemaakt van composietsamenstellingen met behulp van de nieuwe verbindingen volgens de uitvinding.

NL C 1007707

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

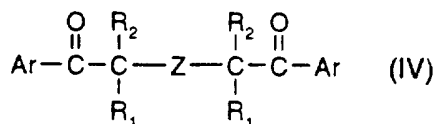
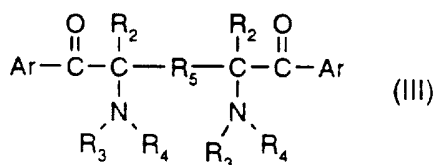
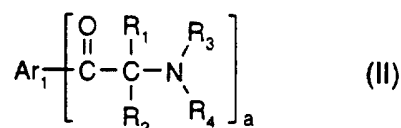
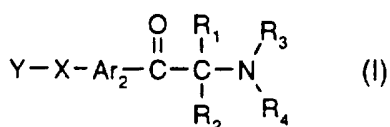
α -Aminoacetofenonen en hun toepassing als foto-initiatoren

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe α -aminoacetofenonverbindingen, op samenstellingen die deze verbindingen bevatten en op de toepassing van deze verbindingen als foto-initiatoren.

α -Aminoacetofenonverbindingen zijn bekend als foto-initiatoren voor radikaal-fotopolymerisatiereacties. Dergelijke verbindingen worden bijvoorbeeld beschreven in US 4582862, 4992547 en 5077402. In US 5541038 wordt beschreven dat α -aminoacetofenonverbindingen in combinatie met dialkoxyacetofenonverbindingen bruikbaar zijn bij de productie van drukplaten.

Op het gebied van de fotopolymerisatie-technologie bestaat nog steeds behoefte aan reactieve, eenvoudig te bereiden en eenvoudig te hanteren foto-initiatorverbindingen.

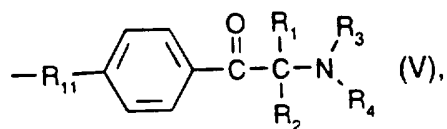
Thans is gevonden dat verbindingen met de formule I, II, III en IV



waarin

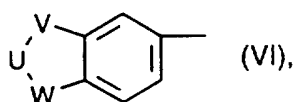
a het getal 1,2 of 4 is;

Ar een fenyl-, bifenyl- of benzoylfenylgroep is, welke fenyl-, bifenyl- of benzoylfenylgroep niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met 1-5 van de groepen halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_5 - C_6 cycloalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-SO_2-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$, of met een groep met de formule V

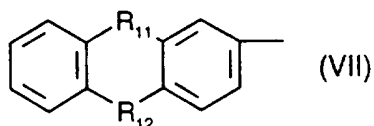


5

of Ar een groep is met de formule VI of VII



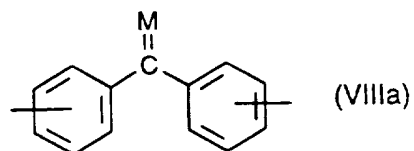
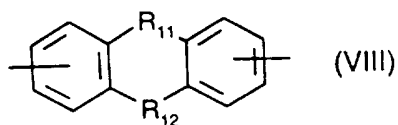
10



15

Ar₁, als a 1 is, dezelfde betekenissen heeft als Ar;
als a 2 is, Ar₁ een tweewaardige aromatische groep is met de formule VIII of VIIIa

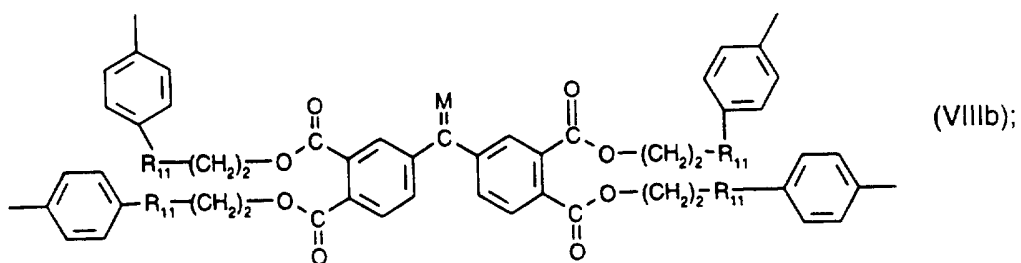
20



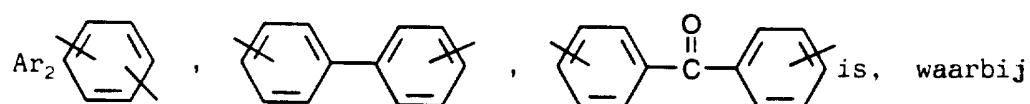
25

als a 4 is, Ar₁ een vierwaardige aromatische groep is met de formule VIIIb

30



35

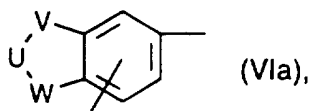


5

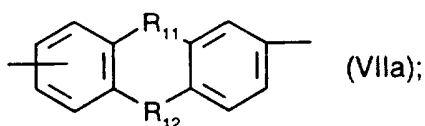
deze groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5
 van de groepen halogeen, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, C_5-C_6 cycloalkyl,
 fenyl- C_1-C_3 alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$,
 10 $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-SO_2-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, $-NR_9R_{10}$,
 $-NHCOR_9$, of met een groep met de formule V zoals hierboven gedefi-
 nieerd,

of Ar_2 een groep is met de formule VIa of VIIa

15



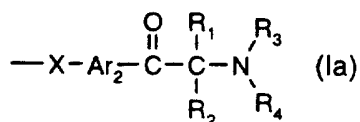
20



X een directe binding, $-O-$, $-S-$ of $-N(R_6)-$ is:

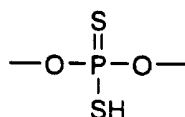
25 Y waterstof, C_1-C_{12} alkyl, dat niet is gesubstitueerd of is gesub-
 stitueerd met 1-5 groepen OH , OR_6 , $COOR_6$, SH , $N(R_6)_2$ of halogeen, of 1-
 5 keer is gesubstitueerd met een groep met de formule Ia

30



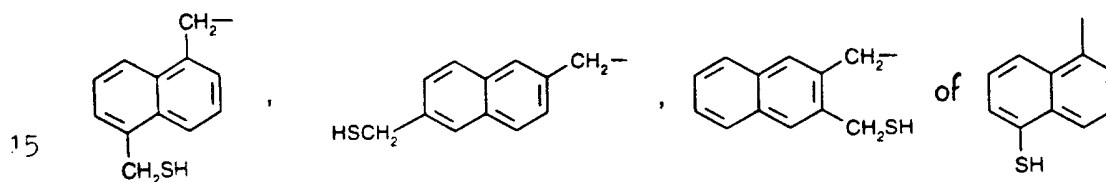
is,

of Y C_2-C_{20} alkyl is, dat is onderbroken door 1-9 groepen $-O-$, $-N(R_6)-$,
 35 $-S-$, $-SS-$, $-X-C(=O)-$, $-X-C(=S)-$, $-C(=O)-X-$, $-X-C(=O)-X-$, $-C(=S)-X-$,

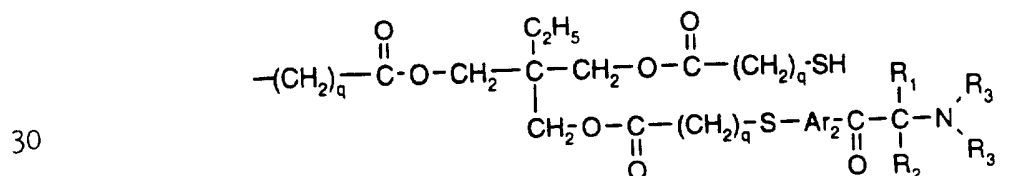
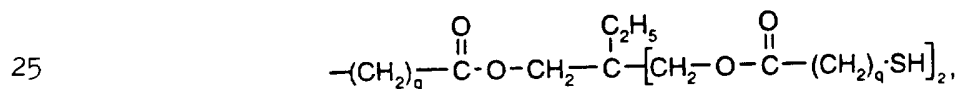


5

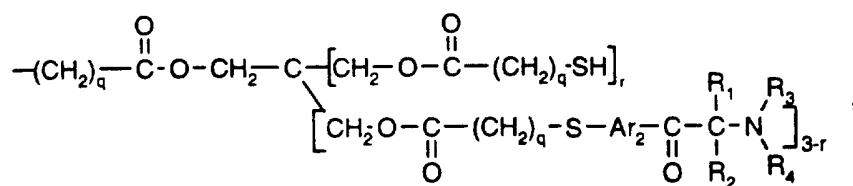
waarbij de onderbroken $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ alkylgroep verder kan zijn gesubstitueerd met 1-5 groepen SH, of Y benzyl is, dat niet gesubstitueerd is of een of twee keer is gesubstitueerd met $-\text{CH}_2\text{SH}$, en waarbij de benzylgroep
 10 verder kan zijn gesubstitueerd met 1-4 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, of Y Ar (zoals hierboven gedefinieerd) of een groep



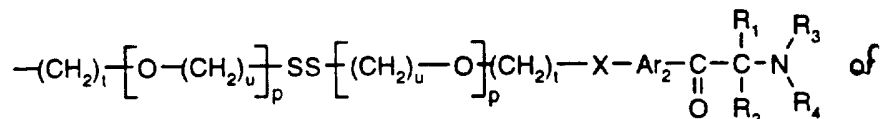
is, of Y een heterocyclische, 5-7 leden tellende alifatische of aromatische ring is, die 1-4 N-, O- of/en S-atomen bevat, of Y een 8-12 leden tellend bicyclisch alifatisch of aromatisch ringsysteem is, dat
 20 1-6 N-, O- of/en S-atomen bevat, welke mono- of bicyclische ringen verder gesubstitueerd kunnen zijn met SH of 1-5 keer met een groep met de formule Ia, of Y een groep



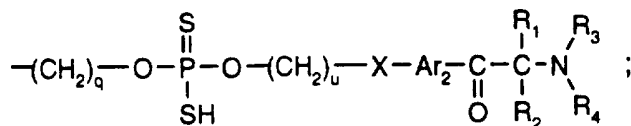
35



5



10



is;

q 1 of 2 is;

15

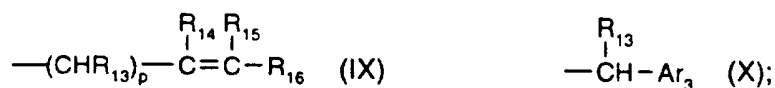
r 1, 2 of 3 is;

p 0 of 1 is;

t 1-6 is;

u 2 of 3 is;

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₈ alkyl zijn, dat niet ge-
 20 substitueerd is of gesubstitueerd is met OH, C₁-C₄ alkoxy, SH, CN,
 -COO(C₁-C₈ alkyl), (C₁-C₄ alkyl)-COO- of -N(R₃)(R₄), of R₁ en R₂ onafhan-
 kelijk van elkaar C₃-C₆ alkenyl, fenyl, chloorfenyl, R₇-O-fenyl,
 R₈-S-fenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl zijn, waarbij C₃-C₆ alkenyl, fenyl,
 chloorfenyl, R₇-O-fenyl, R₈-S-fenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl niet gesubsti-
 25 tueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R₁ en R₂
 samen onvertakt of vertakt C₂-C₉ alkyleen, C₃-C₉ oxaalkyleen of C₃-C₉
 azaalkyleen zijn, waarbij C₂-C₉ alkyleen, C₃-C₉ oxaalkyleen of C₃-C₉
 azaalkyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5
 30 groepen SH, of R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de
 formule IX of X



35

R₃ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl of C₂-C₄ alkyl, dat is gesubstitueerd
 met OH, SH, C₁-C₄ alkoxy, CN of -COO(C₁-C₄ alkyl), is, of R₃ C₃-C₅ al-
 kenyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl is;

R₄ C₁-C₁₂ alkyl of C₂-C₄ alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH,

C_1-C_4 alkoxy, CN of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, is, of $R_4 C_3-C_5$ alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, is;

- 5 of R_4 samen met $R_2 C_1-C_7$ alkyleen, fenyl- C_1-C_4 alkyleen, o-xylyleen, 2-butenyleen of C_2-C_3 oxaalkyleen of C_2-C_3 azaalkyleen is;

of R_3 en R_4 samen C_3-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door $-O-$, $-S-$, $-CO-$ of $-N(R_6)-$ en waarbij C_3-C_7 alkyleen kan zijn gesubstitueerd met OH, SH, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$;

- 10 $R_5 C_1-C_6$ alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen is, waarbij C_1-C_6 alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R_5 een directe binding is;

- R_6 waterstof, niet gesubstitueerd of met OH-, SH- of $HS-(CH_2)_q-COO-$ gesubstitueerd C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_{12} alkyl, dat is onderbroken door $-O-$, $-NH-$ of $-S-$, is, of $R_6 C_3-C_5$ alkenyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, CH_2CH_2CN , niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl- $CO-CH_2CH_2-$, niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd C_2-C_8 alkanoyl is, of R_6 benzoyl is;

20

Z een tweewaardige groep is met de formule $-N \text{ (cyclohexyl) } N-$, $-N(R_{17})-$

of $-N(R_{17})-R_{18}-N(R_{17})-$;

- 25 U onvertakt of vertakt C_1-C_7 alkyleen is;

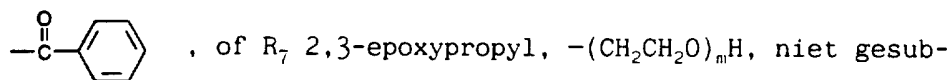
V en W onafhankelijk van elkaar een directe binding, $-O-$, $-S-$ of $-N(R_6)-$ zijn, mits V en W niet beide tegelijkertijd een directe binding zijn;

M O, S of $N(R_6)$ is;

- 30 R_7 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of $R_7 C_1-C_4$ alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$,

35

$-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, $-C(=O)-N \text{ (piperidyl) } O$, $-CO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$ of,



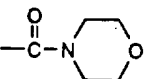
5

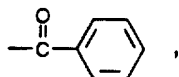
stitueerd fenyl of fenyl is, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_7 fenyl- C_1-C_3 alkyl, tetrahydropyranyl, tetrahydrofuranyl, $-COOR_{19}$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_8 \text{ alkyl})_2$, $-Si(R_{20})(R_{21})_2$ of $-SO_2R_{22}$ is;

10

R_8 C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of R_8 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$,

15

$-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$,  $-CO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$ of



20

of R_8 2,3-epoxypropyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, fenyl- C_1-C_3 hydroxyalkyl, niet
25 gesubstitueerd fenyl of fenyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met halogeen, SH, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_8 2-benzothiazyl, 2-benzimidazolyl, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ of $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ is;

R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_4
30 alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, C_1-C_4 alkoxy, CN of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, zijn, of R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar C_3-C_5 alkenyl, cyclohexyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat enkelvoudig of meervoudig is gesubstitueerd met C_1-C_{12} alkyl of halogeen, zijn, of R_9 en R_{10} samen C_2-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan
35 zijn door $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{18})-$;

R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar een directe binding, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$ of $-N(R_6)-$ zijn; met dien verstande, dat R_{11} en R_{12} niet tegelijkertijd een directe binding zijn;

R_{13} waterstof, C_1-C_8 alkyl of fenyl is, waarbij C_1-C_8 alkyl of fenyl niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH;

R_{14} , R_{15} en R_{16} onafhankelijk van elkaar waterstof of niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl zijn;

R_{17} waterstof, niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_8 alkyl of niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd fenyl is;

R_{18} onvertakt of vertakt C_2-C_{16} alkyleen is, dat onderbroken kan zijn door 1-6 groepen $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{17})-$ of gesubstitueerd kan zijn met 1-5 groepen SH;

R_{19} C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl of fenyl is;

R_{20} en R_{21} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of fenyl zijn;

R_{22} C_1-C_{18} alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met C_1-C_{14} alkyl, is;

Ar_3 fenyl, naftyl, furyl, thienyl of pyridiyl is, waarbij de groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, SH, OH, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4 alkyl, dat gesubstitueerd is met OH, halogeen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1-C_{12} alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ of $-OCO(C_1-C_4$ alkyl), of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd met C_1-C_{12} alkoxy of C_1-C_4 alkoxy, dat is gesubstitueerd met $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl) of $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd met $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1-C_8 alkylthio, fenoxo, $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, fenyl of benzoyl;

n 1-20 is;

m 2-20 is;

met dien verstande, dat ten minste een van de groepen Ar , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 of Y gesubstitueerd is met 1-5 SH-groepen, of met dien verstande, dat Y ten minste een $-SS-$ groep bevat; en met dien verstande, dat als R_3 en R_4 morfolino zijn en R_1 en R_2 tegelijkertijd methyl zijn, Ar_1 geen fenyl is, dat is gesubstitueerd met SR_8 , waarbij R_8 H of $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2SH$ is; en met dien verstande, dat als R_3 en R_4 morfolino zijn en R_1 en R_2 tegelijkertijd methyl zijn, en Ar_2 fenyleen is en X S is, Y geen waterstof of $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ is; of een zuur-additiezout van een verbinding met de formule I, II, III of IV,

werkzame initiatoren zijn voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen.

C_1-C_{20} alkyl is lineair of vertakt en is bijvoorbeeld C_1-C_{18} ,

C_1-C_{14} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 of C_1-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, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, octadecyl en
 5 icosyl. C_1-C_{18} alkyl, C_1-C_{14} alkyl, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_8 alkyl, C_1-C_6 alkyl en C_1-C_4 alkyl hebben tot en met het overeenkomende aantal C-atomen dezelfde betekenissen als hierboven voor C_1-C_{20} alkyl.

Enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl is 1-6 keer, bijvoorbeeld 1-4 keer, in het bijzonder een of twee keer gesubsti-
 10 tueerd.

C_2-C_4 hydroxyalkyl is lineair of vertakt C_2-C_4 alkyl, dat gesubstitueerd is met OH. C_2-C_4 alkyl heeft tot en met het overeenkomende aantal C-atomen dezelfde betekenissen als hierboven voor C_1-C_{20} alkyl. Voorbeelden zijn hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, 1-hydroxyethyl, 3-
 15 hydroxypropyl, 2-hydroxypropyl, 4-hydroxybutyl.

C_2-C_{10} alkoxyalkyl is C_2-C_{10} alkyl, dat is onderbroken door een O-atoom. C_2-C_{10} alkyl heeft tot en met het overeenkomende aantal C-atomen dezelfde betekenissen als hierboven voor C_1-C_{20} alkyl. Voorbeelden zijn methoxymethyl, methoxyethyl, methoxypropyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, ethoxypropyl, propoxymethyl, propoxyethyl, propoxypropyl.
 20

C_2-C_{20} alkyl, dat is onderbroken door 1-9, 1-5, 1-3 of 1 of 2 groepen $-O-$, $-N(R_6)-$, $-S-$, $-SS-$, $-X-C(=O)-$, $-X-C(=S)-$, $-C(=O)-X-$,

25 $-X-C(=O)-X-$, $-C(=S)-X-$, $-O-\overset{\overset{S}{\parallel}}{P}-O-$, geeft bijvoorbeeld structuureenheden
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad SH$

zoals $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O]_y-$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_2-$, waarbij $y = 1-5$, $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2-$,
 30 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$ of $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_2-$.

Als C_2-C_{20} alkyl is onderbroken door $-O-$, is het bij voorkeur onderbroken door meer dan een $-O-$ atoom, bijvoorbeeld 2-9, 2-5, 2-3 of 2 $-O-$ atomen.

C_2-C_{16} alkyleen is lineair of vertakt alkyleen, bijvoorbeeld C_1-C_7
 35 alkyleen, C_1-C_6 alkyleen, C_1-C_4 alkyleen, met name methyleen, ethyleen, propyleen, 1-methylethyleen, 1,1-dimethylethyleen, 2,2-dimethylpropyleen, butyleen, 1-methylbutyleen, 1-methylpropyleen, 2-methylpropyleen, pentyleen, hexyleen, heptyleen, octyleen, nonyleen, decyleen, dodecyleen, tetradecyleen of hexadecyleen.

40 C_1-C_7 alkyleen en C_1-C_6 alkyleen hebben tot en met het overeenkomende

aantal C-atomen dezelfde betekenissen als hierboven voor C_2-C_{16} alkyleen en zijn ook lineair of vertakt.

Als R_1 en R_2 samen C_2-C_9 alkyleen zijn, worden samen met het C-atoom waaraan ze gebonden zijn bijvoorbeeld propyl-, pentyl-, hexyl-,
 5 octyl- of decylringen geproduceerd. Als R_1 en R_2 samen C_3-C_9 oxaalkyleen of C_3-C_9 azaalkyleen zijn, worden de ringen onderbroken door O- of N-atomen. Het zijn dus bijvoorbeeld piperidine-, azolidine-, oxolaan- of oxaanringen.

Als R_3 en R_4 samen C_3-C_7 alkyleen zijn, dat eventueel wordt onderbroken door -O-, -S-, -CO- of $-N(R_6)-$, worden samen met het N-atoom
 10 waaraan ze gebonden zijn bijvoorbeeld morfolino- of piperidinogroepen gevormd.

Als R_9 en R_{10} samen C_2-C_7 alkyleen zijn, dat eventueel wordt onderbroken door -O-, -S-, -CO- of $-N(R_6)-$, worden samen met het N-atoom
 15 waaraan ze gebonden zijn bijvoorbeeld morfolino- of piperidinogroepen gevormd.

Als R_{27} en R_{28} samen C_2-C_8 alkyleen zijn, dat eventueel wordt onderbroken door -O-, -S- of $-N(R_6)-$, worden samen met het N-atoom waar-
 20 aan ze gebonden zijn bijvoorbeeld morfolino- of piperidinogroepen gevormd.

C_3-C_{12} alkenyl-, bijvoorbeeld C_3-C_6 alkenyl- of C_3-C_5 alkenylgroepen kunnen enkelvoudig of meervoudig onverzadigd zijn en zijn bijvoorbeeld allyl, methallyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 3-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 5-hexenyl of 7-octenyl, in het bijzonder
 25 allyl.

C_3-C_6 alkenyl, C_3-C_5 alkenyl en C_2-C_4 alkenyl hebben tot en met het overeenkomende aantal C-atomen dezelfde betekenis als hierboven voor C_3-C_{12} alkenyl, waarbij C_2 -alkenyl vinyl is.

C_2-C_8 alkanoyl is bijvoorbeeld C_2-C_6 , C_2-C_4 of C_2-C_3 alkanoyl. Deze
 30 groepen zijn lineair of vertakt en zijn bijvoorbeeld ethanoyl, propanoyl, 2-methylpropanoyl, hexanoyl of octanoyl. C_2-C_3 alkanoyl heeft tot en met het overeenkomende aantal C-atomen dezelfde betekenissen als voor C_2-C_8 alkanoyl.

C_5-C_{12} cycloalkyl is bijvoorbeeld C_5-C_8 of C_5-C_6 cycloalkyl, met
 35 name cyclopentyl, cyclohexyl, cyclooctyl, cyclododecyl, in het bijzonder cyclopentyl en cyclohexyl, bij voorkeur cyclohexyl. C_5-C_6 cycloalkyl is cyclopentyl of cyclohexyl.

C_1-C_{12} alkoxy is bijvoorbeeld C_1-C_8 alkoxy, in het bijzonder C_1-C_4

alkoxy, en is een lineaire of vertakte groep, bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy, pentyloxyhexyloxy, heptyloxy, 2,4,4-trimethylpentyloxy, 2-ethylhexyloxy, octyloxy, nonyloxy, decyloxy of dodecyloxy, in het
 5 bijzonder methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyl-
 oxy, isobutyloxy of tert-butyloxy, bij voorkeur methoxy.

C_1-C_8 alkoxy en C_1-C_4 alkoxy hebben tot en met het overeenkomende aantal C-atomen dezelfde betekenissen als voor C_1-C_{12} alkoxy.

C_1-C_8 alkylthio, bijvoorbeeld C_1-C_6 of C_1-C_4 alkylthio, is lineair
 10 of vertakt en is bijvoorbeeld methylthio, ethylthio, n-propylthio, isopropylthio, n-butylthio, isobutylthio, sec-butylthio, tert-butylthio, pentylthio, hexylthio octylthio, bij voorkeur methylthio of butylthio.

C_3-C_5 alkenoxygroepen kunnen enkelvoudig of tweevoudig onverza-
 15 digd zijn en zijn bijvoorbeeld allyloxy, methallyloxy, 1,1-dimethylallyloxy, 1-butenyloxy, 3-butenyloxy, 2-butenyloxy of 1,3-pentadienyloxy, in het bijzonder allyloxy.

Fenyl- C_1-C_3 alkyl is bijvoorbeeld benzyl, fenylethyl, α -methylbenzyl of α,α -dimethylbenzyl, in het bijzonder benzyl. Gesubstitueerd
 20 fenyl- C_1-C_3 alkyl is een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder twee of drie keer, aan de fenylring gesubstitueerd.

Een heterocyclische 5-7 leden tellende alifatische of aromatische ring, die 1-4 N-, O- of/en S-atomen omvat, is bijvoorbeeld furyl,
 25 thienyl, pyrrolyl, pyridyl, pyrazinyl, pyranyl, benzoxazolyl, dioxolanyl, dioxanyl, thiazolyl, oxazolyl, 1,3,4-thiadiazolyl, azolyl of diazolyl.

Een 8-12 leden tellend bicyclisch alifatisch of aromatisch ring-systeem, dat 1-6 N-, O- of/en S-atomen omvat, is bijvoorbeeld benzo-
 30 furanyl, isobenzofuranyl, indolyl, indazolyl, purinyl, chinolinyl, chinoxalinyl, purinyl of isochinolinyl.

Chloorfenyl is fenyl dat is gesubstitueerd met chloor.

Gesubstitueerd fenyl is een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder een of twee keer gesubstitueerd. Sub-
 35 stituenten bevinden zich bijvoorbeeld op de plaatsen 2, 3, 4, 5 of 6, in het bijzonder op de plaatsen 2, 6 of 3 van de fenylring.

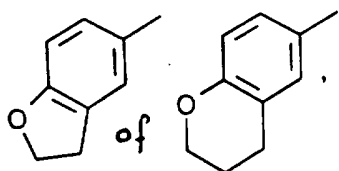
Enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd fenyl is een tot vier keer, bijvoorbeeld een, twee of drie keer, in het bijzonder een of twee keer

gesubstitueerd.

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

Voorbeelden van Ar als een groep met de formule VI zijn

5



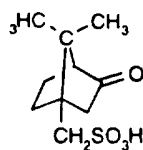
, waarbij V O is, U C₂- of C₃-alkyleen is en W een

10

directe binding is.

De uitdrukking "zuur-additieozouten met de formules I-IV" omvat α -aminoketonverbindingen met de formules I-IV, die men laat reageren met een carbonzuurderivaat of organisch sulfonzuurderivaat. Dat betekent dat de verbindingen worden geprotoneerd op een stikstofaatom en dat het tegenion het respectievelijke anion is van het zuurderivaat. Voorbeelden van geschikte zuurderivaten zijn trifluormethylcarbonzuur,

20



en toleensulfonzuur, bij voorkeur toleensulfonzuur.

Als Ar₂ fenyleen is, X S is en Y C₂-C₂₀ alkyl is, dat is onderbroken door 1-9 O-atomen, is de alkyleengroep bij voorkeur onderbroken door meer dan een O-aatom, bijvoorbeeld door 2-9, 2-8, 3-5 of 4, in het bijzonder 2 O-atomen.

R₈ is bij voorkeur C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl, of R₈ is C₁-C₄ alkyl, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, -N(C₁-C₄ alkyl)₂, piperidino, morfolino, OH, C₁-C₄ alkoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂COO(C₁-C₄ alkyl), -OOCR₁₉, -COOH, -COO(C₁-C₈ alkyl), -CON(C₁-C₄ alkyl)₂,

35 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \text{O}$, $-\text{CO}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ alkyl})$ of $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$, of R₈ is 2,3-epoxypropyl,

fenyl-C₁-C₃ alkyl, fenyl-C₁-C₃ hydroxyalkyl, niet gesubstitueerd fenyl

of fenyl, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met haloge-
 een, SH, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy of -COO(C₁-C₄ alkyl), of R₈ is 2-
 benzothiazolyl, 2-benzimidazolyl of -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-SH.

- Y is bij voorkeur C₁-C₂₀ alkyl, dat gesubstitueerd is met SH.
 5 Verder is Y bij voorkeur C₂-C₂₀ alkyl dat is onderbroken door 1-9 groe-
 pen -S-, -O-, -N(R₆)-, -SS-, -X-C(=O)-, -C(=O)-X-, bij voorkeur -S-,
 waarbij de alkylgroep lineair of vertakt is, zoals hiervoor is weer-
 gegeven, en eventueel gesubstitueerd is met 1-5 groepen SH.

De thiolverbindingen met de formule I kunnen bijvoorbeeld door
 10 behandeling met een overmaat van het overeenkomende dithiol of poly-
 thiol uit alifatische halogeenefenylketonen worden bereid.

De thiolverbindingen met de formules I, II, III en IV kunnen ook
 aan de hand van bekende werkwijzen uit de overeenkomende vinyl-, hy-
 droxy-, halogeën- of amino-voorproducten worden verkregen. Zie bij-
 15 voorbeeld "The Chemistry of the Thiol Group", ed. S. Patai, John Wiley
 & Sons, blz. 163, New York, 1974.

De vinylgroep kan direct door de toevoeging van waterstofsulfide
 of door de toevoeging van thioazijnzuur en erop volgende hydrolyse in
 de thiolgroep worden omgezet.

- 20 Halogeengroepen kunnen direct in thiolen worden omgezet door een
 reactie met metaalwaterstofsulfiden. Andere wegen naar thiolgroepen
 omvatten de omzetting van Bunte-zouten, xanthaten, isothiuronium-
 zouten, fosforthioraat en thio-esters.

Verder kunnen hydroxylgroepen door de reactie met waterstofsulfi-
 25 de of fosforpentasulfiden, of met behulp van een van de hierboven
 beschreven werkwijzen via de overeenkomende halogenen direct in thiol-
 groepen worden omgezet. De verestering van alcoholen met een mercapto-
 carbonzuur, zoals mercaptoazijnzuur of mercaptopropionzuur, verschaft
 een andere eenvoudige toegang tot thiolen.

- 30 Aminen kunnen bijvoorbeeld door amidering met een mercaptocarbon-
 zuur, zoals mercaptoazijnzuur of mercaptopropionzuur, in thiolen wor-
 den omgezet.

Disulfiden met de formule I volgens de uitvinding kunnen eveneens
 worden verkregen aan de hand van bekende werkwijzen. Zie bijvoorbeeld
 35 "Organic Functional Group Preparations", S.R. Sandler, Academic Press,
 blz. 586, New York, 1983. De gewenste disulfide-verbindingen worden
 bijvoorbeeld bereid door de reactie van overeenkomende halogeniden met
 natriumdisulfide. Oxidatie van de thiolen is eveneens een gebruikelij-

ke werkwijze voor de bereiding van disulfiden. Waterstofperoxide, jood in ethanol en een alkalische oplossing van jood kunnen bijvoorbeeld als oxidatiemiddelen worden gebruikt. Asymmetrische disulfiden kunnen worden bereid door de reactie van natriumthiolaten met een alkylthio-
 5 sulfaat, zoals n-butylthiosulfaat, of met een arylthiosulfaat.

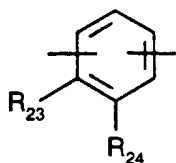
De uitvoering van dergelijke reacties en de reactie-omstandigheden voor dergelijke reacties zijn in het algemeen bekend bij deskundigen.

De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd in een polair oplosmiddel, bijvoorbeeld dimethylformamide, dimethylaceetamide, N-methylpyrrolidine of dimethylsulfoxide. De reactie kan ook worden uitgevoerd in een gemengd oplosmiddelsysteem, bijvoorbeeld een van de hierboven genoemde polaire oplosmiddelen en een inert aprotisch oplosmiddel, zoals bijvoorbeeld benzeen, toluen, chloroform of dichloormethaan.
 15 Een grote overmaat dithiol is aan te bevelen voor de reactie, teneinde de vorming van de dimeervorm te verminderen. De hoeveelheid dithiol die wordt gebruikt voor de reactie bedraagt bijvoorbeeld 1 tot 10 equivalenten ten opzichte van het substraat, bij voorkeur 2 tot 6 equivalenten. De reactie kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd bij een
 20 temperatuur van kamertemperatuur (ongeveer 20°C) tot 150°C, bij voorkeur tot 100°C. De reactie kan met of zonder roeren voortgang vinden, waarbij de reactie met roeren echter de voorkeur heeft teneinde de voortgang van de reactie te versnellen.

Werkwijzen voor de bereiding van alifatische aromatische α -amino-
 25 ketonverbindingen, die volgens de hierboven weergegeven werkwijzen kunnen worden omgezet in de met SH gesubstitueerde of -SS bevattende verbindingen volgens de uitvinding, worden bijvoorbeeld beschreven in US 4315807, kolom 9, regel 42 - kolom 11, regel 23 en kolom 13, regel 53 - kolom 16, regel 54. De bereiding van α -aminoketon-voorproducten
 30 voor de additie van een thiolgroep, waarbij R_1 of R_2 alkenyl, in het bijzonder allyl, of benzyl zijn, door C-allylering of C-benzylering wordt bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 5077402, kolom 16, regel 17 - kolom 18, regel 31. Verdere beschrijvingen van de bereiding van alifatische aromatische α -aminoketonver-
 35 bindingen worden gegeven in US 4582862, 4992547 en 5077402.

Verbindingen met de formule II, waarbij a 1 is, hebben de voorkeur.

Van belang zijn verbindingen, waarin Ar_2 een groep



5

is;

R_{23} en R_{24} onafhankelijk van elkaar waterstof, halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl, benzyl, benzoyl, OR_{25} , SH, SR_{26} , SOR_{26} , SO_2R_{26} , $NR_{27}R_{28}$, $NHSO_2R_{29}$ zijn;

- 10 R_{25} waterstof, C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_6 alkyl, dat is gesubstitueerd met -CN, -OH of -SH, is, of R_{25} C_1 - C_4 alkoxy, C_3 - C_5 alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2-CH_2COOR_{30}$, $COOH$ of $COOR_{30}$, $-(CH_2-CH_2O)_sH$, C_2 - C_8 alkanoyl, C_3 - C_{12} alkenyl, cyclohexyl, hydroxycyclohexyl, fenyl, fenyl dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_4 alkoxy, is, of R_{25} fenyl- C_1 - C_3 alkyl of $-Si(C_1-C_8 \text{ alkyl})_r(fenyl)_{3-r}$ is;

s 2-20 is;

r 1, 2 of 3 is;

- 20 R_{26} C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_6 alkyl, dat is gesubstitueerd met -OH, -SH, -CN, $-COOR_{30}$, C_1 - C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$ of $-OCH_2-CH_2COOR_{30}$, is, of R_{26} C_3 - C_{12} alkenyl, cyclohexyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_4 alkoxy, is;

- 25 R_{27} en R_{28} onafhankelijk van elkaar waterstof, niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1 - C_{12} alkyl, C_2 - C_4 hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} alkoxyalkyl, C_3 - C_5 alkenyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, OH, SH, C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_4 alkoxy, zijn, of R_{27} en R_{28} C_2 - C_3 alkanoyl of benzoyl zijn; of R_{27} en R_{28} samen C_2 - C_8 alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door -O-, -S- of - NR_6 , of samen C_2 - C_8 alkyleen zijn, dat gesubstitueerd kan zijn met -OH, C_1 - C_4 alkoxy of $COOR_{30}$;

- 30 R_6 waterstof, niet gesubstitueerd of met OH-, SH- of $HS-(CH_2)_q-COO$ gesubstitueerd alkyl of C_2 - C_{12} alkyl, dat is onderbroken door -O-, -NH- of -S-, is, of R_6 C_3 - C_5 alkenyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, CH_2CH_2CN , niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd C_1 - C_4 alkyl-CO- CH_2CH_2 - of niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd C_2 - C_8 alkanoyl is,
- 35 of R_6 benzoyl is;

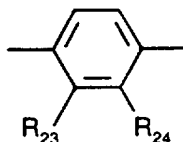
q 1 of 2 is;

R_{29} C_1 - C_{18} alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of naftyl of fenyl of naftyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1 - C_{12} alkyl of C_1 - C_8 al-

koxy, is; en

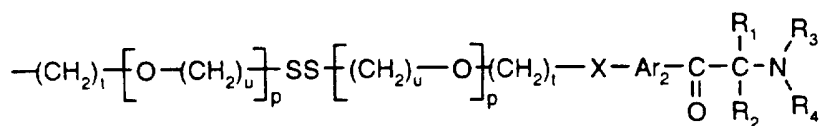
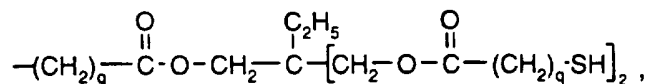
R_{30} niet gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkyl, dat is gesubstitueerd met OH of SH, is.

Andere voorkeursverbindingen zijn die, waarbij Ar_2

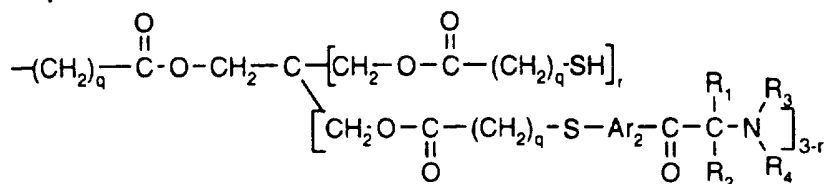


is, X S is en Y Ar is, dat is gesubstitueerd met SR_8 of OR_7 .

Verder hebben verbindingen de voorkeur, waarin Y met SH gesubstitueerd C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_{20} alkyl, dat is onderbroken door -S- of -SS-, is, of Y een met SH gesubstitueerde fenyl-, bifenyl- of benzoyl-fenylgroep is, of een groep

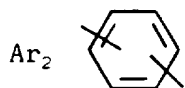


of

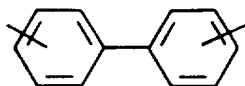


is.

Van speciaal belang zijn verbindingen met de formule I of II, waarin a 1 is; Ar_1 een fenyl- of bifenylgroep is, welke fenyl- of bifenylgroep gesubstitueerd is met 1-5 van de groepen $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-NR_9R_{10}$;



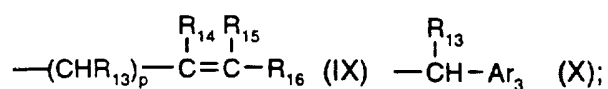
of



is, waarbij deze groepen niet ge-

substitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 van de groepen $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-NR_9R_{10}$;

- X $-O-$, $-S-$ of $-N(R_6)-$ is; Y waterstof of C_1-C_{12} alkyl is, dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met 1-5 groepen OH of SH, of Y
- 5 C_2-C_{20} alkyl is, dat onderbroken is door 1-9 groepen $-O-$, $-S-$, $-X-C(=O)-$ of $-C(=O)-X-$, waarbij het onderbroken C_2-C_{20} alkyl verder gesubstitueerd kan zijn met 1-5 groepen SH, of Y benzyl is, dat een of twee keer gesubstitueerd is met $-CH_2SH$ en waarbij het benzyl verder gesubstitueerd kan zijn met 1-4 C_1-C_4 alkylgroepen; R_1 en R_2 onafhankelijk
- 10 van elkaar C_1-C_8 alkyl of fenyl zijn, of R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar een groep met de formule IX of X zijn



15

- R_3 en R_4 C_1-C_{12} alkyl zijn, of R_3 en R_4 samen C_3-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door $-O-$ en waarbij C_3-C_7 alkyleen gesubstitueerd kan zijn met SH; R_7 C_1-C_{12} alkyl is; R_8 C_1-C_{12} alkyl is, of R_8 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met SH, of R_8
- 20 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ of $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ is; R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_2-C_4 alkyl, dat is gesubstitueerd met SH, zijn; en R_{13} , R_{14} , R_{15} en R_{16} waterstof zijn.

- Andere interessante verbindingen zijn die, waarbij R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl, benzyl of C_3-C_6 alkenyl zijn; R_3 en
- 25 R_4 onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl zijn of R_3 en R_4 samen C_3-C_7 alkyleen zijn, dat wordt onderbroken door $-O-$; Ar_1 fenyl is, dat is gesubstitueerd met SR_8 ; R_8 met Sh gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl of met SH gesubstitueerd fenyl is; Ar_2 fenyleen is; X S of NH is; en Y C_1-C_{10} alkyl is, dat is gesubstitueerd met SH en/of 1-2 OH.

- 30 Volgens de uitvinding kunnen de verbindingen met de formule I, II, III en IV worden gebruikt als foto-initiatoren voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen of van mengsels die dergelijke verbindingen omvatten. Deze toepassing kan eveneens worden uitgevoerd in combinatie met een andere foto-initiator en/of met andere toevoegsels.
- 35

De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op fotopolymeriseerbare samenstellingen, omvattende

- (a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare ver-

binding en

- (b) als foto-initiator, ten minste een verbinding met de formule I, II, III of IV.

In deze context kan de samenstelling naast component (b) andere
5 toevoegsels bevatten en kan component (b) een mengsel van foto-initiatoren met de formules I, II, III of IV zijn.

De te polymeriseren ethenisch onverzadigde verbindingen kunnen niet-vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen zijn.

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

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

Voorbeelden van meervoudig onverzadigde verbindingen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht (oligomeren) zijn geacryliseerde
30 epoxyharsen, en polyesters, polyurethanen en polyethers die zijn geacryliseerd of vinylether- of epoxygroepen bevatten. Verdere voorbeelden van onverzadigde oligomeren zijn onverzadigde polyesterharsen, die gewoonlijk worden bereid uit maleïnezuur, ftaalzuur en een of meer diolen en die een molecuulgewicht hebben, dat varieert van ongeveer
35 500 tot 3000. Daarnaast is het ook mogelijk om vinylethermonomeren en vinylether-oligomeren en tevens oligomeren met maleaat-eindgroepen en met polyester-, polyurethaan-, polyether-, polyvinylether- en epoxyhoofdketens te gebruiken. Combinaties van een vinylethergroep bevat-

tende oligomeren en polymeren, zoals beschreven in WO 90/01512, zijn uitermate geschikt. Copolymeren van vinyl ether- en met maleïnezuur functioneel gemaakte monomeren zijn echter ook geschikt. Dergelijke onverzadigde oligomeren kunnen ook worden aangeduid als prepolymeren.

5 Voorbeelden van bijzonder geschikte verbindingen zijn esters van ethenisch onverzadigde carbonzuren en polyolen of polyepoxiden en polymeren die ethenisch onverzadigde groepen in de keten of in zij-
 groepen bevatten, zoals bijvoorbeeld onverzadigde polyester, poly-
 10 amiden en polyurethanen en copolymeren daarvan, polybutadieen en buta-
 dieen-copolymeren, polyisopreen en isopreen-copolymeren, polymeren en
 copolymeren die (meth)acrylgroepen in zijketens bevatten en mengsels
 van een of meer van dergelijke polymeren.

Voorbeelden van onverzadigde carbonzuren zijn acrylzuur, meth-
 acrylzuur, crotonzuur, itaconzuur, kaneelzuur en onverzadigde vetzuren
 15 zoals linoleenzuur of oliezuur. Acrylzuur en methacrylzuur hebben de
 voorkeur.

Geschikte polyolen zijn aromatische en in het bijzonder alifat-
 sche en cycloalifatische polyolen. Voorbeelden van aromatische poly-
 olen zijn hydrochinon, 4,4'-dihydroxybifeny, 2,2-di(4-hydroxy-
 20 fenyl)propan en tevens novolakken en resolen. Voorbeelden van poly-
 epoxiden zijn die op basis van de polyolen, in het bijzonder aromati-
 sche polyolen en epichloorhydrine. Andere geschikte polyolen omvatten
 polymeren en copolymeren die hydroxylgroepen in de polymeerketen of in
 zijgroepen bevatten, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcohol en copoly-
 25 meren daarvan of hydroxyalkylpolymethacrylaten of copolymeren daarvan.
 Andere geschikte polyolen zijn oligo-esters die hydroxyl-eindgroepen
 bevatten.

Voorbeelden van alifatische en cycloalifatische polyolen zijn
 alkyleendiolen, bij voorkeur met 2-12 koolstofatomen, zoals ethyleen-
 30 glycol, 1,2- of 1,3-propaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-butaandiol, pen-
 taandiol, hexaandiol, octaandiol, dodecaandiol, diethyleenglycol,
 triethyleenglycol, polyethyleenglycol met een molecuulgewicht van bij
 voorkeur 200 tot 1500, 1,3-cyclopentaandiol, 1,2-, 1,3- of 1,4-cyclo-
 hexaandiol, 1,4-dihydroxymethylcyclohexaan, glycerol, tris(β -hydroxy-
 35 ethyl)amine, trimethylolethaan, trimethylolpropan, pentaerythritol,
 dipentaerythritol en sorbitol.

De polyolen kunnen gedeeltelijk of volledig veresterd zijn door
 middel van een of meer onverzadigde carbonzuren, waarbij de vrije

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

Voorbeelden van esters zijn:

trimethylolpropaantriacrylaat, trimethylolethaantriacrylaat, tri-
 5 methylolpropaantrimethacrylaat, trimethylolethaantrimethacrylaat,
 tetramethyleenglycoldimethacrylaat, triethyleenglycoldimethacrylaat,
 tetraethyleenglycoldiacrylaat, pentaerythritoldiacrylaat, penta-
 erythritoltriacrylaat, pentaerythritoltetra-acrylaat, dipentaery-
 thritoldiacrylaat, dipentaerythritoltriacrylaat, dipentaerythritol-
 10 tetra-acrylaat, dipentaerythritolpenta-acrylaat, dipentaerythritol-
 hexa-acrylaat, tripentaerythritolocta-acrylaat, pentaerythritol-
 dimethacrylaat, pentaerythritoltrimethacrylaat, dipentaerythritol-
 dimethacrylaat, dipentaerythritoltetramethacrylaat, tripentaery-
 thritoloctamethacrylaat, pentaerythritoldiitaconaat, dipentaery-
 15 thritoltrisitaconaat, dipentaerythritolpentaitaconaat, dipentaery-
 thritolhexaitaconaat, ethyleenglycolfiacrylaat, 1,3-butaandioldi-
 acrylaat, 1,3-butaandioldimethacrylaat, 1,4-butaandioldiitaconaat,
 sorbitoltriacrylaat, sorbitoltetra-acrylaat, met pentaerythritol ge-
 modificeerd triacrylaat, sorbitoltetramethacrylaat, sorbitolpenta-
 20 acrylaat, sorbitolhexa-acrylaat, oligo-ester-acrylaten en -methacryl-
 aten, glyceroldi- en -triacrylaat, 1,4-cyclohexaandiacrylaat, bis-
 acrylaten en bismethacrylaten van polyethyleenglycol met een molecuul-
 gewicht van 200 tot 1500 en mengsels daarvan.

Verdere geschikte componenten (a) zijn de amiden van identieke of
 25 verschillende onverzadigde carbonzuren van aromatische, cycloalifati-
 sche en alifatische polyaminen met bij voorkeur 2-6, in het bijzonder
 2-4, aminogroepen. Voorbeelden van polyaminen van dit type zijn
 ethyleendiamine, 1,2- of 1,3-propyleendiamine, 1,2-, 1,3- of 1,4-
 butyleendiamine, 1,5-pentyleendiamine, 1,6-hexyleendiamine, octyleen-
 30 diamine, dodecyleendiamine, 1,4-diaminocyclohexaan, isofofondiamine,
 fenyleendiamine, bisfenyleendiamine, di- β -aminoethylether, diethyleen-
 triamine, triethyleentetramine, di(β -aminoethoxy)- of di(β -amino-
 propoxy)ethaan. Andere geschikte polyaminen zijn polymeren en copoly-
 meren die extra aminogroepen in de zijketen kunnen bevatten, en oligo-
 35 amiden die amino-eindgroepen bevatten. Voorbeelden van onverzadigde
 amiden van dit type zijn: methyleenbisacrylamide, 1,6-hexamethyleen-
 bisacrylamide, diethyleentriaminetrismethacrylamide, bis(methacryl-
 amidopropoxy)ethaan, β -methacrylamidoethylmethacrylaat en N-[(β -

hydroxyethoxy)ethyl]acrylamide.

Geschikte onverzadigde polyesters en polyamiden zijn bijvoorbeeld afgeleid van maleïnezuur en diolen of diaminen. Een gedeelte van het maleïnezuur kan worden vervangen door andere carbonzuren.

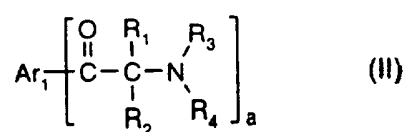
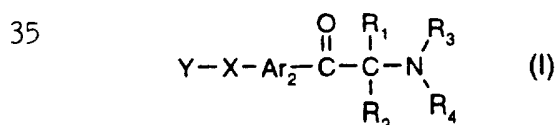
- 5 Ze kunnen samen met ethenisch onverzadigde comonomeren, bijvoorbeeld styreen, worden toegepast. De polyesters en polyamiden kunnen ook zijn afgeleid van dicarbonzuren en ethenisch onverzadigde diolen of diaminen, in het bijzonder van verbindingen met een betrekkelijk lange keten, die bijvoorbeeld 6-20 koolstofatomen bevatten. Voorbeelden van polyurethanen zijn die, welke zijn opgebouwd uit verzadigde of
10 onverzadigde diisocyanaten en uit onverzadigde of verzadigde diolen.

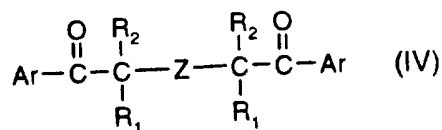
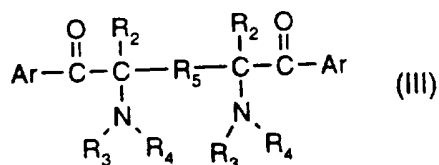
Andere geschikte componenten (a) zijn amino-gemodificeerde polyetheracrylaten, die worden verkregen door het gedeeltelijk laten reageren van de respectievelijke acrylaten met aminen.

- 15 Polybutadieen en polyisopreen en copolymeren daarvan zijn bekend. Voorbeelden van geschikte comonomeren zijn alkenen zoals etheen, propheen, buteen, hexeen, (meth)acrylaat, acrylonitril, styreen en vinylchloride. Ook zijn polymeren bekend, die (meth)acrylaatgroepen in de zijketen bevatten. Dit kunnen bijvoorbeeld producten zijn van de reactie van epoxyharsen op novolak-basis met (meth)acrylzuur, homopolymeren of copolymeren van vinylalcohol of hydroxyalkyl-derivaten daarvan, die zijn veresterd met behulp van (meth)acrylzuur, of homopolymeren en copolymeren van (meth)acrylaten, die zijn veresterd met behulp van hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

- 25 De fotopolymeriseerbare verbindingen kunnen alleen of in elk gewenst mengsel worden toegepast. Mengsels van polyol(meth)acrylaten hebben de voorkeur.

- De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een fotopolymeriseerbare samenstelling, die als component (a) een polymeer of
30 oligomeer met ten minste twee ethenisch onverzadigde groepen en ten minste een carboxylfunctie in de molecuulstructuur en (b) als fotoinitiator ten minste een verbinding met de formule I, II, III of IV omvat





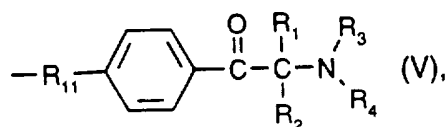
5

waarin

a het getal 1,2 of 4 is;

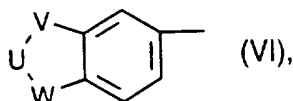
Ar een fenyl-, bifenyl- of benzoylfenylgroep is, die niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met 1-5 van de groepen halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₅-C₆ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄ alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄ alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄ alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉, of met een groep met de formule V

15

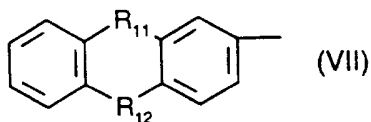


of Ar een groep is met de formule VI of VII

20

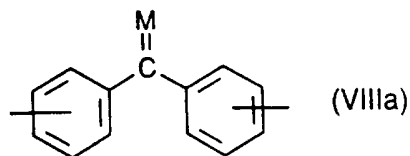
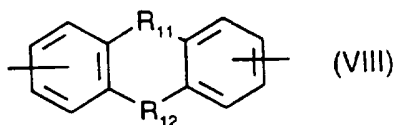


25

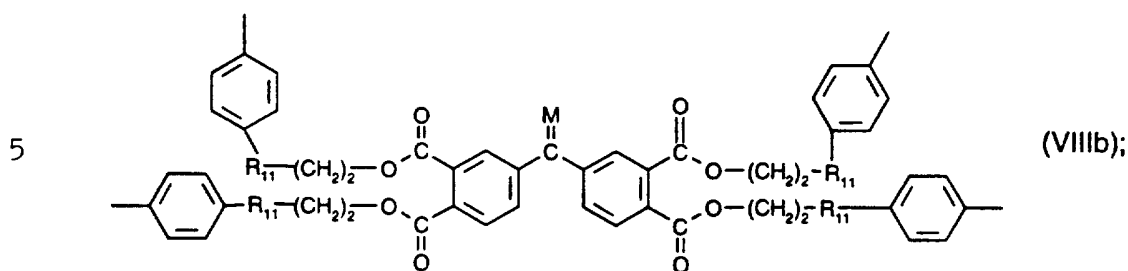
Ar₁, als a 1 is, dezelfde betekenissen heeft als Ar;

als a 2 is, Ar₁ een tweewaardige aromatische groep is met de formule VIII of VIIIa

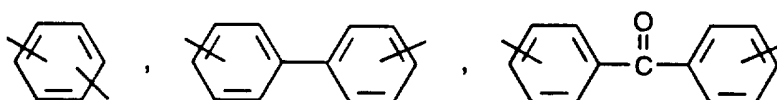
35

als a 4 is, Ar₁ een vierwaardige aromatische groep is met de formule

VIIIb



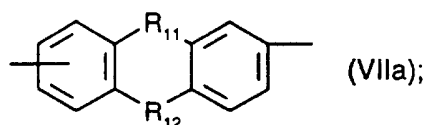
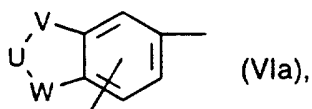
10 Ar_2 is, waarbij



15 deze groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 van de groepen halogeen, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, C_5-C_6 cycloalkyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-SO_2-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$, of met een groep met de formule V zoals hierboven gedefi-

20 nieerd,

of Ar_2 een groep is met de formule VIa of VIIa

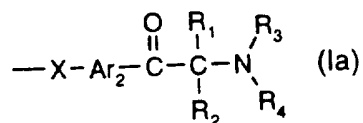


30

X een directe binding, $-O-$, $-S-$ of $-N(R_6)-$ is:

Y waterstof, C_1-C_{12} alkyl, dat niet is gesubstitueerd of is gesubstitueerd met 1-5 groepen OH , OR_6 , $COOR_6$, SH , $N(R_6)_2$ of halogeen, of 1-5 keer is gesubstitueerd met een groep met de formule Ia

35

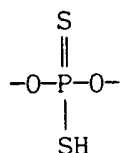


5

is,

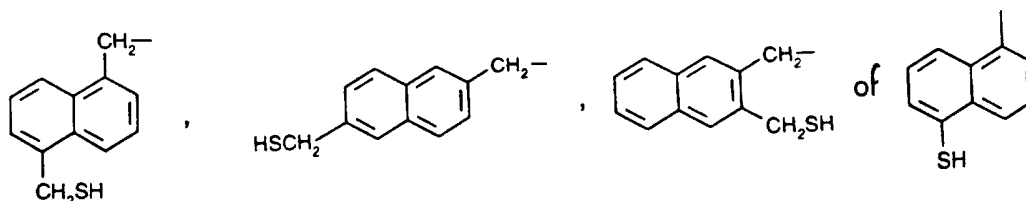
of Y C₂-C₂₀ alkyl is, dat is onderbroken door 1-9 groepen -O-, -N(R₆)-, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X-,

10



15 waarbij de onderbroken C₂-C₂₀ alkylgroep verder kan zijn gesubstitueerd met 1-5 groepen SH, of Y benzyl is, dat niet gesubstitueerd is of een of twee keer is gesubstitueerd met -CH₂SH, en waarbij de benzylgroep verder kan zijn gesubstitueerd met C₁-C₄ alkyl, of Y Ar (zoals hierboven gedefinieerd) of een groep

20



25

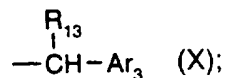
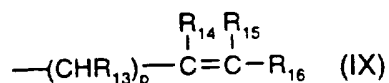
is, of Y een heterocyclische, 5-7 leden tellende alifatische of aromatische ring is, die 1-4 N-, O- of/en S-atomen bevat, of Y een 8-12 leden tellend bicyclisch alifatisch of aromatisch ringsysteem is, dat 1-6 N-, O- of/en S-atomen bevat, welke mono- of bicyclische ringen
30 verder gesubstitueerd kunnen zijn met SH of 1-5 keer met een groep met de formule Ia, of Y een groep

35

```
q 1 of 2 is;
r 1, 2 of 3 is;
p 0 of 1 is;
t 1-6 is;
u 2 of 3 is;
```

1007707

formule IX of X



5

R_3 waterstof, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl of $\text{C}_2\text{--C}_4$ alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy, CN of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$, is, of R_3 $\text{C}_3\text{--C}_5$ alkenyl, $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ cycloalkyl of fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$ alkyl is;

R_4 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl of $\text{C}_2\text{--C}_4$ alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy, CN of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$, is, of R_4 $\text{C}_3\text{--C}_5$ alkenyl, $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ cycloalkyl, fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$ alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$, is;

of R_4 samen met R_2 $\text{C}_1\text{--C}_7$ alkyleen, fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkyleen, o-xylyleen, 2-butenyleen of $\text{C}_2\text{--C}_3$ oxaalkyleen of $\text{C}_2\text{--C}_3$ azaalkyleen is;

of R_3 en R_4 samen $\text{C}_3\text{--C}_7$ alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door ---O--- , ---S--- , ---CO--- of $\text{---N(R}_6\text{)---}$ en waarbij $\text{C}_3\text{--C}_7$ alkyleen kan zijn gesubstitueerd met OH, SH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$;

R_5 $\text{C}_1\text{--C}_6$ alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen is, waarbij $\text{C}_1\text{--C}_6$ alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R_5 een directe binding is;

R_6 waterstof, niet gesubstitueerd of met OH-, SH- of $\text{HS---(CH}_2\text{)}_q\text{---COO---}$ gesubstitueerd $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl of $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ alkyl, dat is onderbroken door ---O--- , ---NH--- of ---S--- , is, of R_6 $\text{C}_3\text{--C}_5$ alkenyl, fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$ alkyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkyl- $\text{CO---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd $\text{C}_2\text{--C}_8$ alkanoyl is, of R_6 benzoyl is;

30

Z een tweewaardige groep is met de formule $\text{---N}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{N---}$, $\text{---N(R}_{17}\text{)---}$

of $\text{---N(R}_{17}\text{)---R}_{18}\text{---N(R}_{17}\text{)---}$;

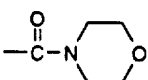
U onvertakt of vertakt $\text{C}_1\text{--C}_7$ alkyleen is;

35

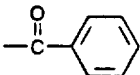
V en W onafhankelijk van elkaar een directe binding, ---O--- , ---S--- of $\text{---N(R}_6\text{)---}$ zijn, mits V en W niet beide tegelijkertijd een directe binding zijn;

M O, S of $\text{N(R}_6\text{)}$ is;

R_7 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of R_7 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$,
 5 $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$,

$-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$,  , $-CO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$ of,

10

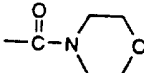
 , of R_7 2,3-epoxypropyl, $-(CH_2CH_2O)_mH$, niet gesub-

15

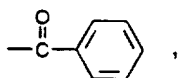
stitueerd fenyl of fenyl is, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_7 fenyl- C_1-C_3 alkyl, tetrahydropyranyl, tetrahydrofuranyl, $-COOR_{19}$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_8 \text{ alkyl})_2$, $-Si(R_{20})(R_{21})_2$ of $-SO_2R_{22}$ is;

20 R_8 C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of R_8 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$,

25

$-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$,  , $-CO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$ of

30



of R_8 2,3-epoxypropyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, fenyl- C_1-C_3 hydroxyalkyl, niet
 35 gesubstitueerd fenyl of fenyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met halogeen, SH, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_8 2-benzothiazyl, 2-benzimidazolyl, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ of $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ is;

R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_4 alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, C_1-C_4 alkoxy, CN of $-COO(C_1-C_4$ alkyl), zijn, of R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar C_3-C_5 alkenyl, cyclohexyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat
 5 enkelvoudig of meervoudig is gesubstitueerd met C_1-C_{12} alkyl of haloge-
 een, zijn, of R_9 en R_{10} samen C_2-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan
 zijn door $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{18})-$;

R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar een directe binding, $-CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$ of $-N(R_6)-$ zijn; met dien verstande, dat R_{11} en
 10 R_{12} niet tegelijkertijd een directe binding zijn;

R_{13} waterstof, C_1-C_8 alkyl of fenyl is, waarbij C_1-C_8 alkyl of
 fenyl niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen
 SH;

R_{14} , R_{15} en R_{16} onafhankelijk van elkaar waterstof of niet gesub-
 15 stitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl zijn;

R_{17} waterstof, niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_8
 alkyl of niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd fenyl is;

R_{18} onvertakt of vertakt C_2-C_{16} alkyleen is, dat onderbroken kan
 zijn door 1-6 groepen $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{17})-$ of gesubstitueerd kan zijn
 20 met 1-5 groepen SH;

R_{19} C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl of fenyl is;

R_{20} en R_{21} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of fenyl zijn;

R_{22} C_1-C_{18} alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met C_1-C_{14}
 alkyl, is;

25 Ar_3 fenyl, naftyl, furyl, thienyl of pyridiyl is, waarbij de
 groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met haloge-
 en, SH, OH, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4 alkyl, dat gesubstitueerd is met OH, halo-
 geen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1-C_{12} alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$
 of $-OCO(C_1-C_4$ alkyl), of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd met
 30 C_1-C_{12} alkoxy of C_1-C_4 alkoxy, dat is gesubstitueerd met $-COO(C_1-C_{18}$
 alkyl) of $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd
 met $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1-C_8 alkylthio, fenoxo, $-COO(C_1-C_{18}$
 alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, fenyl of benzoyl;

n 1-20 is;

35 m 2-20 is;

met dien verstande, dat ten minste een van de groepen Ar , Ar_1 , Ar_2 ,
 Ar_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 of Y gesubstitueerd is met 1-5 SH-groepen, of
 met dien verstande, dat Y ten minste een $-SS-$ groep bevat;

of een zuur-additiezout van een verbinding met de formule I, II, III of IV.

Voorbeelden van de component (a) als een polymeer of oligomeer met ten minste twee ethenisch onverzadigde groepen en ten minste een
 5 carboxylfunctie in de molecuulstructuur zijn met zuur gemodificeerde epoxyacrylaten (bijvoorbeeld EB9696; UCB Chemicals, KAYARAD TCR1025; NIPPON KAYAKU CO., LTD.) en geacryleerde acrylcopolymeren (bijvoorbeeld ACA200M; Daicel Chemical Industries, Ltd.).

Voorkeursverbindingen met de formule I, II, III en IV worden
 10 hierboven weergegeven.

Als verdunningsmiddel kan in de bovenstaande samenstelling tevens tot 70 gew.%, gebaseerd op het gehalte vaste stof van de samenstelling, van een mono- of multifunctionele ethenisch onverzadigde verbinding, of mengsels van verscheidene van dergelijke verbindingen, worden
 15 opgenomen. Het gehalte aan (b) bedraagt 0,5-20 gew.%, gebaseerd op het gehalte vaste stof van de samenstelling.

Het is ook mogelijk om bindmiddelen aan de samenstellingen volgens de uitvinding toe te voegen; dit is bijzonder geschikt als de fotopolymeriseerbare verbindingen vloeistoffen of viskeuze stoffen
 20 zijn. De hoeveelheid bindmiddel kan bijvoorbeeld 5-95 gew.%, bij voorkeur 10-90 gew.% en in het bijzonder 40-90 gew.%, gebaseerd op het totale gehalte vaste stof, bedragen. Het bindmiddel wordt afhankelijk van het toepassingsgebied en de daarvoor vereiste eigenschappen, zoals de mogelijkheid van ontwikkeling in waterige en organische oplos-
 25 middelsystemen, hechting aan substraten en gevoeligheid voor zuurstof, gekozen.

Voorbeelden van geschikte bindmiddelen zijn polymeren met een molecuulgewicht van ongeveer 5000-2.000.000, bij voorkeur 10.000-1.000.000. Voorbeelden zijn acrylaat- en methacrylaat-homo- en copoly-
 30 meren, zoals bijvoorbeeld copolymeren vanmethylemethacrylaat/ ethylacrylaat/methacrylzuur, poly(alkylmethacrylaten), poly(alkylacrylaten); cellulose-esters en cellulose-ethers, zoals celluloseacetaat, celluloseacetaatbutyraat, methylcellulose en ethylcellulose; polyvinylbutyral, polyvinylformal, gecycliseerde rubber, polyethers zoals
 35 polyethyleenoxide, polypropyleenoxide en polytetrahydrofuran; polystyreen, polycarbonaat, polyurethaan, gechloreerde polyalkenen, polyvinylchloride, copolymeren van vinylchloride/vinylideenchloride, copolymeren van vinylideenchloride met acrylonitril, methylemethacrylaat

en vinylacetaat, polyvinylacetaat, copoly(ethyleen/vinylacetaat), polymeren zoals polycaprolactam en poly(hexamethyleensdipamide) en polyesters zoals poly(ethyleenglycoltereftalaat) en poly(hexamethyleenglycolsuccinaat).

5 De onverzadigde verbindingen kunnen ook worden toegepast in mengsels met niet-fotopolymeriseerbare, filmvormende componenten. Dit kunnen bijvoorbeeld fysisch drogende polymeren of oplossingen daarvan in organische oplosmiddelen, bijvoorbeeld nitrocellulose of celluloseacetobutyraat, zijn. Het kunnen echter ook chemisch hardende of onder
10 invloed van warmte hardende harsen zijn, zoals bijvoorbeeld polyisocyanaten, polyepoxiden of melamineharsen. De additionele toepassing van onder invloed van warmte hardende harsen is belangrijk voor de toepassing in zogenaamde hybride-systemen, die in een eerste stap worden gefotopolymeriseerd en in een tweede stap door een thermische
15 nabehandeling worden verknoopt.

De fotopolymeriseerbare mengsels kunnen naast de foto-initiator verschillende toevoegsels bevatten. Voorbeelden hiervan zijn thermische inhibitoren, die bedoeld zijn om een voortijdige polymerisatie te voorkomen, zoals bijvoorbeeld hydrochinon, hydrochinon-derivaten, p-methoxyfenol, β -naftol of sterisch gehinderde fenolen, zoals 2,6-di-
20 (tert-butyl)-p-kresol. De houdbaarheid in het donker kan bijvoorbeeld worden vergroot door koperverbindingen zoals kopernaftenaat, koperstearaat of koperoctanoaat, fosforverbindingen zoals trifenylfosfien, tributylfosfien, triethylfosfiet, trifenylfosfiet of tribenzylfosfiet, quaternaire ammoniumverbindingen zoals tetramethylammoniumchloride of
25 trimethylbenzylammoniumchloride, of hydroxylamine-derivaten zoals N-diethylhydroxylamine, te gebruiken. Teneinde zuurstof uit de atmosfeer tijdens de polymerisatie uit te sluiten kunnen paraffine of overeenkomstige was-achtige stoffen worden toegevoegd; deze migreren vanwege
30 hun lage oplosbaarheid in het polymeer bij aanvang van de polymerisatie naar het oppervlak en vormen een transparante oppervlaktelaag die de toevoer van lucht voorkomt. Licht-stabilisatoren die in kleine hoeveelheden toegevoegd kunnen worden zijn UV-absorptiemiddelen, zoals bijvoorbeeld die van het benzotriazool-, benzofenon-, oxaalanilide- of
35 hydroxyfenyl-s-triazine-type. Deze verbindingen kunnen afzonderlijk of als mengsels, met of zonder gebruik van sterisch gehinderde aminen (HALS), worden toegepast.

Voorbeelden van dergelijke UV-absorptiemiddelen en licht-stabili-

satoren 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)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 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'-methylfenyl)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-yl-fenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ met $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

2. 2-hydroxybenzofenonen, zoals bijvoorbeeld de 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy- en 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaten.

3. Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaat, fenylsalicylaat, octylfenylsalicylaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester, 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-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -

carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester, N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

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

6. Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxaalamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilide en mengsels daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

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-dihydroxy-

fenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine en 2-[4-dodecyl/tridecyloxy(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

10 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-
15 (2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis-isodecyloxy-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tri-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-
20 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 en bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

Voor het versnellen van de fotopolymerisatie kunnen ook aminen,
25 zoals bijvoorbeeld triethanolamine, N-methyldiethanolamine, ethyl-p-dimethylaminobenzoaat of Michler's keton, worden toegevoegd. De werking van de aminen kan worden versterkt door de toevoeging van aromatische ketonen van het benzofenon-type. Voorbeelden van aminen die gebruikt kunnen worden als zuurstof-afvangers zijn gesubstitueerde
30 N,N-dialkylanilinen, zoals beschreven in EP-A-339841.

De fotopolymerisatie kan ook worden versneld door de toevoeging van foto-sensibiliseermiddelen of co-initiatoren, die de spectrale gevoeligheid verschuiven of verbreden. Dit zijn in het bijzonder aromatische carbonylverbindingen zoals benzofenon-derivaten, thioxanthon-
35 derivaten, antrachinon-derivaten en ketocumarine-derivaten, in het bijzonder 3-ketocumarine-derivaten en 3-(aroylmethyleen)thiazolinen, en tevens eosine-, rhodanine- en erythrosine-kleurstoffen.

De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op een fotopolymeri-

seerbare samenstelling, die naast de componenten (a) en (b) ten minste een co-initiator (c) omvat. De co-initiator is bij voorkeur een thioxathon- of ketocumarine-verbinding, in het bijzonder een 3-ketocumarine-verbinding. De hoeveelheid van component (c) in de samenstelling volgens de uitvinding varieert van 0,01 tot 10 gew.%, bij voorkeur 0,05 tot 5,0 gew.%, gebaseerd op het gehalte vaste stof van de samenstelling.

Het hardingsproces kan in het bijzonder worden ondersteund door samenstellingen die zijn gepigmenteerd met bijvoorbeeld TiO_2 , maar ook door de toevoeging van een component die onder thermische omstandigheden vrije radicalen vormt, zoals bijvoorbeeld een azo-verbinding zoals 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) of een peroxy-verbinding zoals een waterstofperoxide of peroxycarbonaat, bijvoorbeeld tert-butylwaterstofperoxide, zoals beschreven in EP-A-245639.

De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen ook een onder invloed van licht reduceerbare kleurstof, bijvoorbeeld een xantheen-, benzoxantheen-, benzothioxantheen-, thiazine-, pyronine-, porfyriene- of acridine-kleurstof, en/of een trihalogeenmethylverbinding, die kan worden gesplitst door straling, bevatten. Overeenkomstige samenstellingen worden bijvoorbeeld beschreven in EP-A-445624.

Andere gebruikelijke toevoegsels zijn - afhankelijk van de toepassing - optische bleekmiddelen, vulmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, bevochtigingsmiddelen of nivelleerhulpmiddelen. Dikke en gepigmenteerde bekledingen kunnen geschikt worden gehard door de toevoeging van glazen microkorrels of verpulverde glasvezels, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in US-A-5013768.

De uitvinding heeft ook betrekking op samenstellingen die als component (a) ten minste een ethenisch onverzadigde, fotopolymeriseerbare verbinding omvatten, die is geëmulgeerd of opgelost in water.

Onder invloed van straling hardende, waterige prepolymer-dispersies van dit type zijn in veel variaties in de handel verkrijgbaar. Deze uitdrukking betekent een dispersie van water waarin ten minste een prepolymer is gedispergeerd. De water-concentratie in deze systemen bedraagt bijvoorbeeld 5 tot 80 gew.%, in het bijzonder 30 tot 60 gew.%. Het onder invloed van straling hardende prepolymer of prepolymer-mengsel is bijvoorbeeld aanwezig in concentraties van 95 tot 20 gew.%, in het bijzonder 70 tot 40 gew.%. Het totaal van de voor water en prepolymer weergegeven percentages in deze samenstellingen be-

draagt in elk geval 100, waaraan, afhankelijk van de toepassing, de hulpstoffen en toevoegsels in verschillende hoeveelheden worden toegevoegd.

De onder invloed van straling hardende, in water gedispergeerde, 5 filmvormende prepolymeren, die vaak ook zijn opgelost, zijn, voor waterige prepolymer-dispersies, monofunctionele of polyfunctionele ethenisch onverzadigde prepolymeren die als zodanig bekend zijn en kunnen worden geïnitieerd door middel van vrije radicalen en bevatten bijvoorbeeld 0,01 tot 1,0 mol polymeriseerbare dubbele bindingen per 10 100 g prepolymer en hebben een gemiddeld molecuulgewicht van bijvoorbeeld ten minste 400, in het bijzonder 500 tot 10.000. Afhankelijk van de beoogde toepassing kunnen echter ook prepolymeren met een hoger molecuulgewicht geschikt zijn. Er worden bijvoorbeeld polyesters, die polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen bevatten en een maximaal zuur- 15 getal van 10 hebben, polyethers, die polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen bevatten, hydroxyl bevattende producten van de reactie van een polyepoxide, dat ten minste twee epoxidegroepen per molecule bevat, met ten minste een α,β -ethenisch onverzadigd carbonzuur, polyurethaan(meth)acrylaten en α,β -ethenisch onverzadigde acrylcopoly- 20 meren, die acrylgroepen bevatten, zoals beschreven in EP-A-12339, gebruikt. Tevens kunnen mengsels van deze prepolymeren worden gebruikt. Ook geschikt zijn de polymeriseerbare prepolymeren die worden beschreven in EP-A-33896, welke thio-ether-adducten zijn van polymeriseerbare prepolymeren met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 25 600, een carboxylgroep-gehalte van 0,2 tot 15% en een gehalte van 0,01 tot 0,8 mol polymeriseerbare dubbele C-C-bindingen per 100 g prepolymer. Andere geschikte waterige dispersies op basis van specifieke alkyl(meth)acrylaat-polymeren worden beschreven in EP-A-41125 en geschikte in water dispergeerbare, onder invloed van straling hardende 30 prepolymeren, die zijn bereid uit urethaanacrylaten, worden beschreven in DE-A-2936039.

Deze onder invloed van straling hardende, waterige prepolymer-dispersies kunnen als verdere toevoegsels dispergeer-hulpmiddelen, emulgatoren, antioxidantia, licht-stabilisatoren, kleurstoffen, pig- 35 menten, vulstoffen, bijvoorbeeld talk, gips, siliciumdioxide, rutiel, roet, zinkoxide en ijzeroxiden, reactie-versnellers, nivelleermiddelen, smeerstoffen, bevochtigingsmiddelen, verdikkingsmiddelen, matteringsmiddelen, antischuimen en andere hulpmiddelen, die gebruikelijk

zijn op het gebied van de oppervlakte-bekledingstechnologie, bevatten. Geschikte dispergeer-hulpmiddelen zijn in water oplosbare, polaire groepen bevattende organische verbindingen met een hoog molecuulgewicht, zoals bijvoorbeeld polyvinylalcoholen, polyvinylpyrrolidon en
 5 cellulose-ethers. Emulgatoren die gebruikt kunnen worden zijn niet-ionogene emulgatoren en mogelijk ook ionogene emulgatoren.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een samenstelling, die naast de componenten (a) en (b) ten minste een verdere foto-initiator (d) en/of toevoegsels omvat.

10 In bepaalde gevallen kan het voordelig zijn om mengsels te gebruiken van twee of meer van de foto-initiatoren volgens de uitvinding. Het is natuurlijk ook mogelijk om mengsels met bekende foto-initiatoren, bijvoorbeeld mengsels met benzofenon, acetofenon-derivaten, bijvoorbeeld α -hydroxycycloalkylfenylketonen, dialkoxyacetofenonen, α -
 15 hydroxy- of andere α -aminoacetofenonen, 4-aryloxy-1,3-dioxolanen, benzoïne-alkylethers en benzylketalen, monoacylfosfienoxiden, bisacylfosfienoxiden, xanthonen, thioxanthonen, antrachinonen of titanocenen, te gebruiken.

Als de foto-initiatoren volgens de uitvinding worden toegepast in
 20 hybride-systemen, worden naast de vrije-radicaal-hardingsmiddelen volgens de uitvinding kationogene foto-initiatoren, zoals aromatische sulfonium- of jodoniumzouten of cyclopentadienylareenijzer(II)-complexzouten, gebruikt.

De uitvinding heeft verder betrekking op een samenstelling die
 25 naast de componenten (a) en (b) ten minste een kleurstof-boraatverbinding en/of boraatzout en eventueel een oniumverbinding omvat.

Geschikte kleurstof-boraatverbindingen worden bijvoorbeeld beschreven in US 4751102, US 5057393, US 5151520. Combinaties van boraatzouten met kleurstof-boraten worden bijvoorbeeld beschreven in
 30 US 5176984.

Geschikte oniumzouten in deze mengsels zijn bijvoorbeeld difenyljodoniumhexafluorfosfaat, (p-octyloxyfenyl)(fenyl)jodoniumhexafluorfosfaat of overeenkomende andere anionen van deze verbindingen, zoals bijvoorbeeld de halogeniden; en tevens sulfoniumzouten, zoals bijvoorbeeld triarylsulfoniumzouten (Cyracure® UVI 6990, Cyracure® UVI-6974
 35 van Union Carbide; Degacure® KI 85 van Degussa of SP-150 en SP-170 van Asahi Denka).

De fotopolymeriseerbare samenstellingen bevatten de foto-initia-

tor of het foto-initiator-mengsel (b) met voordeel in een hoeveelheid van 0,05 tot 15 gew.%, bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.%, gebaseerd op de samenstelling. Als bovendien een component (d) aanwezig is bedraagt de som van de hoeveelheid van de componenten (b) en (d) met voordeel 0,05 tot 15 gew.%, bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.%, gebaseerd op de samenstelling.

De fotopolymeriseerbare samenstellingen kunnen voor verschillende doeleinden worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld als drukinkt, als vernis of blanke lak, als witte verf, bijvoorbeeld voor hout of metaal, als bekledingsmateriaal, onder andere voor papier, hout, metaal of kunststof, als bij daglicht hardende bekledingen voor gebouwen en wegmarkeringen, voor fotografische reproductieprocessen, voor holografische registratiematerialen, voor beeldregistratieprocessen of voor de productie van drukplaten, die ontwikkeld kunnen worden met behulp van organische oplosmiddelen of waterig-alkalische media, voor de productie van maskers voor zeefdrukken, als dentale vulmaterialen, als hechtmiddelen, als voor druk gevoelige hechtmiddelen, als lamineerharsen, als ets-deklakken of permanente deklakken en als soldeermaskers voor elektronische schakelingen, voor de productie van driedimensionale voorwerpen door massa-harden (UV-harden in transparante vormen) of door het stereolithografieproces, zoals bijvoorbeeld is beschreven in US 4575330, voor de bereiding van composietmaterialen (bijvoorbeeld styrenische polyesters, die glasvezels en andere hulpmiddelen kunnen bevatten) en andere samenstellingen met dikke lagen, voor het bekleden of inkapselen van elektronische componenten of als bekledingen voor optische vezels.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt als initiatoren voor emulsiepolymerisaties, als initiatoren van een polymerisatie voor het fixeren van de geordende toestand van vloeibaar-kristallijne mono- en oligomeren, als initiatoren voor het fixeren van kleurstoffen op organische materialen en voor het harden van poederlakken.

In bekledingsmaterialen worden vaak mengsels van een prepolymer met meervoudig onverzadigde monomeren, die tevens een enkelvoudig onverzadigd monomeer bevatten, gebruikt. Het prepolymer is hier in hoofdzaak verantwoordelijk voor de eigenschappen van de bekledingsfilm en een variatie daarvan maakt het mogelijk dat een deskundige de eigenschappen van de geharde film beïnvloed. Het meervoudig onverza-

digde monomeer werkt als een verknopingsmiddel, dat de bekledingsfilm onoplosbaar maakt. Het enkelvoudig onverzadigde monomeer werkt als een reactief verdunningsmiddel, waardoor de viscositeit afneemt zonder dat een oplosmiddel wordt gebruikt.

- 5 Onverzadigde polyesterharsen worden meestal samen met een enkelvoudig onverzadigd monomeer, bij voorkeur styreen, in twee-component-systemen gebruikt. Voor foto-deklakken worden vaak specifieke een-component-systemen, zoals bijvoorbeeld polymaleïmiden, polychalconen of polyimiden, zoals beschreven in DE-A-2308830, beschreven.
- 10 De verbindingen volgens de uitvinding en mengsels daarvan kunnen ook worden gebruikt als vrije-radicaal-foto-initiatoren of foto-initierende systemen voor onder invloed van straling hardende poederlakken. De poederlakken kunnen zijn gebaseerd op vaste harsen en monomeren die reactieve dubbele bindingen bevatten, zoals bijvoorbeeld maleaten,
- 15 vinylethers, acrylaten, acrylamiden en mengsels daarvan. Een door vrije radicalen, onder invloed van UV hardende poederlak kan worden geformuleerd door mengen van onverzadigde polyesterharsen met vaste acrylamiden (b.v. methylmethacrylamidoglycolaat) en met een vrije-radicalen-foto-initiator volgens de uitvinding, zoals bijvoorbeeld
- 20 wordt beschreven in de publicatie "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech, Europa 1993, van M. Wittig en Th. Gohmann. Op overeenkomstige wijze kunnen door vrije radicalen, onder invloed van UV hardende poederlakken worden geformuleerd door mengen van onverzadigde polyesterharsen met vaste acrylaten, meth-
- 25 acrylaten of vinylethers en met een foto-initiator (of mengsel van foto-initiatoren) volgens de uitvinding. De poederlakken kunnen ook bindmiddelen bevatten, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in DE-A-4228514 of EP-A-636669. De onder invloed van UV hardende poederlakken kunnen ook witte of gekleurde pigmenten omvatten. Bij voorkeur kan dus
- 30 bijvoorbeeld rutiel titaandioxide in concentraties tot 50 gew.% worden gebruikt, teneinde een geharde poederlak met een goed dekkend vermogen te krijgen. De werkwijze omvat gewoonlijk het elektrostatisch of tribo-
bostatisch sproeien van het poeder op het substraat, bijvoorbeeld metaal of hout, het smelten van het poeder door verwarmen en, nadat
- 35 een gladde film is gevormd, het onder invloed van straling harden van de bekleding met behulp van ultraviolet en/of zichtbaar licht, bijvoorbeeld met kwiklampen met gemiddelde druk, metaalhalogenidelampen of xenonlampen. Een bijzonder voordeel van de onder invloed van stra-

ling hardende poederlakken ten opzichte van de door verwarmen hardende poederlakken is dat de vloeitijd na het smelten van de poederdeeltjes selectief verlengd kan worden, teneinde de vorming van een gladde, hoogglanzende bekleding te waarborgen. In tegenstelling tot door ver-
 5 warmen hardende systemen kunnen onder invloed van straling hardende poederlakken worden geformuleerd zonder de ongewenste effecten van een vermindering van hun levensduur, zodat ze bij betrekkelijk lage temperaturen smelten. Derhalve zijn ze ook geschikt als bekledingen voor voor warmte gevoelige substraten zoals hout of kunststoffen.

10 Naast de foto-initiatoren volgens de uitvinding kunnen de poederlak-formuleringen ook UV-absorptiemiddelen bevatten. Desbetreffende voorbeelden zijn hierboven onder de nummers 1-8 weergegeven.

De onder invloed van licht hardende samenstellingen volgens de uitvinding zijn bijvoorbeeld geschikt als bekledingsmaterialen voor
 15 allerlei soorten substraten, zoals bijvoorbeeld hout, textiel, papier, keramiek, glas, kunststoffen zoals polyesters, polyethyleentereftalaat, polyalkenen of celluloseacetaat, in het bijzonder in de vorm van films, en tevens metalen zoals Al, Cu, Ni, Fe, Zn, mg of Co en GaAs, Si of SiO₂, waarop daarmee zoals gewenst een beschermende bekleding of,
 20 door beeldgewijze belichting, een beeld wordt aangebracht.

De substraten kunnen worden bekleed door aanbrengen van een vloeibare samenstelling, een oplossing of een suspensie op het substraat. De keuze van het oplosmiddel en de concentratie hangen in hoofdzaak af van het type samenstelling en de bekledingswerkwijze. Het
 25 oplosmiddel dient inert te zijn: in andere woorden moet het niet chemisch reageren met de componenten en moet het na de bekledingswerkwijze, tijdens het droogproces, verwijderd kunnen worden. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn ketonen, ethers en esters, zoals methyl-ethylketon, isobutylmethylketon, cyclopentanon, cyclohexanon, N-methylpyrrolidon, dioxaan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-
 30 ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethaan, ethylacetaat, n-butylacetaat en ethyl-3-ethoxypropionaat.

Met behulp van bekende bekledingswerkwijzen, bijvoorbeeld door spinnen, onderdompelen, bekleden met een strijkmes, gordijnbekleden,
 35 verven, sproeien, in het bijzonder elektrostatisch sproeien, en omgekeerd walsbekleden, wordt de oplossing gelijkmatig op een substraat aangebracht. Ook is het mogelijk om de voor licht gevoelige laag op een tijdelijke, flexibele drager aan te brengen en het uiteindelijke

substraat, bijvoorbeeld een met koper gelamineerde schakelplaat, vervolgens door middel van laagoverdracht via laminering te bekleden.

De aangebrachte hoeveelheid (laagdikte) en de aard van het substraat (drager van de laag) zijn functies van de gewenste toepassing.

- 5 Het traject van de bekledingsdikte omvat in het algemeen waarden van ongeveer 0,1 μm tot meer dan 100 μm .

De voor straling gevoelige samenstellingen volgens de uitvinding worden toegepast als negatieve deklakken die een erg hoge gevoeligheid voor licht bezitten en zonder zwellen in een waterig-alkalisch medium
10 ontwikkeld kunnen worden. Ze zijn geschikt als fotodeklakken voor elektronica (galvanodeklakken, etsdeklakken en soldeerdeklakken), de productie van drukplaten zoals offset-drukplaten of zeefdrukvormen, en kunnen worden gebruikt voor chemisch malen of als microdeklakken bij de productie van geïntegreerde schakelingen. Er is een overeenkomstig
15 groot traject van variatie in de mogelijke dragers van de laag en de verwerkingsomstandigheden van de beklede substraten.

De verbindingen volgens de uitvinding worden tevens toegepast bij de productie van materialen met een of meer lagen voor beeldregistratie of beeldreproductie (kopieën, reprografie), die uni- of polychro-
20 matisch kunnen zijn. Verder zijn de materialen geschikt voor kleuren-drukproefsystemen. Bij deze technologie kunnen microcapsules bevattende formuleringen worden aangebracht en voor de beeldproductie kan het harden onder invloed van straling worden gevolgd door een thermische behandeling. Dergelijke systemen en technologieën en de toepassingen
25 daarvan worden bijvoorbeeld beschreven in US 5376459.

Voorbeelden van de dragers van de lagen voor fotografische informatie-registraties zijn films die zijn gemaakt van polyester, celluloseacetaat of met kunststof bekleed papier; voor offset-drukplaten speciaal behandeld aluminium; voor de productie van gedrukte schake-
30 lingen laminaten met een koper-oppervlak; en voor de productie van geïntegreerde schakelingen silicium-schijfjes. De laagdikte voor fotografische materialen en offset-drukplaten bedraagt in het algemeen ongeveer 0,5 μm tot 10 μm , terwijl de laagdikte voor gedrukte schakelingen ongeveer 1,0 μm tot ongeveer 100 μm bedraagt.

- 35 Na het bekleden van de substraten wordt het oplosmiddel in het algemeen verwijderd door drogen, waarbij een laag van de fotodeklak op het substraat achterblijft.

De uitdrukking "beeldgewijze belichting" heeft betrekking op

zowel belichting door een fotomasker met een vooraf bepaald patroon, bijvoorbeeld een dia, als belichting met een laserstraal die wordt bewogen onder controle door een computer, bijvoorbeeld over het oppervlak van het beklede substraat waarbij een beeld wordt gegenereerd, 5 alsook bestraling met door een computer gecontroleerde elektronenstralen.

Na de beeldgewijze belichting van het materiaal en vóór het ontwikkelen kan het voordelig zijn om een korte thermische behandeling uit te voeren, waarbij alleen de belichte delen thermisch worden gehard. De toegepaste temperaturen bedragen in het algemeen 50-150°C en 10 bij voorkeur 80-130°C; de duur van de thermische behandeling ligt in het algemeen tussen 0,25 en 10 minuten.

De onder invloed van licht hardende samenstelling kan ook worden gebruikt in een proces voor de productie van drukplaten of fotodeklaken, zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in DE-A-4013358. Bij dit proces wordt de samenstelling vóór, tegelijkertijd met of na de beeldgewijze bestraling belicht, waarbij kort met zichtbaar licht bij een golflengte van ten minste 400 nm zonder masker wordt belicht. 15

Na de belichting en de eventuele thermische behandeling worden de onbelichte gebieden van de fotodeklak op bekende wijze met behulp van een ontwikkelaar verwijderd. 20

Zoals reeds is vermeld kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding worden ontwikkeld met waterig-alkalische media. Geschikte waterig-alkalische ontwikkelaaroplossingen zijn in het bijzonder waterige oplossingen van tetra-alkylammoniumhydroxiden of alkalimetaalsilikaten, -fosfaten, -hydroxiden en -carbonaten. Aan deze oplossingen 25 kunnen desgewenst ook betrekkelijk kleine hoeveelheden bevochtigingsmiddelen en/of organische oplosmiddelen worden toegevoegd. Voorbeelden van gebruikelijke organische oplosmiddelen, die in kleine hoeveelheden aan de ontwikkelaarvloeistoffen kunnen worden toegevoegd, zijn cyclohexanon, 2-ethoxyethanol, tolueen, aceton en mengsels van dergelijke oplosmiddelen. 30

Harden onder invloed van licht is van aanzienlijk belang voor drukinkt, daar de droogtijd van het bindmiddel een cruciale factor is 35 voor de productiesnelheid van grafische producten en in de orde van grootte van fracties van seconden dient te liggen. Onder invloed van UV hardende inkt is belangrijk, in het bijzonder voor zeefdrukken.

De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op een drukinkt, die

een samenstelling zoals hierboven beschreven en een pigment of een kleurstof en eventueel een sensibiliseermiddel, bij voorkeur een thioxanthon of een derivaat daarvan, omvat.

De drukinkt volgens de uitvinding bevat een pigment of een kleurstof. Geschikte pigmenten of kleurstoffen zijn bekend bij een deskundige. Het pigment is bijvoorbeeld een anorganisch pigment, b.v. titaandioxide (rutiel of anataas), ijzergeel, ijzerrood, chroomgeel, chroomgroen, nikkeltitaangeel, ultramarijnblauw, kobaltblauw, cadmiumgeel, cadmiumrood of zinkwit. Of het pigment is bijvoorbeeld een organisch pigment, b.v. een monoazo- of bisazo-pigment of een metaalcomplex daarvan, een ftalocyanine-pigment of een polycyclisch pigment, bijvoorbeeld een peryleen-, thioindigo-, flavantron-, chinacridon-, tetrachloorisindolinon- of trifenylmethaan-pigment. Of het pigment is roet of een metaalpoeder, bijvoorbeeld aluminium- of koperpoeder, of enig ander pigment waarvan bekend is dat het bruikbaar is in de druktechnologie. Het gebruikte pigment kan ook een mengsel zijn van een of meer pigmenten, zoals gebruikelijk is voor het bereiken van specifieke kleurgradaties. Het pigment of pigment-mengsel is aanwezig in een hoeveelheid die gebruikelijk is voor de drukinkt-technologie, zoals bijvoorbeeld in een hoeveelheid van 5 tot 60 gew.%, gebaseerd op de totale samenstelling; bij voorkeur is 10-30 gew.% pigment aanwezig in een drukinkt. Geschikte kleurstoffen behoren bijvoorbeeld tot een grote verscheidenheid van klassen, zoals bijvoorbeeld azo-kleurstoffen, methyn-kleurstoffen, antrachinon-kleurstoffen of metaalcomplex-kleurstoffen. In de toegepaste concentraties zijn deze kleurstoffen oplosbaar in de desbetreffende bindmiddelen. De gebruikelijke concentraties zijn bijvoorbeeld 0,1 tot 20 gew.%, bij voorkeur 1-5 gew.%, gebaseerd op de totale samenstelling.

Zoals reeds is vermeld zijn de mengsels volgens de uitvinding ook uitermate geschikt voor de productie van drukplaten, waarbij bijvoorbeeld mengsels van oplosbare, lineaire polyamiden of styreen/butadien- of styreen/isopreenrubberpolyacrylaten of polymethylmethacrylaten met carboxylgroepen, polyvinylalcoholen of urethaanacrylaten met fotopolymeriseerbare monomeren, bijvoorbeeld acrylamiden, methacrylamiden, acrylaten of methacrylaten, en een foto-initiator worden toegepast. Films en platen die zijn gemaakt van deze systemen (nat of droog) worden belicht door het negatief (of positief) van het druk-origineel en de niet geharde delen worden vervolgens

weggewassen met behulp van een geschikt oplosmiddel.

Een verder toepassingsgebied voor harden onder invloed van licht is het bekleden van metalen, bijvoorbeeld bij het bekleden van metalen platen en buizen, blikjes of doppen, en het harden onder invloed van
5 licht van kunststof-bekledingen, bijvoorbeeld op PVC gebaseerde wand- of vloerbedekkingen.

Voorbeelden van het onder invloed van licht harden van papier-bekledingen zijn het kleurloos bekleden van etiketten, platenhoezen of boekomslagen.

10 De toepassing van de verbindingen volgens de uitvinding bij het harden van gevormde voortbrengsels, die zijn gemaakt van composiet-samenstellingen, is eveneens van belang. De composietsamenstelling bestaat uit een zelfdragend matrixmateriaal, bijvoorbeeld een glas-vezel-weefsel of anders bijvoorbeeld plantenvezels [zie K.-P. Mieck en
15 T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], dat wordt geïmpregneerd met de onder invloed van licht hardende formulering. Gevormde voortbrengsels, die met behulp van de verbindingen volgens de uitvinding uit composietsamenstellingen worden geproduceerd, hebben een grote mechanische stabiliteit en bestandheid. De verbindingen volgens
20 de uitvinding kunnen ook worden toegepast als onder invloed van licht hardende middelen in vormgevings-, impregneer- en bekledingssamenstellingen, zoals bijvoorbeeld in EP-A-7086 is beschreven. Voorbeelden van dergelijke samenstellingen zijn fijne bekledingsharsen waaraan strenge eisen worden gesteld met betrekking tot hun hardingsactiviteit en
25 bestandheid tegen geel verkleuren, of met vezel versterkte vormstukken, zoals planaire of in de lengterichting of dwarsrichting gecorrugeerde panelen die licht diffunderen. Werkwijzen voor de productie van dergelijke vormstukken, zoals bijvoorbeeld oplegprocessen met de hand, oplegprocessen door sproeien, centrifugale of filament-opwindprocessen, worden bijvoorbeeld beschreven door P.H. Selden in "Glasfaser-verstärkte Kunststoffe" [Glass fibre-reinforced plastics], bladzijde
30 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967. Voorbeelden van gebruiksvoorwerpen die geproduceerd kunnen worden aan de hand van deze werkwijze zijn boten, panelen van spaanplaat of multiplex, die aan
35 beide kanten zijn bekleed met met glasvezels versterkte kunststof, pijpen, houders en dergelijke. Andere voorbeelden van vormstukken en impregnerings- en bekledingssamenstellingen zijn fijne UP-harsbekledingen voor vormstukken die glasvezels (GRP) bevatten, zoals b.v.

gecorrugeerde vellen en papierlaminaten. Papierlaminaten kunnen ook gebaseerd zijn op ureum- of melamineharsen. De fijne bekleding wordt vóór de productie van het laminaat op een drager (bijvoorbeeld een film) geproduceerd. De onder invloed van licht hardende samentellingen
 5 volgens de uitvinding kunnen ook worden gebruikt voor gietharsen of voor inkapselende voorwerpen zoals elektronische componenten en dergelijke. Bij het harden wordt gebruik gemaakt van kwiklampen van gemiddelde druk, die gebruikelijk zijn bij het harden met UV. Minder intense lampen, bijvoorbeeld die van het type TL40W/03 of TL40W/05, zijn
 10 echter ook van bijzonder belang. De intensiteit van deze lampen komt ongeveer overeen met de intensiteit van zonlicht. Voor het harden kan ook direct zonlicht worden gebruikt. Een verder voordeel is dat de composietsamenstelling in een gedeeltelijk geharde, plastische toestand uit de lichtbron kan worden verwijderd en gedeformeerd kan worden.
 15 den. Vervolgens wordt verder gehard.

De samenstellingen en verbindingen volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt voor de productie van golfgeleiders en optische schakelaars, waarbij gebruik wordt gemaakt van de ontwikkeling van een verschil in de brekingsindex tussen bestraalde en niet bestraalde
 20 gebieden.

De toepassing van onder invloed van licht hardende samenstellingen voor beeldvormingsprocessen en voor de optische productie van informatiedragers is ook belangrijk. Bij deze toepassingen wordt de op de drager aangebrachte bekleding (nat of droog) door een fotomasker
 25 met UV of zichtbaar licht bestraald - zoals hierboven reeds is beschreven - en worden de niet belichte gebieden van de bekleding verwijderd door behandeling met een oplosmiddel (= ontwikkelaar). De onder invloed van licht hardende laag kan ook door elektrodepositie op metaal worden aangebracht. De belichte gebieden worden verknoopt/poly-
 30 meer en dus onoplosbaar en blijven op de drager.

Als een geschikte kleuring wordt uitgevoerd, worden zichtbare beelden gevormd. Als de drager een gemetalliseerde laag is kan het metaal na belichting en ontwikkeling door etsen van de niet belichte gebieden worden verwijderd of kan door galvaniseren de dikte daarvan
 35 worden vergroot. Op deze wijze kunnen gedrukte elektronische schakelingen en fotodeklakken worden geproduceerd.

De gevoeligheid voor licht van de samenstellingen volgens de uitvinding loopt in het algemeen van het UV-gebied ongeveer 200 nm)

tot ongeveer 600 nm en omvat derhalve een groot gebied. Geschikte straling omvat bijvoorbeeld zonlicht of licht uit kunstmatige bronnen. Daarom kan een groot aantal zeer verschillende lichtbronnen worden gebruikt. Zowel puntbronnen als vlakke stralers (lampentapijten) zijn
 5 geschikt. Voorbeelden zijn: koolstofbooglampen, xenonbooglampen, kwiklampen van gemiddelde druk, hoge druk en lage druk, die desgewenst zijn gedoteerd met metaalhalogeniden (metaalhalogeenlampen), microgolf-gestimuleerde metaaldamplampen, excimeerlampen, superactinische fluorescentiebuizen, fluorescentielampen, argon-gloeilampen, elektro-
 10 nische flitsers of fotografische schijnwerpers. Andere soorten straling, b.v. elektronenstralen en röntgenstralen, die worden geproduceerd door middel van synchrotronen, of laserplasma zijn ook geschikt. De afstand tussen de lamp en het te belichten substraat volgens de uitvinding kan afhankelijk van de toepassing en het type en/of het
 15 vermogen van de lamp variëren, bijvoorbeeld tussen 2 cm en 150 cm. Laser-lichtbronnen, bijvoorbeeld excimeerlasers zoals krypton-F-lasers voor belichting bij 248 nm, zijn bijzonder geschikt. Ook kunnen lasers in het zichtbare gebied worden gebruikt. In dit geval is de grote gevoeligheid van de materialen volgens de uitvinding zeer voordelig.

20 Aan de hand van deze werkwijze is het mogelijk om gedrukte schakelingen in de elektronica-industrie, lithografische offset-drukplaten of reliëf-drukplaten en fotografische beeldregistratiematerialen te produceren.

De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van ver-
 25 bindingen met de formule I, II, III of IV voor het harden van gevormde voortbrengsels die zijn gemaakt van composietsamenstellingen en op een werkwijze voor het harden van gevormde voortbrengsels die zijn gemaakt van composietsamenstellingen met behulp van de hierboven gedefinieerde verbindingen met de formule I, II, III en IV.

30 De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van een samenstelling volgens de uitvinding voor het produceren van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde verf en vernissen, voor het produceren van heldere en gepigmenteerde waterige dispersies, poederlakken, druk-
 35 inkt, drukplaten, hechtmiddelen, dentale vulsamenstellingen, golfgeleiders, optische schakelaars, kleurendrukproefsystemen, bekledingen voor glasvezelkabels, zeefdrukstencils, deklak-materialen, composietsamenstellingen, voor fotografische reproducties, voor het produceren van maskers voor zeefdrukken, voor fotodeklakken voor gedrukte elek-

tronische schakelingen, voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolithografie of harden van de massa, en als
5 beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische registraties.

De uitvinding heeft bovendien betrekking op een werkwijze voor de fotopolymerisatie van niet vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen die ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding
10 bevatten, welke werkwijze het toevoegen van ten minste een verbinding met de formule I, II, III of IV aan de verbindingen en het bestralen van de verkregen samenstelling met licht met een golflengte die varieert van 200 tot 600 nm omvat.

Volgens de uitvinding wordt deze werkwijze ook gebruikt voor de
15 productie van bekledingsstoffen, in het bijzonder witte verf voor houtbekledingen en metaalbekledingen, of blanke bekledingsmaterialen, voor de productie van bekledingsmaterialen voor onder invloed van daglicht hardende constructiebekledingen en wegmarkeringen, voor de productie van composietmaterialen, voor de productie van drukplaten,
20 voor de productie van maskers voor zeefdrukken, voor de productie van fotodeklakken voor gedrukte elektronische schakelingen, voor de productie van hechtmiddelen, voor de productie van bekledingen voor optische vezels, voor de productie van bekledingen of inkapselingen van elektronische componenten en bij de werkwijze van harden van de massa
25 of stereolithografie.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een bekleed substraat, dat op ten minste een oppervlak is bekleed met een geharde samenstelling zoals hierboven is beschreven, en op een werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, waarbij een bekleed substraat
30 wordt onderworpen aan beeldgewijze belichting en de niet belichte gebieden vervolgens met een oplosmiddel worden verwijderd, of belichten van een bekleed substraat door middel van een beweegbare laserstraal (zonder een masker) en vervolgens het verwijderen van de niet belichte gebieden met een oplosmiddel.

35 De verbindingen volgens de uitvinding kunnen zeer goed worden opgelost in de te polymeriseren mengsels en bezitten slechts een zeer lage vluchtigheid. Ze vertonen een goede gevoeligheid, in het bijzonder als initiatoren in soldeerdeklakken, en er worden bevredigende

waarden van de geelkleuring bereikt van de samenstellingen die zijn gehard met behulp van de verbindingen volgens de uitvinding.

De uitvinding wordt verder geïllustreerd in de volgende voorbeelden. Net als in de rest van de beschrijving en in de conclusies hebben 5 delen of percentages, tenzij anders weergegeven, betrekking op het gewicht.

Als in de aanduidingen van alkylgroepen met meer dan 3 koolstofatomen geen specifieke isomeren worden weergegeven, zijn deze groepen altijd de n-isomeren.

10

Voorbeeld I: 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-2-on

Ia (4-fluorfenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxyoxiraan

15

100,32 g (0,41 mol) 2-broom-1-(4-fluorfenyl)-2-methylpropaan-1-on, bereid door het bromeren van 1-(4-fluorfenyl)-2-methylpropaan-1-on (zoals is beschreven in EP-A-3002), wordt opgelost in 80 ml droge methanol en bij 20°C wordt druppelsgewijs 24,3 g (0,45 mol) natrium- 20 methoxide in een oplosmiddel-mengsel van 60 ml droge methanol en 120 ml chloorbenzeen toegevoegd. Vervolgens wordt de methanol afgedestilleerd en wordt de chloorbenzeen-oplossing geconcentreerd. Het vloeibare ruwe product (90,8 g) wordt verder gezuiverd door destillatie bij 60°C en 0,2 mm Hg.

25

Ib 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

69,3 g (0,35 mol) (4-fluorfenyl)-3,3-dimethyl-2-methoxyoxiraan en 200 ml droge morfoline worden gemengd en op terugvloei temperatuur 30 (ongeveer 130°C) verhit. Na 26 uur wordt de overmaat morfoline die niet heeft gereageerd afgedestilleerd. Het residu wordt opgenomen in tolueen en achtereenvolgens gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing. De tolueen-oplossing wordt gedroogd met MgSO₄ en geconcentreerd. Het residu, 88,1 g, met een smeltpunt van 63- 35 66°C kristalliseert uit ethanol.

Ic 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

52,8 g (0,488 mol) 1,3-propaandithiol wordt opgelost in 100 ml droog dimethylaceetamide, er wordt 22,0 g kaliumcarbonaat toegevoegd en de oplossing wordt op ongeveer 40°C verwarmd. In 14 uur wordt druppelsgewijs 20,0 g (0,08 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on in 50 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De verkregen suspensie wordt nog 5 uur geroerd, waarna de vaste stof wordt afgefiltreerd en wordt gewassen met tolueen. De overmaat 1,3-propaandithiol en tolueen worden afgedestilleerd uit het filtraat. Het residu wordt opgelost in ethylacetaat en de verkregen oplossing wordt gewassen met een verzadigde ammoniumchloride-oplossing, boven MgSO_4 gedroogd en geconcentreerd. Het residu wordt herkristalliseerd uit ethanol. Het verkregen product heeft een smeltpunt van 67-68°C. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum, gemeten in CDCl_3 . De signalen (δ in ppm) zijn 1,31 (s, 6H), 1,39 (t, 1H), 2,00 (m, 2H), 2,57 (t, 4H), 2,70 (q, 2H), 3,13 (t, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,28 (d, 2H), 8,50 (d, 2H).

Voorbeeld II: 1-[4-(mercaptoethylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

20

22,5 g (0,24 mol) 1,2-ethaandithiol wordt opgelost in 70 ml droog dimethylaceetamide, er wordt 10,0 g kaliumcarbonaat toegevoegd en de oplossing wordt verwarmd op ongeveer 40°C. Er wordt druppelsgewijs 10,1 g (0,04 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on (bereid zoals is beschreven in voorbeeld Ib) in 30 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De suspensie wordt 5 uur geroerd, waarna de vaste stof wordt afgefiltreerd en wordt gewassen met tolueen. De overmaat 1,2-ethaandithiol en tolueen worden afgedestilleerd uit het filtraat. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (20:80) als elutiemiddel. Het verkregen product heeft een smeltpunt van 92-93°C. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum, gemeten in CDCl_3 . De signalen (δ in ppm) zijn 1,31 (s, 6H), 1,75 (t, 1H), 2,57 (t, 4H), 2,80 (q, 2H), 3,21 (t, 2H), 3,70 (t, 4H), 7,29 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

35

Voorbeeld III: 1-[4-(4-mercaptofenylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

20,0 g (0,14 mol) 1,3-benzeendithiol wordt opgelost in 50 ml droog dimethylaceetamide, er wordt 14,0 g kaliumcarbonaat toegevoegd en de verkregen oplossing wordt op ongeveer 45°C verwarmd. Druppels-
 5 gewijs wordt 7,2 g (0,0029 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on (bereid zoals is beschreven in voorbeeld Ib) in 40 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De suspensie wordt 17 uur ge-
 roerd, waarna de vaste stof wordt afgefiltreerd en met dichloormethaan wordt gewassen. Het oplosmiddel en de overmaat 1,3-benzeendithiol worden afgedestilleerd uit het filtraat. De resterende olie wordt
 10 gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (20:80) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum, gemeten in CDCl₃. De signalen (δ in ppm) zijn 1,30 (s, 6H), 2,56 (t, 4H), 3,52 (s, 1H), 3,68 (t, 4H), 7,19 (d, 2H), 7,26 (s, 3H), 8,47 (d, 2H).

15

Voorbeeld IV: 1-[4-(2,3-dihydroxy-4-mercaptobutylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

1,0 g (4,0 mmol) 1-[4-(4-mercaptofenylthio)fenyl]-2-methyl-2-
 20 morfoline-4-ylpropaan-1-on en 1,37 g (8,9 mmol) 1,4-dimercapto-2,3-butaandiol worden opgelost in 50 ml droog dimethylaceetamide, er wordt 1,10 g (8,0 mmol) kaliumcarbonaat toegevoegd en het mengsel wordt 17 uur geroerd. De verkregen suspensie wordt uitgegoten in water en geëx-
 traheerd met ethylacetaat en de samengevoegde organische fasen worden
 25 gewassen met water. Het oplosmiddel wordt afgedestilleerd en de res-
 terende olie wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethanol-dichloormethaan (5:95) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum, gemeten in CDCl₃. De signalen (δ in ppm) zijn 1,31 (s, 6H), 1,55 (t, 1H), 2,57 (m, 4H),
 30 2,75 (m, 1H), 3,24 (m, 5H), 3,70 (m, 5H), 4,18 (s, 1H), 7,53 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

35

Voorbeeld V: 1-[3-(mercaptopropylthio)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on

Va 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on

11,2 g natriumhydride (66%) wordt gewassen met hexaan teneinde

olie te verwijderen en toegevoegd aan 200 ml droog dimethylaceetamide. 50,0 g (0,256 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylaminopropaan-1-on (bereid volgens de werkwijze die is beschreven in US 5534629) wordt opgelost in 50 ml droog dimethylaceetamide en druppelsgewijs aan de
 5 hierboven beschreven oplossing toegevoegd. Vervolgens wordt langzaam onder roeren druppelsgewijs 48,2 g (0,282 mol) benzylbromide toegevoegd en wordt verhit op 105°C. Als het mengsel 12 uur bij deze temperatuur geroerd is wordt het reactiemengsel uitgegoten in 500 ml
 10 ijs/water en met tolueen geëxtraheerd. De organische fase wordt gewassen met water, boven MgSO₄ gedroogd en ingedampt. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:20) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum, gemeten in CDCl₃. De signalen (δ in ppm) zijn 1,17 (s, 3H), 2,33 (s, 6H), 2,96 (d, 1H), 3,39 (d, 1H), 6,87 (m,
 15 2H), 7,03-7,13 (m, 5H), 8,55 (m, 2H).

Vb 1-[3-(mercaptopropylthio)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on

20 22,8 g (0,21 mol) 1,3-propaandithiol wordt opgelost in 50 ml droog dimethylaceetamide, er wordt 4,8 g kaliumcarbonaat toegevoegd en het mengsel wordt verwarmd op ongeveer 50°C. Druppelsgewijs wordt 10,0 g 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on in 50 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De suspensie wordt 12 uur bij 50°C
 25 geroerd en de vaste stof wordt afgefiltreerd. de overmaat 1,3-propaandithiol en dimethylaceetamide worden afgedestilleerd. Er wordt tolueen aan het residu toegevoegd en het verkregen precipitaat wordt afgefiltreerd. Nadat de tolueen is afgedestilleerd wordt het residu gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:9)
 30 als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum, gemeten in CDCl₃. De signalen (δ in ppm) zijn 1,16 (s, 3H), 2,02 (m, 2H), 2,34 (s, 6H), 2,71 (q, 2H), 2,96 (d, 1H), 3,14 (t, 2H), 3,68 (d, 1H), 6,88 (m, 2H), 7,12 (m, 3H), 7,29 (d, 2H), 8,44 (d, 2H).

35

Voorbeeld VI: 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-dimethylamino-2-methylpent-4-een-1-on

VIa 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-methylpent-4-een-1-on

11,2 g natriumhydride (66%) wordt gewassen met hexaan teneinde olie te verwijderen en toegevoegd aan 200 ml droog dimethylaceetamide.

5 50,0 g (0,256 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylaminopropaan-1-on (bereid volgens de werkwijze die is beschreven in US 5534629) wordt opgelost in 50 ml droog dimethylaceetamide en druppelsgewijs toegevoegd aan de hierboven beschreven oplossing. Vervolgens wordt langzaam onder roeren druppelsgewijs 34,1 g (0,282 mol) allylbromide toegevoegd en

10 wordt op 105°C verhit. Als het mengsel 12 uur bij deze temperatuur geroerd is wordt het reactiemengsel uitgegoten in 500 ml ijs/water en met tolueen geëxtraheerd. De organische fase wordt gewassen met water, boven MgSO₄ gedroogd en ingedampt. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:9) als

15 elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum, gemeten in CDCl₃. De signalen (δ in ppm) zijn 1,19 (s, 3H), 2,28 (sw, 6H), 2,42 (m, 1H), 2,70 (m, 1H), 4,79-4,93 (m, 2H), 5,51 (m, 1H), 7,05 (m, 2H), 8,53 (d, 2H).

20 VIb 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-dimethylamino-2-methylpent-4-een-1-on

25,0 g (0,23 mol) 1,3-propaandithiol wordt opgelost in 80 ml droog dimethylaceetamide en er wordt 6,0 g kaliumcarbonaat toegevoegd.

25 Druppelsgewijs wordt 10,0 g 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-methylpent-4-een-1-on in 20 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De suspensie wordt 12 uur bij 50°C geroerd en de vaste stof wordt afgefiltreerd. De overmaat 1,3-propaandithiol en dimethylaceetamide worden afgedestilleerd. Aan het residu wordt tolueen toegevoegd en het precipitaat wordt afgefiltreerd. Nadat de tolueen is afgedestilleerd wordt

30 het residu gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:10) als elutiemiddel en krijgt men een olieachtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum, gemeten in CDCl₃. De signalen (δ in ppm) zijn 1,18 (s, 3H), 1,39 (t, 1H), 2,00 (m, 2H), 2,27 (s, 5H), 2,42 (m, 1H), 2,66-2,72 (m, 3H), 3,12 (t, 2H), 4,83-4,93 (m, 2H), 5,52 (m, 1H), 7,26 (d, 2H),

35 8,38 (d, 2H).

Voorbeeld VII: 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylbutaan-1-on

32,5 g (0,3 mol) 1,3-propaandithiol wordt opgelost in 50 ml droog
 5 dimethylaceetamide en de oplossing wordt samen met 13,8 g (0,1 mol)
 kaliumcarbonaat op ongeveer 50°C verwarmd. Druppelsgewijs wordt 15,0 g
 (0,05 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-benzylbutaan-1-on in 30
 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De suspensie wordt een nacht
 (ongeveer 12 uur) bij 50°C geroerd, waarna de vaste stof wordt af-
 10 gefiltreerd. De overmaat 1,3-propaandithiol en dimethylaceetamide
 worden afgedestilleerd. Aan het residu wordt tolueen toegevoegd en
 vervolgens wordt het precipitaat afgefiltreerd. Na het afdestilleren
 van de tolueen wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchroma-
 tografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:7) als elutiemiddel
 15 en krijgt men een olieachtig product. De structuur wordt bevestigd aan
 de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃):
 δ [ppm]: 0,68 (t, 3H), 1,39 (t, 1H), 1,79-1,88 (m, 1H), 1,97-2,11 (m,
 3H), 2,36 (s, 6H), 2,69 (q, 2H), 3,12 (t, 2H), 3,19 (s, 2H), 7,15-7,27
 (m, 7H), 8,28 (d, 2H).

20

Voorbeeld VIII: 1-[4-(3-mercaptopropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on

VIIIa 1-[4-(3-hydroxypropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzyl-
 25 propaan-1-on

10,0 g (0,035 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-
 propaan-1-on en 18,4 g (0,25 mol) 3-amino-1-propanol worden opgelost
 in 20 ml droog dimethylaceetamide en de oplossing wordt samen met 9,7
 30 g (0,07 mol) kaliumcarbonaat op 150°C verhit en een nacht (ongeveer 12
 uur) geroerd. Nadat de oplossing is afgekoeld wordt deze uitgegoten in
 300 ml water en geëxtraheerd met tolueen. De organische fase wordt
 gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en
 boven MgSO₄ gedroogd. Na afdestilleren van de tolueen wordt het residu
 35 gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met
 ethylacetaat-hexaan (1:1) als elutiemiddel en krijgt men een olie-
 achtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-
 NMR-spectrum (CDCl₃):

δ [ppm]: 1,14 (s, 3H), 1,50 (br, 1H), 1,93 (m, 2H), 2,33 (s, 6H), 2,96 (d, 1H), 3,37 (m, 2H), 3,42 (d, 1H), 3,85 (m, 2H), 4,45 (br, 1H), 6,56 (d, 2H), 6,89-6,91 (m, 2H), 7,10-7,12 (m, 3H), 8,45 (d, 2H).

5 VIIIb 1-[4-(3-joodpropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on

6,7 g (0,02 mol) 1-[4-(3-hydroxypropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on, 3,35 g (0,05 mol) imidazool en 12,9 g
 10 (0,05 mol) trifenylfosfien worden opgelost in 50 ml dichloormethaan. Aan de oplossing wordt 10 g (0,039 mol) jood toegevoegd en er wordt 1 uur bij kamertemperatuur (ongeveer 20°C) geroerd. Aan het reactiemengsel wordt 100 ml dichloormethaan toegevoegd en het wordt gewassen met een waterige oplossing van natriumsulfiet en water en boven MgSO_4 ge-
 15 droogd. Na afdestilleren van het dichloormethaan wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:3) als elutiemiddel en krijgt men een olieachtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

20 δ [ppm]: 1,14 (s, 3H), 2,14 (m, 2H), 2,33 (s, 6H), 2,96 (d, 1H), 3,29 (t, 2H), 3,35-3,40 (m, 2H), 3,42 (d, 1H), 4,21 (br, 1H), 6,56 (d, 2H), 6,89-6,91 (m, 2H), 7,10-7,12 (m, 3H), 8,46 (d, 2H).

25 VIIIc 1-[4-(3-mercaptopropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on

6,6 g (0,015 mol) 1-[4-(3-joodpropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylpropaan-1-on wordt opgelost in 50 ml dimethylaceetamide. Aan de oplossing wordt 2,42 g kaliumthioacetaat toegevoegd en er wordt op
 30 50°C verwarmd. Nadat het reactiemengsel 2 uur bij 50°C is geroerd wordt het uitgegoten in 100 ml water en met ethylacetaat geëxtraheerd. De organische fase wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Na het afdestilleren van het ethylacetaat wordt het residu opgelost in 70 ml ethanol en wordt
 35 30 minuten stikstof door de oplossing geborreld om zuurstof te verwijderen. Aan de oplossing wordt 7 ml van een 2 n natriumhydroxide-oplossing toegevoegd en er wordt 30 minuten bij 0°C geroerd. Nadat het reactiemengsel is geneutraliseerd door het toevoegen van een 2 n zout-

zuur-oplossing wordt de verkregen oplossing uitgegoten in 100 ml water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Nadat het ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het residu
 5 gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:2) als elutiemiddel en krijgt men een olieachtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 1,14 (s, 3H), 1,43 (t, 1H), 1,97 (m, 2H), 2,33 (s, 6H), 2,68
 10 (q, 2H), 2,96 (d, 1H), 3,34-3,39 (m, 2H), 3,42 (d, 1H), 4,18 (br, 1H), 6,57 (d, 2H), 6,89-6,92 (m, 2H), 7,10-7,12 (m, 3H), 8,46 (d, 2H).

Voorbeeld IX: 1-[4-(3-mercaptopropylamino)fenyl]-2-simethylamino-2-benzylbutaan-1-on

15

IXa 1-[4-(3-hydroxypropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylbutaan-1-on

15,0 g (0,050 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-dimethylamino-2-benzyl-
 20 butaan-1-on en 26,3 g (0,35 mol) 3-amino-1-propanol worden opgelost in 30 ml droog dimethylaceetamide en de oplossing wordt samen met 13,8 g (0,1 mol) kaliumcarbonaat op 150°C verhit en een nacht (ongeveer 12 uur) geroerd. Nadat de oplossing is afgekoeld wordt deze uitgegoten in 300 ml water en met ethylacetaat geëxtraheerd. De organische fase
 25 wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Na afdestilleren van het ethylacetaat wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silica-gel met ethylacetaat-hexaan (1:1) als elutiemiddel en krijgt men een olieachtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het
 30 ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 0,68 (t, 3H), 1,52 (br, 1H), 1,82-1,94 (m, 3H), 2,00-2,07 (m, 1H), 2,35 (s, 6H), 3,17 (d, 1H), 3,20 (d, 1H), 3,32-3,37 (m, 2H), 3,81-3,85 (m, 2H), 4,42 (br, 1H), 6,52 (d, 2H), 7,14-7,28 (m, 5H), 8,32 (d, 2H).

35

IXb 1-[4-(3-joodpropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylbutaan-1-on

14,5 g (0,041 mol) 1-[4-(3-hydroxypropylamino)fenyl]-2-dimethyl-

amino-2-benzylbutaan-1-on, 6,96 g (0,1 mol) imidazool en 26,8 g (0,1 mol) trifenylfosfien worden opgelost in 100 ml dichloormethaan. Aan de oplossing wordt 20,8 g (0,082 mol) jood toegevoegd en er wordt 20 minuten bij kamertemperatuur (ongeveer 20°C) geroerd. Aan het reactie-
 5 mengsel wordt 200 ml dichloormethaan toegevoegd en het wordt gewassen met een waterige oplossing van natriumsulfiet en water en boven MgSO_4 gedroogd. Na afdestilleren van het dichloormethaan wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:4) als elutiemiddel en krijgt men een olie-
 10 achtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 0,68 (t, 3H), 1,82-1,88 (m, 1H), 2,02-2,35 (m, 3H), 2,35 (s, 6H), 3,17 (d, 1H), 3,20 (d, 1H), 3,27 (t, 2H), 3,34-3,37 (m, 2H), 4,17 (br, 1H), 6,53 (d, 2H), 7,15-7,28 (m, 5H), 8,32 (d, 2H).

15

IXc 1-[4-(3-mercaptopropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-2-benzylbutaan-1-on

6,4 g (0,014 mol) 1-[4-(3-joodpropylamino)fenyl]-2-dimethylamino-
 20 2-benzylbutaan-1-on wordt opgelost in 50 ml dimethylaceetamide. Aan de oplossing wordt 2,28 g kaliumthioacetaat toegevoegd en er wordt op 50°C verwarmd. Nadat het reactiemengsel 15 minuten bij 50°C is geroerd wordt het uitgegoten in 150 ml water en met ethylacetaat geëxtraheerd. De organische fase wordt gewassen met water en een verzadigde natrium-
 25 chloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Na het afdestilleren van het ethylacetaat wordt het residu opgelost in 50 ml ethanol en wordt 30 minuten stikstof door de oplossing geborreld om zuurstof te verwijderen. Aan de oplossing wordt 7 ml van een 2 n natriumhydroxide-oplos-
 30 sing toegevoegd en er wordt 15 minuten bij 0°C geroerd. Nadat het reactiemengsel is geneutraliseerd door het toevoegen van een 2% zout-
 zuur-oplossing wordt de verkregen oplossing uitgegoten in 100 ml water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Nadat het ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het residu
 35 gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (1:3) als elutiemiddel en krijgt men een olie-
 achtig product. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 0,68 (t, 3H), 1,41 (t, 1H), 1,83-2,08 (m, 4H), 2,35 (s, 6H), 2,66 (q, 2H), 3,17 (d, 1H), 3,20 (d, 1H), 3,34 (br, 2H), 4,15 (br, 1H), 6,52 (d, 2H), 7,14-7,28 (m, 5H), 8,32 (d, 2H).

- 5 Voorbeeld X: 1-[4-(6-mercaptohexylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

10,0 g (0,066 mol) 1,6-hexaandithiol wordt toegevoegd aan een suspensie van 3,6 g (0,026 mol) kaliumcarbonaat in 15 ml dimethyl-
 10 acetamide. De suspensie wordt verwarmd op 85°C en in 20 minuten wordt druppelsgewijs een oplossing van 3,6 g (0,013 mol) 1-(4-chloorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on in 20 ml dimethylacetamide toegevoegd. Na 18 uur roeren wordt het reactiemengsel afgekoeld, met
 15 ethylacetaat (60 ml) verdund en gefiltreerd. Het filtraat wordt gewassen met water (3 x 50 ml), boven MgSO_4 gedroogd en onder vacuüm geconcentreerd (85°C/5 mm Hg). De verkregen olie wordt door flash-chromatografie over silicagel (hexaan/ethylacetaat 85:15) tot een lichtgele olie gezuiverd, die bij bewaren tot een kleurloze vaste stof kristalliseert. Smp. 61-64°C. De structuur wordt bevestigd aan de hand van
 20 het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,35 (t, 3H), 1,4-1,8 (m, 8H), 2,53 (q, 2H), 2,57 (t, 4H), 3,00 (t, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,24 (d, 2H), 8,50 (d, 2H).

- 25 Voorbeeld XI: 1-(4-{2-[2-(2-mercapto-ethoxy)ethoxy]ethylthio}fenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

10,0 ml (0,06 mol) dimercapto-ethylethyleenglycol wordt toegevoegd aan een suspensie van 3,3 g (0,024 mol) kaliumcarbonaat in 20 ml dimethylacetamine. De suspensie wordt verwarmd op 85°C en in 30
 30 minuten wordt druppelsgewijs een oplossing van 3,2 g (0,012 mol) 1-(4-chloorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on in 10 ml dimethylacetamide toegevoegd. Na 18 uur roeren wordt het reactiemengsel afgekoeld, met ethylacetaat (100 ml) verdund, met water (3 x 50 ml) geëxtraheerd om het carbonaat en dimethylacetamide te verwijderen.
 35 boven MgSO_4 gedroogd en onder vacuüm geconcentreerd. De verkregen gele olie wordt gezuiverd door flash-chromatografie over silicagel (hexaan/ethylacetaat 85:15), waarbij een lichtgele olie wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum

(CDCl₃):

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,60 (t, SH), 2,57 (t, 4H), 2,69 (q, 2H), 3,22 (t, 2H), 3,61-3,65 (m, 6H), 3,69 (t, 4H), 3,75 (t, 2H), 7,29 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

5

Voorbeeld XII: 1-{4-[2-(2-mercapto-ethylthio)ethylthio]fenyl}-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

25,7 g (0,15 mol) 2-mercapto-ethylsulfide (zuiverheid 90%) wordt
 10 toegevoegd aan een suspensie van 8,3 g (0,06 mol) kaliumcarbonaat in
 50 ml dimethylaceetamine. In 60 minuten wordt bij 85°C druppelsgewijs
 een oplossing van 8,0 g (0,03 mol) 1-(4-chloorfenyl)-2-methyl-2-mor-
 foline-4-ylpropaan-1-on in 25 ml dimethylaceetamide toegevoegd. Na 5
 uur roeren wordt het reactiemengsel afgekoeld, met ethylacetaat (100
 15 ml) verdund, met water (3 x 50 ml) geëxtraheerd om het carbonaat en
 dimethylaceetamide te verwijderen, boven MgSO₄ gedroogd en onder vacuüm
 geconcentreerd. De verkregen gele vloeistof (stank) wordt gezuiverd
 door flash-chromatografie over silicagel (hexaan/ethylacetaat 85:15),
 waarbij een lichtgele olie wordt verkregen. De structuur wordt beves-
 20 tigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃):
 δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,750 (t, SH), 2,57 (t, 4H), 2,71-2,85 (m, 6H),
 3,20 (t, 2H), 3,70 (t, 4H), 7,31 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

Voorbeeld XIII: 1-[4-(10-mercaptodecanylthio)fenyl]-2-methyl-2-mor-
 25 foline-4-ylpropaan-1-on

51,7 g (0,25 mol) 1,10-decaandiol wordt toegevoegd aan een sus-
 pensie van 13,9 g (0,10 mol) kaliumcarbonaat in 50 ml dimethylaceet-
 amide. De suspensie wordt verwarmd op 85°C en in 5 uur wordt druppels-
 30 gewijs een oplossing van 13,4 g (0,05 mol) 1-(4-chloorfenyl)-2-methyl-
 2-morfoline-4-ylpropaan-1-on in 25 ml dimethylaceetamide toegevoegd.
 Na 18 uur roeren wordt de vaste stof afgefiltreerd en wordt het fil-
 traat uitgegoten in 30 ml van een 2 n HCl-oplossing. Het gevormde
 witte precipitaat wordt verzameld door filtratie en vervolgens op-
 35 gelost in dichloormethaan en geneutraliseerd met 30 ml van een 2 n
 NaOH-oplossing. Nadat het dichloormethaan is afgedestilleerd worden de
 resterende kristallen verder gezuiverd door herkristallisatie uit
 chloroform-ethanol (20:80). Het verkregen product heeft een smeltpunt

van 87-90°C. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 1,28-1,39 (m, 9H), 1,45 (m, 2H), 1,31 (s, 6H), 1,64 (q, 4H), 1,69 (m, 2H), 2,52 (q, 2H), 2,56 (m, 4H), 2,99 (m, 2H), 3,71 (m, 4H),
5 7,26 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

Voorbeeld XIV: 1-[4-(4-mercaptobutylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

10 40 g (0,15 mol) 1-(4-chloorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on en 109 g (0,89 mol) 1,4-butaandithiol worden opgelost in 300 ml dimethylaceetamide en de oplossing wordt samen met 41 g kaliumcarbonaat 5 uur bij ongeveer 100°C geroerd. Daarna laat men de oplossing afkoelen op kamertemperatuur en wordt deze uitgegoten in water.
15 Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een verzadigde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (20:80) als elutiemiddel. Smeltpunt 98°C. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum
20 (CDCl_3):

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,36 (t, 1H), 1,76-1,90 (m, 4H), 2,53-2,62 (m, 6H), 2,98-3,04 (m, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,25 (d, 2H), 8,50 (d, 2H).

Voorbeeld XV: 1-[4-(4-mercaptomethylbenzylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on
25

1,51 g (6,0 mmol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on en 1,0 g (6,0 mmol) 1,4-bis(mercaptobenzeen) worden opgelost in 12 ml droog dimethylformamide en hieraan wordt 12 mmol
30 natriumhydride toegevoegd. De oplossing wordt 2 uur bij kamertemperatuur geroerd. Vervolgens wordt de oplossing uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met dichloormethaan, gewassen met water, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met dichloormethaan als
35 elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 1,30 (s, 6H), 1,76 (t, 1H), 2,56 (t, 4H), 3,68 (t, 4H), 3,73 (d, 2H), 4,20 (s, 2H), 7,20-7,38 (m, 6H), 8,46 (d, 2H).

Voorbeeld XVI: 1-[4-(bismercaptomethyltrimethylbenzylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

0,67 g (2,7 mmol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-yl-
 5 propaan-1-on en 3,44 g (13,3 mmol) 1,3,5-tris(mercaptomethyl)-2,4,6-trimethylbenzeen worden opgelost in 70 ml droog dimethylformamide en er wordt 5,4 mmol natriumhydride toegevoegd. De oplossing wordt 2 uur bij kamertemperatuur geroerd. Vervolgens wordt de oplossing uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met dichloormethaan,
 10 gewassen met water, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met dichloormethaan als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 δ [ppm]: 1,33 (s, 6H), 1,60 (t, 2H), 2,49 (s, 9H), 2,59 (t, 4H), 3,71
 15 (t, 4H), 3,80 (d, 4H), 4,27 (s, 2H), 7,34 (d, 2H), 8,54 (d, 2H).

Voorbeeld XVII: 1-[4-(3-mercapto-2-mercaptomethyl-2-methylpropylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on

20 3,6 g (14,3 mmol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on en 12 g (71,3 mmol) 1,1,1-trismercaptomethylethaan worden opgelost in 70 ml droog dimethylformamide en er wordt 28,6 mmol natriumhydride toegevoegd. De oplossing wordt 2 uur bij kamertemperatuur geroerd. Vervolgens wordt de oplossing uitgegoten in water. Het
 25 ruwe product wordt geëxtraheerd met dichloormethaan, gewassen met water, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met dichloormethaan als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 30 δ [ppm]: 1,12 (s, 3H), 1,30 (t, 2H), 1,31 (s, 6H), 2,57 (t, 4H), 2,62-2,72 (m, 4H), 3,14 (s, 2H), 3,69 (t, 4H), 7,33 (d, 2H), 8,49 (d, 2H).

Voorbeeld XVIII: [4-(2-methyl-2-morfoline-4-ylpropionyl)fenylthio]-azijnzuur-2,2-bismercaptoacetoxymethylbutylester

35

1,26 g (5,0 mmol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on en 7,0 ml (25,0 mmol) trimethylolpropaan-tris(2-mercaptoacetaat) worden opgelost in 25 ml droog dimethylformamide en er wordt

10,0 mmol natriumhydride toegevoegd. De oplossing wordt 2 uur bij kamertemperatuur geroerd. Vervolgens wordt de oplossing uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met dichloormethaan, gewassen met water, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt
 5 gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met dichloormethaan-methanol (100:1) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 δ [ppm]: 0,93 (t, 3H), 1,31 (s, 2H), 1,44 (q, 2H), 1,95-2,13 (m, 2H), 2,57 (t, 4H), 3,25-3,32 (m, 6H), 3,70 (t, 4H), 4,10-4,15 (m, 6H), 7,33
 10 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

Voorbeeld XIX: 3-mercaptopropionzuur-2-[4-(2-methyl-2-morfoline-4-ylpropionyl)fenylthio]ethylester.

15 5,9 g (19,1 mmol) 1-[4-(2-hydroxyethylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on, 4,2 ml (38,2 mmol) ethylthioglycolaat en 4,4 g (22,9 mmol) p-tolueensulfonzuur-monohydraat worden gemengd en 24 uur bij 100°C geroerd. Vervolgens wordt de oplossing afgekoeld op kamertemperatuur en geneutraliseerd met 1 n NaOH. Het ruwe product
 20 wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een verzadigde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (30:70) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 25 δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,99 (t, 1H), 2,57 (t, 4H), 3,22-3,30 (m, 4H), 3,70 (t, 4H), 4,36 (t, 2H), 7,34 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

Voorbeeld XX: Mercaptoazijnzuur-2-[4-(2-methyl-2-morfoline-4-ylpropionyl)fenylthio]ethylester.

30

70 g (0,266 mol) 1-[4-(2-hydroxyethylthio)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropaan-1-on, 39 ml (0,452 mol) 3-mercaptopropionzuur en 47 g (0,249 mol) p-tolueensulfonzuur-monohydraat worden gemengd en 4 uur bij 140°C geroerd. Vervolgens wordt de oplossing afgekoeld op kamertemperatuur en geneutraliseerd met 1 n NaOH. Het ruwe product wordt
 35 geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een verzadigde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethyl-

acetaat-hexaan (30:70) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 1,31 (s, 6H), 1,65 (t, 1H), 2,57 (t, 4H), 2,76 (dt, 2H), 3,26 (t, 2H), 3,70 (t, 4H), 4,33 (t, 2H), 7,33 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

5

Voorbeeld XXI: 2-benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-mercaptopropoxy)-3-methoxyfenyl]butaan-1-on

XXIa 2-benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-hydroxypropoxy)-3-methoxy-
10 fenyl]butaan-1-on

0,40 mol natriumhydride wordt gesuspendeerd in 500 ml droog dimethylaceetamide en bij 0°C wordt druppelsgewijs 72,3 ml (1,0 mol) 1,3-propaandiol toegevoegd. Vervolgens wordt bij 0°C druppelsgewijs
15 68,3 g (0,20 mol) 2-benzyl-1-(3,4-dimethoxyfenyl)-2-dimethylamino-butaa-1-on in dimethylaceetamide toegevoegd. Nadat de oplossing 18 uur bij 120°C is geroerd wordt de oplossing uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met water, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door
20 kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (40:60) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 0,69 (t, 3H), 1,83-1,92 (m, 1H), 2,04-2,16 (m, 3H), 2,38 (s, 6H), 2,40-2,55 (bs, 1H), 3,18-3,23 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,89 (t, 2H), 4,27 (t, 2H), 6,84 (d, 1H), 7,15-7,28 (m, 5H), 7,93 (d, 1H), 8,20 (dd, 1H).

XXIb 2-benzyl-1-[4-(3-broompropoxy)-3-methoxyfenyl]-2-dimethylamino-butaa-1-on

30

14,3 g (37,1 mmol) 2-benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-hydroxypropoxy)-3-methoxyfenyl]butaan-1-on wordt opgelost in 200 ml dichloormethaan en bij 0°C worden achtereenvolgens 10,7 g (40,8 mmol) tri-fenylfosfien en 13,5 g (40,8 mmol) koolstoftetrabromide toegevoegd. De
35 oplossing wordt 0,5 uur bij 0°C geroerd. Daarna wordt de oplossing geconcentreerd, waarbij het ruwe product wordt verkregen, dat wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (20:80) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de

hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm]: 0,69 (t, 3H), 1,83-1,92 (m, 1H), 2,03-2,13 (m, 1H), 2,38 (s, 6H), 2,38-2,45 (m, 2H), 3,17-3,25 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 4,22 (t, 2H), 6,86 (d, 1H), 7,15-7,28 (m, 5H), 7,93 (d, 1H), 8,20 (dd, 1H).

5

XXIc 2-benzyl-2-dimethylamino-1-[4-(3-mercaptopropoxy)-3-methoxy-fenyl]butaan-1-on

9,26 g (20,7 mmol) 2-benzyl-1-[4-(3-broompropoxy)-3-methoxy-fenyl]-2-dimethylaminobutaan-1-on wordt opgelost in 100 ml dimethyl-acetamide en er wordt 2,60 g (22,8 mmol) kaliumthioacetaat toe-gevoegd. De oplossing wordt 1 uur bij 50°C geroerd. Vervolgens wordt de oplossing afgekoeld op kamertemperatuur en uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een
15 verzadigde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd, waarbij het thioacetaat wordt verkregen. Dit product wordt opgelost in 100 ml ethanol en druppelsgewijs wordt 11,4 ml 2 n NaOH toegevoegd. De reactie-oplossing wordt 20 minuten bij kamertemperatuur geroerd. Vervolgens wordt de oplossing uitgegoten in water. Het ruwe
20 product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een verza-digde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over sili-cagel met ethylacetaathexaan (20:80) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

25 δ [ppm]: 0,69 (t, 3H), 1,45 (t, 1H), 1,82-1,92 (m, 1H), 2,01-2,10 (m, 1H), 2,10-2,19 (m, 2H), 2,38 (s, 6H), 2,76 (dt, 2H), 3,16-3,23 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 4,20 (t, 3H), 6,84 (d, 1H), 7,16-7,28 (m, 5H), 7,93 (d, 1H), 8,20 (dd, 1H).

30 Voorbeeld XXII: 2-(3-mercaptomethylpiperidine-1-yl)-2-methyl-1-(4-methylthiofenyl)propaan-1-on

XXIIa 2-broom-1-(4-methylthiofenyl)-2-methylpropaan-1-on

35 149,2 g (0,77 mol) 2-methyl-1-[4-(methylthio)fenyl]propaan-1-on, bereid door het acyleren van thioanisol (zoals is beschreven in EP-A-3002), wordt opgelost in 770 ml dichloormethaan. 0,2 ml chloorsulfon-zuur en 123,0 g (0,77 mol) broom worden langzaam druppelsgewijs onder

koelen bij kamertemperatuur aan deze oplossing toegevoegd. Na een nacht roeren wordt de oplossing geconcentreerd en daarna gaat men verder met de reactie zoals hieronder wordt beschreven.

5 XXIIb 3-dimethyl-2-methoxy-2-(4-methylthiofenyl)oxiraan

47,6 g (0,88 mol) natriummethoxide wordt opgelost in 180 ml droge methanol en bij 20°C wordt druppelsgewijs 201,4 g (0,74 mol) 2-broom-1-[4-(methylthio)fenyl]-2-methylpropaan-1-on, opgelost in een mengsel
10 van 180 ml droge methanol en 180 ml chloorbenzeen, aan deze oplossing toegevoegd. Daarna wordt de methanol afgedestilleerd en wordt de chloorbenzeen-oplossing geconcentreerd. Het vloeibare ruwe product wordt verder gezuiverd door destillatie bij 90°C en onder 0,15 mm Hg.

15 XXIIc 2-(3-hydroxymethylpiperidine-1-yl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)-fenyl]propaan-1-on

25,0 g (0,22 mol) 3-hydroxymethylpiperidine, 25,5 g (0,11 mol) 3-dimethyl-2-methoxy-2-[4-(methylthio)fenyl]oxiraan en 50 ml p-xyleen
20 worden gemengd en op terugvloeitemperatuur verhit. Na 20 uur wordt het oplosmiddel afgedestilleerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (20:80) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ¹H-NMR-spectrum (CDCl₃):
25 δ [ppm] 1,01-1,20 (m, 2H), 1,29 (s, 3H), 1,31 (s, 3H), 1,52-1,79 (m, 4H), 2,10 (m, 1H), 2,25 (m, 1H), 2,52 (s, 3H), 2,69 (m, 1H), 2,90 (m, 1H), 3,48 (m, 2H), 7,20 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

30 XXIId 2-(3-mercaptomethylpiperidine-1-yl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)fenyl]propaan-1-on

10,2 g (0,33 mol) 2-(3-hydroxymethylpiperidine-1-yl)-2-methyl-1-[4-(methylthio)fenyl]propaan-1-on en 10,5 g trifenyfosfien worden opgelost in 60 ml dichloormethaan. 13,3 g koolstoftetrabromide wordt
35 opgelost in 15 ml dichloormethaan en wordt bij 5°C druppelsgewijs aan de bovenstaande oplossing toegevoegd. Na 2 uur roeren wordt de resulterende oplossing geconcentreerd, waarbij een suspensie wordt verkregen. Dit materiaal wordt gezuiverd door kolomchromatografie over sili-

cagel met ethylacetaat-hexaan (50:50) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. Het verkregen materiaal wordt gebruikt voor de volgende reactie.

13,0 g van het bovenstaande olieachtige product wordt opgelost in
 5 80 ml gedroogd dimethylaceetamide en er wordt 4,95 g kaliumthioacetaat
 toegevoegd. Na 2,5 uur roeren bij 50°C wordt het reactiemengsel uit-
 gegoten in ijs-water en met ethylacetaat geëxtraheerd. De samengevoeg-
 de organische laag wordt gewassen met een verzadigde natriumchloride-
 oplossing en gedroogd boven MgSO_4 . Het oplosmiddel wordt verwijderd met
 10 behulp van een verdamer en de ruwe olie wordt verder gezuiverd door
 kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (10:90),
 waarbij men een olieachtig product krijgt. Het product wordt opgelost
 in 40 ml ethanol en door de oplossing wordt gedurende 10 minuten stik-
 stof geborreld om de zuurstof te verwijderen. Aan de oplossing wordt
 15 10 ml van een 2 n natriumhydroxide-oplossing toegevoegd en er wordt 1
 uur bij 0°C geroerd. Nadat het reactiemengsel is geneutraliseerd door
 toevoeging van een 2 n zoutzuur-oplossing wordt de resulterende oplos-
 sing uitgegoten in 10 ml water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De
 organische laag wordt gewassen met water en een verzadigde natrium-
 20 chloride-oplossing en gedroogd boven MgSO_4 . Nadat ethylacetaat is af-
 gedestilleerd wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchroma-
 tografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (5:95) als elutie-
 middel, waarbij men een olieachtig product krijgt. De structuur wordt
 bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 25 δ [ppm] 1,02 (m, 1H), 1,26 (t, 1H), 1,29 (s, 3H), 1,30 (s, 3H), 1,43-
 1,55 (m, 1H), 1,61-1,66 (m, 2H), 1,87 (m, 1H), 2,06 (m, 1H), 2,23 (m,
 1H), 2,40 (t, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,69 (m, 1H), 2,88 (d, 1H), 7,22 (d,
 2H), 8,49 (d, 2H).

30 Voorbeeld XXIII: 2-[4-(2-mercapto-ethyl)piperidine-1-yl]-2-methyl-1-
 [4-(methylthio)fenyl]propaan-1-on

XXIIIa 2-[4-(2-hydroxyethyl)piperidine-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methyl-
 thio)fenyl]propaan-1-on

35

9,21 g (71,3 mmol) 4-hydroxyethylpiperidine, 11,2 g (50,1 mmol)
 3-dimethyl-2-methoxy-2-[4-(methylthio)fenyl]oxiraan en 50 ml p-xyleen
 worden gemengd en op terugvloei temperatuur verhit. Na 20 uur wordt het

oplosmiddel afgedestilleerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (30:70) als elutiemiddel, waarbij men een olieachtig product krijgt. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

- 5 δ [ppm] 1,16-1,26 (m, 3H), 1,28 (s, 6H), 1,43 (m, 1H), 1,52 (q, 2H), 1,66 (d, 2H), 2,25 (t, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,78 (d, 2H), 3,68 (t, 2H).

XXIIIb 2-[4-(2-mercapto-ethyl)piperidine-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methylthio)fenyl]propaan-1-on

10

9,81 g (30,5 mmol) 2-[4-(2-hydroxyethyl)piperidine-1-yl]-2-methyl-1-[4-(methylthio)fenyl]propaan-1-on en 8,0 g trifenyfosfien worden opgelost in 100 ml dichloormethaan. 10,1 g koolstoftetrabromide wordt opgelost in 50 ml dichloormethaan en wordt druppelsgewijs bij
 15 5°C aan de bovenstaande oplossing toegevoegd. Na 1 uur roeren wordt de verkregen oplossing geconcentreerd, waarbij een suspensie wordt verkregen, die wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als elutiemiddel, waarbij men een olieachtig product krijgt. Het verkregen materiaal wordt gebruikt bij
 20 de volgende reactie.

13,0 g van het bovengenoemde olieachtige product wordt opgelost in 100 ml gedroogd dimethylaceetamide en er wordt 4,56 g kaliumthioacetaat toegevoegd. Na 2,5 uur roeren bij 50°C wordt het reactiemengsel uitgegoten in ijs-water en met ethylacetaat geëxtraheerd. De
 25 samengevoegde organische lagen worden gewassen met een verzadigde natriumchloride-oplossing en gedroogd boven MgSO_4 . Het oplosmiddel wordt verwijderd met behulp van een verdamper en de ruwe olie wordt verder gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als elutiemiddel, waarbij men een olieachtig
 30 product krijgt. Het product wordt opgelost in 40 ml ethanol en gedurende 10 minuten wordt stikstof door de oplossing geborrelt om zuurstof te verwijderen. Aan de oplossing wordt 10 ml van een 2 n natriumhydroxide-oplossing toegevoegd en er wordt 1 uur bij 0°C geroerd. Nadat het reactiemengsel is geneutraliseerd door toevoeging van een 2
 35 n zoutzuur-oplossing wordt de verkregen oplossing uitgegoten in 10 ml water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische laag wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en gedroogd boven MgSO_4 . Nadat ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het

residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (5:95) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

5 δ [ppm] 1,16 (m, 2H), 1,28 (s, 6H), 1,31 (t, 1H), 1,42 (m, 1H), 1,56 (q, 2H), 1,63 (d, 2H), 2,24 (t, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,53 (m, 2H), 2,79 (d, 2H), 7,21 (d, 2H), 8,53 (d, 2H).

Voorbeeld XXIV: 1-[4-(3-mercaptopropoxy)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

XXIVa 1-[4-(3-hydroxypropoxy)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

15 24,9 g (0,33 mol) 1,3-propanol wordt opgelost in 50 ml droog dimethylaceetamide en 6,4 g natriumhydride (ongeveer 60% gedispergeerd in olie) wordt met een zodanige snelheid in porties toegevoegd, dat een temperatuur van 5°C wordt aangehouden. In 8 uur wordt druppels-
gewijs 20,0 g (0,08 mol) 1-(4-fluorfenyl)-2-methyl-2-morfoline-4-yl-
20 propaan-1-on in 50 ml droog dimethylaceetamide toegevoegd. De suspensie wordt nog 17 uur geroerd, waarna het verkregen reactiemengsel wordt uitgegoten in ijs-water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een verzadigde NaCl-oplossing en gedroogd boven MgSO_4 . Nadat ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het residu
25 gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (40:60) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

30 δ [ppm] 1,31 (s, 6H), 1,85 (s, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,57 (m, 4H), 3,69 (m, 4H), 3,87 (t, 2H), 4,19 (m, 2H), 6,90 (d, 2H), 8,59 (d, 2H).

XXIVb 1-[4-(3-joodpropoxy)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

35 16,2 g (53 mmol) 1-[4-(3-hydroxypropoxy)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on, 8,97 g (132 mmol) imidazool en 34,5 g (132 mmol) trifenylofosfien worden opgelost in 150 ml dichloormethaan. Aan de oplossing wordt 27,0 g (106 mmol) jood toegevoegd en er wordt 1 uur bij kamertemperatuur geroerd. Er wordt 100 ml dichloormethaan aan het

reactiemengsel toegevoegd en dit wordt gewassen met een waterige natriumsulfiet-oplossing en water en boven Na_2SO_4 gedroogd. Nadat dichloormethaan is afgedestilleerd wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan

(1:3) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm] 1,31 (s, 6H), 2,30 (m, 2H), 2,57 (m, 4H), 3,38 (t, 2H), 3,69 (m, 4H), 4,11 (t, 2H), 6,91 (d, 2H), 8,60 (d, 2H).

10

XXIVc 1-[4-(3-mercaptopropoxy)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

12,5 g (29,9 mmol) 1-[4-(3-joodpropoxy)fenyl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on wordt opgelost in 80 ml dimethylaceetamide. Aan de oplossing wordt 4,47 g kaliumthioacetaat toegevoegd en het mengsel wordt verwarmd op 50°C . Nadat het reactiemengsel 4 uur bij 50°C is geroerd wordt het uitgegoten in 100 ml water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. 3,71 g van het verkregen tussenproduct wordt opgelost in 100 ml ethanol en gedurende 30 minuten wordt stikstof door de oplossing geborreld om zuurstof te verwijderen. Aan de oplossing wordt 10 ml van een 2 n natriumhydroxide-oplossing toegevoegd en er wordt 30 minuten bij 0°C geroerd. Nadat het reactiemengsel is geneutraliseerd door toevoeging van een 2 n zoutzuur-oplossing wordt de oplossing geconcentreerd en geëxtraheerd met ethylacetaat. De organische fase wordt gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Nadat ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (20:80) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm] 1,31 (s, 6H), 1,39 (t, 1H), 2,11 (m, 2H), 2,57 (m, 4H), 2,75 (q, 2H), 3,69 (m, 4H), 4,15 (m, 2H), 6,91 (d, 2H), 8,58 (d, 2H).

Voorbeeld XXV: 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-(3-mercaptomethylpiperidine-1-yl)-2-methylpropan-1-on

XXVa 1-(4-chloorfenyl)-2-(3-hydroxymethylpiperidine-1-yl)-2-methylpropaan-1-on

24,3 g (0,22 mol) 3-hydroxymethylpiperidine, 23,2 g (0,11 mol) 3-dimethyl-2-methoxy-2-[4-chloorfenyl]oxiraan en 50 ml p-xyleen worden gemengd en op terugvloei temperatuur verhit. Na 20 uur wordt het mengsel achtereenvolgens gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en daarna boven MgSO_4 gedroogd. Na afdestilleren van het oplosmiddel wordt de ruwe olie gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (30:80) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm] 1,03 (m, 1H), 1,28 (m, 4H), 1,30 (s, 3H), 1,50 (m, 1H), 1,63 (m, 1H), 1,74 (m, 2H), 2,04 (t, 1H), 2,24 (m, 1H), 2,68 (d, 1H), 2,88 (d, 1H), 3,46 (m, 2H), 7,34 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

XXVb 1-[4-(3-hydroxypropylthio)fenyl]-2-(3-hydroxymethylpiperidine-1-yl)-2-methylpropaan-1-on

22,4 g 1-(4-chloorfenyl)-2-(3-hydroxymethylpiperidine-1-yl)-2-methylpropaan-1-on, 8,39 g 3-mercaptopropanol en 2,10 g kaliumcarbonaat worden gemengd in 75 ml gedroogd dimethylacetamide. Na 18 uur roeren bij 80°C wordt het mengsel gefiltreerd om de vaste stof te verwijderen en uitgegoten in ijs-water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat, gewassen met een verzadigde NaCl-oplossing en gedroogd boven MgSO_4 . Nadat ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het residu gezuiverd door middel van kolomchromatografie over silica-gel met ethylacetaat-hexaan (40:60) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

δ [ppm] 1,02 (m, 1H), 1,29 (s, 3H), 1,30 (s, 3H), 1,52-1,77 (m, 6H), 1,95 (m, 2H), 2,05 (t, 1H), 2,27 (t, 1H), 2,67 (d, 1H), 2,86 (d, 1H), 3,12 (t, 2H), 3,44 (m, 2H), 3,78 (m, 2H), 7,28 (d, 2H), 8,48 (d, 2H).

XXVc Thioazijnzuur-S-(1-{2-[4-(3-acetylthiopropylthio)fenyl]-1,1-dimethyl-2-oxo-ethyl}piperidine-3-ylmethyl)ester

10,2 g (32,0 mmol) 1-[4-(3-hydroxypropylthio)fenyl]-2-(3-hydroxy-

methylnpiperidine-1-yl)-2-methylpropaan-1-on en 20,1 g (76,8 mmol) trifenylnfosfien worden opgelost in 100 ml dichloormethaan. 25,5 g koolstoftetrabromide wordt opgelost in 30 ml dichloormethaan en druppelsgewijs bij 5°C aan de bovenstaande oplossing toegevoegd. Na 1,5
 5 uur roeren wordt de verkregen oplossing geconcentreerd, waarbij een suspensie wordt verkregen, die wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (5:95) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. Het verkregen materiaal wordt gebruikt bij de volgende reactie. 11,1 g van het boven-
 10 staande olieachtige product wordt opgelost in 90 ml gedroogd dimethylacetamide en 6,92 g kaliumthioacetaat wordt in porties toegevoegd. Na 1 uur roeren bij 50°C wordt het reactiemengsel uitgegoten in ijs-water en geëxtraheerd met ethylacetaat. De samengevoegde organische lagen worden gewassen met een verzadigde natriumchloride-oplossing en ge-
 15 droogd boven MgSO_4 . Het oplosmiddel wordt verwijderd met behulp van een verdamper en de ruwe olie wordt verder gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 20 δ [ppm] 1,06 (m, 1H), 1,27 (s, 3H), 1,29 (s, 3H), 1,47 (m, 1H), 1,59 (m, 1H), 1,75 (m, 2H), 1,98 (m, 3H), 2,23 (m, 1H), 2,30 (s, 3H), 2,35 (s, 3H), 2,62 (d, 1H), 2,79 (m, 3H), 3,04 (m, 4H), 7,25 (d, 2H), 8,44 (d, 2H).

25 XXVd 1-[4-(3-mercaptopropylthio)fenyl]-2-(3-mercaptomethylpiperidine-1-yl)-2-methylpropaan-1-on

6,97 g (14,9 mmol) van het product van voorbeeld XXVc wordt opgelost in een mengsel van 60 ml ethanol en 10 ml dimethylacetamide en
 30 door de verkregen oplossing wordt gedurende 10 minuten stikstof geboreld om zuurstof te verwijderen. Aan de oplossing wordt 15 ml van een 2 n natriumhydroxide-oplossing toegevoegd en er wordt 15 minuten bij 0°C geroerd. Nadat het reactiemengsel is geneutraliseerd door het toevoegen van een 2 n zoutzuur-oplossing wordt ethanol verwijderd door
 35 destillatie. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met ethylacetaat en de samengevoegde organische lagen worden gewassen met water en een verzadigde natriumchloride-oplossing en boven MgSO_4 gedroogd. Nadat ethylacetaat is afgedestilleerd wordt het residu gezuiverd door middel

van kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (5:95) als elutiemiddel, waarbij een olieachtig product wordt verkregen. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):

5 δ [ppm] 1,02 (m, 1H), 1,21 (m, 1H), 1,28 (s, 3H), 1,30 (s, 3H), 1,39 (t, 1H), 1,48 (m, 1H), 1,64 (m, 2H), 1,88 (m, 1H), 2,02 (m, 3H), 2,23 (m, 1H), 2,40 (t, 2H), 2,68 (m, 3H), 2,90 (d, 1H), 3,11 (t, 2H), 7,26 (d, 2H), 8,48 (d, 2H).

10 Voorbeeld XXVI: 1-[4'-(3-mercaptopropylthio)bifenyl-4-yl]-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on

3,5 g (9,0 mmol) 1-(4'-broombifenyl-4-yl)-2-methyl-2-morfoline-4-ylpropan-1-on (bereid volgens de werkwijze die is beschreven in EP-A-3002) en 5,4 ml (54 mmol) 1,3-propaandithiol worden opgelost in 50 ml
15 dimethylaceetamide en de oplossing wordt samen met 2,5 g kaliumcarbonaat 2,5 uur bij een temperatuur van ongeveer 140°C geroerd. Vervolgens wordt de oplossing afgekoeld op kamertemperatuur en uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met dichloormethaan, gewassen met een verzadigde natriumchloride-oplossing, gedroogd boven MgSO_4
20 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie over silicagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3):
 δ [ppm] 1,35 (s, 6H), 1,38 (t, 1H), 1,98 (tt, 2H), 2,61 (t, 4H), 2,69 (dt, 2H), 3,11 (t, 2H), 3,72 (t, 4H), 7,42 (d, 2H), 7,51 (d, 2H), 7,62
25 (d, 2H), 8,63 (d, 2H).

Voorbeeld XXVII: 2-benzyl-2-dimethylamino-1-[4'-(3-mercaptopropylthio)bifenyl-4-yl]butaan-1-on

30 9,2 mmol natriumhydride wordt gesuspenderd in 40 ml droog dimethylformamide en druppelsgewijs wordt 2,3 ml (23 mmol) 1,3-propaandithiol toegevoegd. Vervolgens wordt druppelsgewijs 2,0 g (4,6 mmol) 2-benzyl-1-(4'-broombifenyl-4-yl)-2-dimethylaminobutaan-1-on (bereid volgens de werkwijze die is beschreven in US 5534629) in 60 ml di-
35 methylformamide toegevoegd. Na 2 uur roeren van de oplossing bij 100°C wordt de oplossing uitgegoten in water. Het ruwe product wordt geëxtraheerd met dichloormethaan, gewassen met water, gedroogd boven MgSO_4 en geconcentreerd. Het residu wordt gezuiverd door kolomchromatografie

over silicagel met ethylacetaat-hexaan (10:90) als elutiemiddel. De structuur wordt bevestigd aan de hand van het ^1H -NMR-spectrum (CDCl_3): δ [ppm] 0,72 (t, 3H), 1,37 (t, 1H), 1,84-2,01 (m, 3H), 2,09 (dq, 1H), 2,40 (s, 6H), 2,68 (dt, 2H), 3,10 (t, 2H), 3,23 (s, 2H), 7,15-7,29 (m, 5H), 7,41 (d, 2H), 7,55-7,62 (m, 4H), 8,41 (d, 2H).

Voorbeeld XXVIII:

Een onder invloed van licht hardende formulering wordt bereid door mengen van de volgende componenten:

10,0 g dipentaerythritol-monohydroxypenta-acrylaat, SR 399 , Sartomer Co., Berkshire, GB

15,0 g tripropyleenglycoldiacrylaat, Sartomer Co., Berkshire, GB

15,0 g N-vinylpyrrolidon, Fluka

15 10,0 g trimethylolpropaantriacrylaat, Degussa

50,0 g urethaanacrylaat Actylan AJ20 , Société Nationale des Poudres et Explosifs

0,3 g egalisatie-hulpmiddel Byk 300 , Byk-Mallinckrodt

20 Porties van deze samenstelling worden gemengd met 2%, gebaseerd op de totale hoeveelheid van de formulering, van de foto-initiator van voorbeeld I.

Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder rood licht. De monsters waaraan de foto-initiator is toegevoegd worden aangebracht op een aluminiumfolie met een dikte van 300 μm . De dikte van de droge film bedraagt 60 μm . Op deze film wordt een 76 μm dikke polyesterfilm aangebracht, waarover een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid (Stouffer-wig) wordt geplaatst. Het monster wordt bedekt met een tweede UV-doorlatende film en door middel van vacuüm op een metaalplaat samengeperst. In een eerste testreeks wordt 5 seconden belicht, in een tweede reeks 10 seconden en in een derde reeks 20 seconden, waarbij een xenonlamp van 4 kW op een afstand van 30 cm wordt toegepast. Na de belichting worden de bedekkingsfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte film 10 seconden bij 23°C in ethanol in een ultrageluidbad ontwikkeld. Er wordt 5 minuten bij 40°C in een convectionoven gedroogd. De gevoeligheid van het toegepaste initiatorsysteem wordt gekenmerkt door de weergave van de laatste wigstap die zonder kleverigheid werd gerepro-

duceerd (d.w.z. gepolymeriseerd). Hoe groter het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem.

Er wordt nog een test uitgevoerd, waarbij dezelfde formulering wordt gebruikt, maar waarbij bovendien 0,2% van een mengsel van 2-isopropylthioxanthon en 4-isopropylthioxanthon (Quantacure ITX, International Biosynthetics) wordt toegevoegd.

De resultaten worden samengevat in tabel A.

Tabel A

Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
	5 sec	10 sec	20 sec
I	8	8	13
I + ITX	12	13	14

20 Voorbeeld XXIX

Een onder invloed van licht hardende formulering wordt bereid door mengen van de volgende componenten:

150,30 g	Quantacure 540 (30%'s oplossing van een polystyreen-maleïne-zuuranhydride-copolymeer in aceton); Monsanto	45,1 g
48,30 g	trimethylolpropaantriacrylaat	48,3 g
6,60 g	polyethyleenglycoldiacrylaat	6,6 g

Gehalte vaste stof 100,0 g

30 Porties van deze samenstelling worden gemengd met 2%, gebaseerd op de totale hoeveelheid van de formulering, van de foto-initiator van voorbeeld I.

Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder rood licht. De monsters waaraan de foto-initiator is toegevoegd worden aangebracht op een aluminiumfolie (10 x 15 cm) met een dikte van 200 µm. Het oplosmiddel wordt verdampt door 15 minuten bij 60°C in een convectionoven te verwarmen. Op de aldus bereide film wordt een 76 µm dikke polyesterfilm aangebracht, waarover een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid (Stouffer-wig) wordt geplaatst. Het monster wordt bedekt met een tweede UV-doorlatende film en door middel van vacuüm op een metaalplaat samengeperst. Er wordt 40

seconden met een M061/5KW-lamp op een afstand van 30 cm belicht. Na de belichting worden de bedekkinsgfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte film 120 seconden in een 0,85%'s waterige Na_2CO_3 -oplossing in een ultrageluidbad ontwikkeld. Er wordt 5 minuten bij 40°C in een convectoroven gedroogd. De gevoeligheid van het toegepaste initiator-systeem wordt gekenmerkt door de weergave van de laatste wigstap die zonder kleverigheid werd gereproduceerd (d.w.z. gepolymeriseerd). Hoe groter het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem. Met de foto-initiator van voorbeeld I wordt bij de hierboven beschreven test 11 stappen bereikt.

Voorbeeld XXX

Een onder invloed van licht hardende formulering wordt bereid door mengen van de volgende componenten:

- 37,64 g @Sartomer SR 444, pentaerythritoltriacrylaat (Sartomer Company, Westchester)
- 10,76 g @Cymel 301, hexamethoxymethylmelamine (American Cyanamid, USA)
- 47,30 g @Carboset 525, thermoplastisch polyacrylaat dat carboxylgroepen bevat (B.F. Goodrich)
- 4,30 g polyvinylpyrrolidon PVP (GAF, USA)

100,00 g van deze samenstelling wordt gemengd met
 319,00 g dichloormethaan en
 30,00 g methanol.

Monsters van deze samenstelling worden gemengd met 2% van de foto-initiator van voorbeeld I, gebaseerd op het gehalte vaste stof, door een uur bij kamertemperatuur te roeren. Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder rood licht. De monsters waaraan initiator is toegevoegd worden aangebracht op een aluminiumfolie (10 x 15 cm) met een dikte van 300 μm . Het oplosmiddel wordt verwijderd door eerst 5 minuten bij kamertemperatuur te drogen en vervolgens 15 minuten bij 60°C in een convectoroven te verwarmen, waarbij een droge filmdikte van 35 μm wordt verkregen. Een 76 μm dikke polyesterfilm wordt op de vloeistoffilm geplaatst en hierover wordt een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid (Stouf-

fer-wig) geplaatst. Het monster wordt bedekt met een tweede UV-doorlatende film en door middel van vacuüm op een metaalplaat samengeperst. Vervolgens wordt het monster in de eerste testreeks 10 seconden, in een tweede reeks 20 seconden en in een derde reeks 40 seconden belicht, waarbij een xenonlamp van 4 kW op een afstand van 30 cm wordt toegepast. Na de belichting worden de bedekkingsfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte film 240 seconden met een 1%'s waterige natriumcarbonaat-oplossing in een ultrageluidbad ontwikkeld en daarna 15 minuten bij 60°C in een convectieoven gedroogd. De gevoeligheid van het toegepaste initiatorsysteem wordt gekenmerkt door de weergave van de laatste wigstap die zonder kleverigheid werd gereproduceerd. Hoe groter het aantal stappen, des te gevoeliger het systeem.

Er wordt nog een test uitgevoerd, waarbij dezelfde formulering wordt gebruikt, maar waarbij bovendien 0,2% van een mengsel van 2-isopropylthioxanthon en 4-isopropylthioxanthon (Quantacure ITX, International Biosynthetics) wordt toegevoegd.

De resultaten worden samengevat in tabel B.

Tabel B

Verbinding van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
	10 sec	20 sec	40 sec
I	10	13	15
I + ITX	14	15	17

30 Voorbeeld XXXI:

Een onder invloed van licht hardende formulering voor gevoeligheidstests wordt bereid door mengen van de volgende componenten:

200 gewichtsdelen geacryleerd acrylcopolymeer ACA200M, geleverd door Daicel Industries, Ltd.

15 gewichtsdelen dipentaerythritolhexa-acrylaat (DPHA), geleverd door UCB Chemicals

15 gewichtsdelen van de te testen foto-initiator

40 Alle bewerkingen worden uitgevoerd onder geel licht. De formuleringen worden aangebracht op een aluminiumplaat. Het oplosmiddel

wordt verwijderd door 15 minuten bij 80°C in een convectionoven te verwarmen. De dikte van de droge film bedraagt 25 µm. Op deze bekledding wordt een acetaatfilm aangebracht, waarover een gestandaardiseerd testnegatief met 21 stappen met een verschillende optische dichtheid

5 (Stouffer-wig) wordt geplaatst. Het monster wordt bedekt met een tweede UV-doorlatende film en door middel van vacuüm op een metaalplaat samengeperst. In een eerste testreeks wordt 10 seconden belicht, in een tweede reeks 20 seconden en in een derde reeks 40 seconden, waarbij een metaalhalogenidelamp van 3 kW op een afstand van 60 cm wordt

10 toegepast. Na de belichting worden de bedekkingsfilms en het masker verwijderd en wordt de belichte film 240 seconden bij 30°C in een 1%'s waterige natriumcarbonaat-oplossing in een ultrageluidbad ontwikkeld. De gevoeligheid van het toegepaste initiatorsysteem wordt gekenmerkt door de weergave van de laatste wigstap die zonder kleverigheid werd

15 gereproduceerd (d.w.z. gepolymeriseerd). Hoe groter het aantal stappen, des te gevoeliger het geteste systeem.

Er wordt nog een testreeks verschaft, waarbij een mengsel van 2-isopropylthioxanthon en 4-isopropylthioxanthon (®Quantacure ITX, International Biosynthetics) wordt toegevoegd aan de hierboven beschreven formulering:

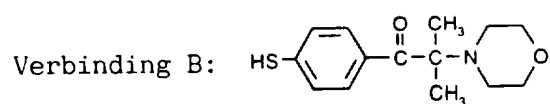
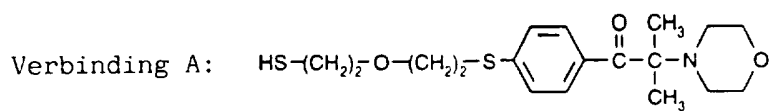
20

200 gewichtsdelen	geacryleerd acrylcopolymeer ACA200M, geleverd door Daicel Industries, Ltd.
15 gewichtsdelen	dipentaerythritolhexa-acrylaat (DPHA), geleverd door UCB Chemicals
25 15 gewichtsdelen	van de te testen foto-initiator
1 gewichtsdeel	®Quantacure ITX, geleverd door International Biosynthetics

De testresultaten worden samengevat in tabel C.

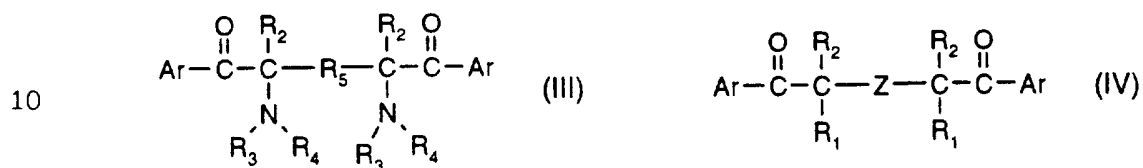
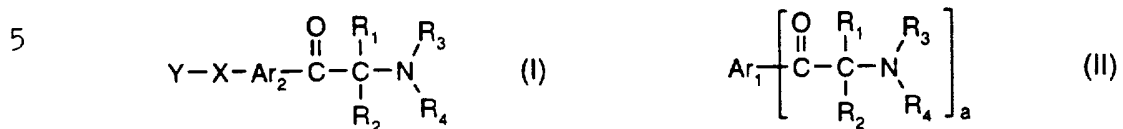
Tabel C

5	Foto-initiator van voorbeeld	Aantal gereproduceerde stappen na een belichtingstijd van		
		10 sec	20 sec	40 sec
	XI	8	11	13
	XI + ITX	10	13	15
10	XII	9	11	13
	XII + ITX	10	12	14
15	XXI	9	11	13
	XXI + ITX	10	12	14
20	A	7	10	12
	A + ITX	10	12	14
	B	4	6	8
25	B + ITX	7	9	11



Conclusies

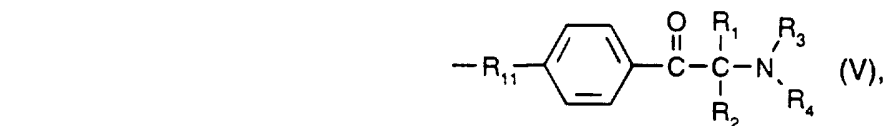
1. Verbindingen met de formules I, II, III en IV



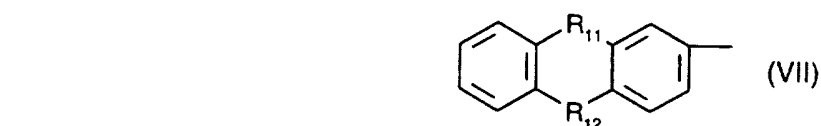
waarin

15 a het getal 1,2 of 4 is;

Ar een fenyl-, bifenyl- of benzoylfenylgroep is, welke fenyl-,
bifenyl- of benzoylfenylgroep niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd
is met 1-5 van de groepen halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₅-C₆
cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄ alkyl), -OR₇, -SH,
20 -SR₈, -SOR₈, -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄ alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄
alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉, of met een groep met de formule V



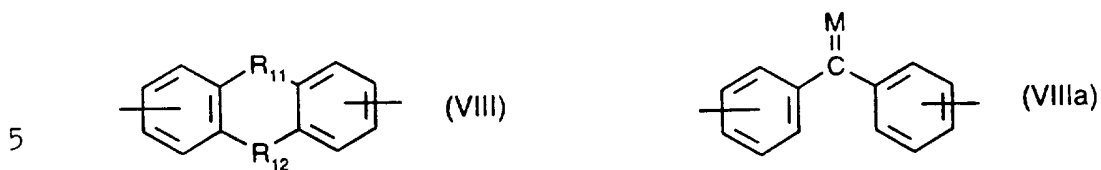
of Ar een groep is met de formule VI of VII



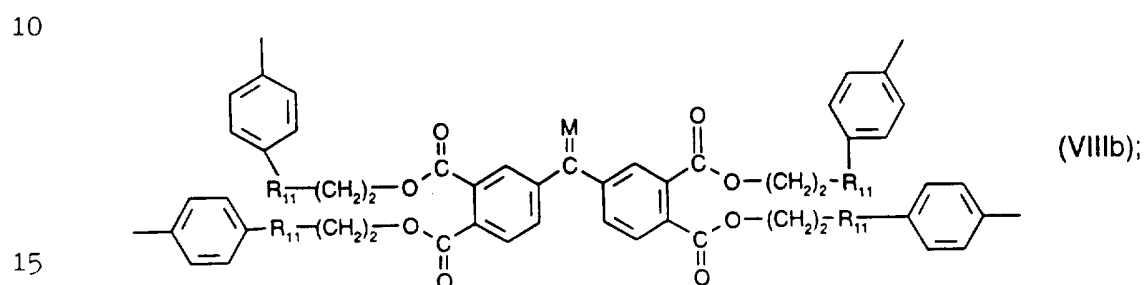
Ar₁, als a 1 is, dezelfde betekenissen heeft als Ar;

als a 2 is, Ar₁ een tweewaardige aromatische groep is met de formule

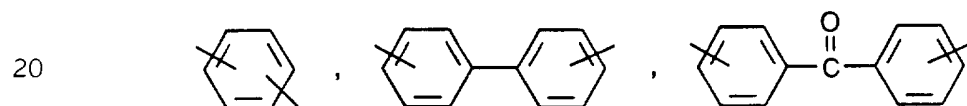
VIII of VIIIa



als a 4 is, Ar_1 een vierwaardige aromatische groep is met de formule VIIIb

 Ar_2

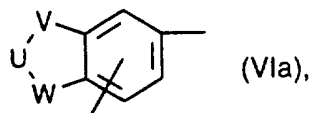
is, waarbij



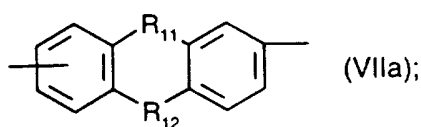
deze groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 van de groepen halogeen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_5 - C_6 cycloalkyl, fenyl- C_1 - C_3 alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4$ alkyl), $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NH(C_1-C_4$ alkyl), $-SO_2-N(C_1-C_4$ alkyl) $_2$, $-NR_9R_{10}$, $-NHCOR_9$, of met een groep met de formule V zoals hierboven gedefinieerd,

of Ar_2 een groep is met de formule VIa of VIIa

30



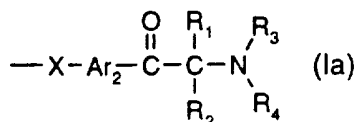
35



X een directe binding, -O-, -S- of -N(R₆)- is:

Y waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, dat niet is gesubstitueerd of is gesubstitueerd met 1-5 groepen OH, OR₆, COOR₆, SH, N(R₆)₂ of halogeen, of 1-5 keer is gesubstitueerd met een groep met de formule Ia

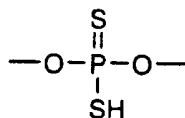
5



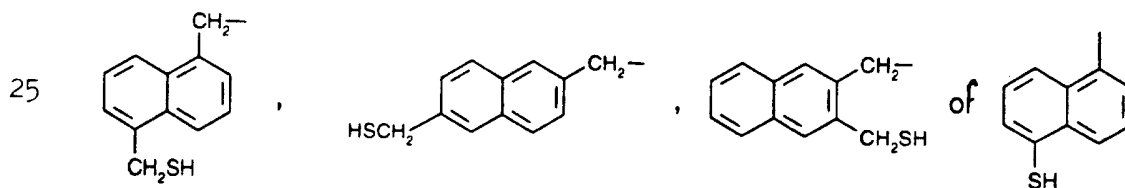
10 is,

of Y C₂-C₂₀ alkyl is, dat is onderbroken door 1-9 groepen -O-, -N(R₆)-, -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X-,

15

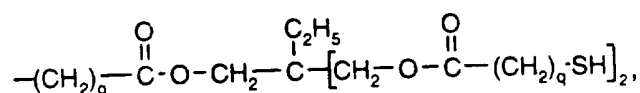


waarbij de onderbroken C₂-C₂₀ alkylgroep verder kan zijn gesubstitueerd met 1-5 groepen SH, of Y benzyl is, dat niet gesubstitueerd is of een of twee keer is gesubstitueerd met -CH₂SH, en waarbij de benzylgroep verder kan zijn gesubstitueerd met 1-4 C₁-C₄ alkyl, of Y Ar (zoals hierboven gedefinieerd) of een groep

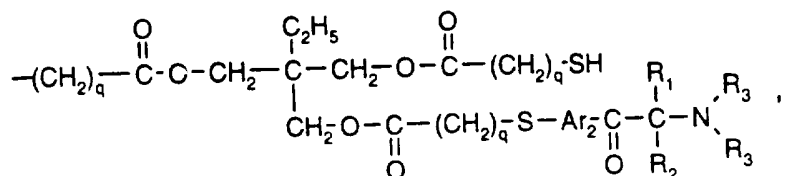


is, of Y een heterocyclische, 5-7 leden tellende alifatische of aromatische ring is, die 1-4 N-, O- of/en S-atomen bevat, of Y een 8-12 leden tellend bicyclisch alifatisch of aromatisch ringsysteem is, dat 1-6 N-, O- of/en S-atomen bevat, welke mono- of bicyclische ringen verder gesubstitueerd kunnen zijn met SH of 1-5 keer met een groep met de formule Ia, of Y een groep

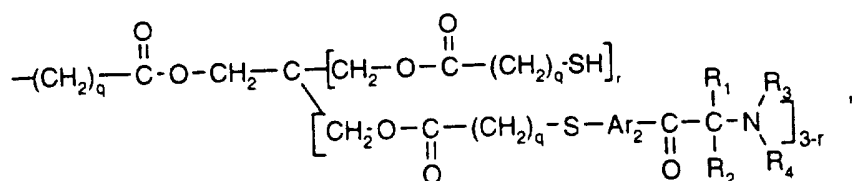
35



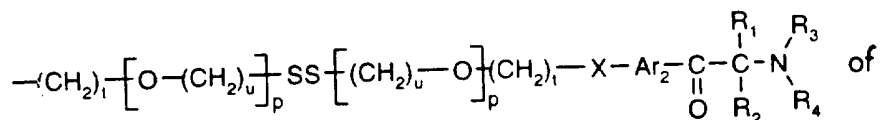
5



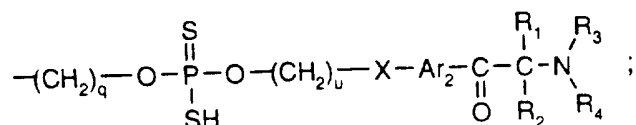
10



15



20 is;



q 1 of 2 is;

r 1, 2 of 3 is;

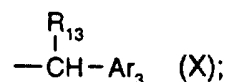
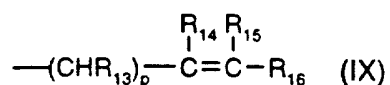
p 0 of 1 is;

t 1-6 is;

25

u 2 of 3 is;

R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_8 alkyl zijn, dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met OH, C_1 - C_4 alkoxy, SH, CN, $-COO(C_1$ - C_8 alkyl), $(C_1$ - C_4 alkyl)- $COO-$ of $-N(R_3)(R_4)$, of R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar C_3 - C_6 alkenyl, fenyl, chloorfenyl, R_7 -O-fenyl, R_8 -S-fenyl of fenyl- C_1 - C_3 alkyl zijn, waarbij C_3 - C_6 alkenyl, fenyl, chloorfenyl, R_7 -O-fenyl, R_8 -S-fenyl of fenyl- C_1 - C_3 alkyl niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R_1 en R_2 samen onvertakt of vertakt C_2 - C_9 alkyleen, C_3 - C_9 oxaalkyleen of C_3 - C_9 azaalkyleen zijn, waarbij C_2 - C_9 alkyleen, C_3 - C_9 oxaalkyleen of C_3 - C_9 azaalkyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R_1 en R_2 onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de formule IX of X



5

R_3 waterstof, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl of $\text{C}_2\text{--C}_4$ alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy, CN of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$, is, of R_3 $\text{C}_3\text{--C}_5$ alkenyl, $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ cycloalkyl of fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$ alkyl is;

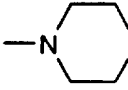
R_4 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl of $\text{C}_2\text{--C}_4$ alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH,
10 $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy, CN of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$, is, of R_4 $\text{C}_3\text{--C}_5$ alkenyl, $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ cycloalkyl, fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$ alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$, is;

of R_4 samen met R_2 $\text{C}_1\text{--C}_7$ alkyleen, fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkyleen, o-xylyleen, 2-
15 butenyleen of $\text{C}_2\text{--C}_3$ azaalkyleen of $\text{C}_2\text{--C}_3$ azaalkyleen is;

of R_3 en R_4 samen $\text{C}_3\text{--C}_7$ alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door ---O--- , ---S--- , ---CO--- of $\text{---N(R}_6\text{)---}$ en waarbij $\text{C}_3\text{--C}_7$ alkyleen kan zijn gesubstitueerd met OH, SH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkoxy of $\text{---COO}(\text{C}_1\text{--C}_4 \text{ alkyl})$;

R_5 $\text{C}_1\text{--C}_6$ alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen is, waarbij $\text{C}_1\text{--C}_6$
20 alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R_5 een directe binding is;

R_6 waterstof, niet gesubstitueerd of met OH-, SH- of $\text{HS---(CH}_2)_q\text{---COO---}$ gesubstitueerd $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl of $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ alkyl, dat is onderbroken door ---O--- , ---NH--- of ---S--- , is, of R_6 $\text{C}_3\text{--C}_5$ alkenyl, fenyl- $\text{C}_1\text{--C}_3$
25 alkyl, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd $\text{C}_1\text{--C}_4$ alkyl- $\text{CO---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$, niet gesubstitueerd of met OH- of SH- gesubstitueerd $\text{C}_2\text{--C}_8$ alkanoyl is, of R_6 benzoyl is;

30 Z een tweewaardige groep is met de formule $\text{---N}\text{---}$  ---N--- , $\text{---N(R}_{17}\text{)---}$

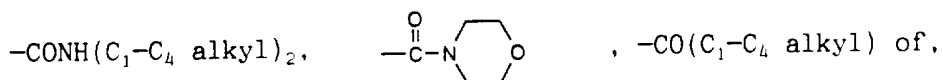
of $\text{---N(R}_{17}\text{)---R}_{18}\text{---N(R}_{17}\text{)---}$;

U onvertakt of vertakt $\text{C}_1\text{--C}_7$ alkyleen is;

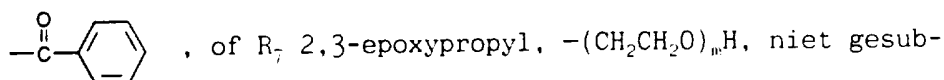
35 V en W onafhankelijk van elkaar een directe binding, ---O--- , ---S--- of $\text{---N(R}_6\text{)---}$ zijn, mits V en W niet beide tegelijkertijd een directe binding zijn;

M O, S of $\text{N(R}_6\text{)}$ is;

R_7 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxy-cyclohexyl is, of R_7 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$,
 5 $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$,



10



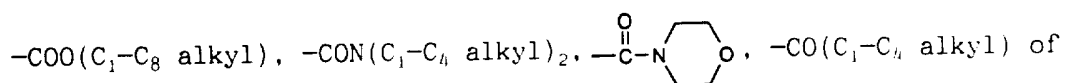
15

stitueerd fenyl of fenyl is, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_7 fenyl- C_1-C_3 alkyl, tetrahydropyranyl, tetrahydrofuranyl, $-COOR_{19}$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_8 \text{ alkyl})_2$, $-Si(R_{20})(R_{21})_2$ of $-SO_2R_{22}$ is;

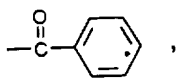
20

R_8 C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of R_8 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$,

25



30



of R_8 2,3-epoxypropyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, fenyl- C_1-C_3 hydroxyalkyl, niet
 35 gesubstitueerd fenyl of fenyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met halogeen, SH, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_8 2-benzothiazyl, 2-benzimidazolyl, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ of $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ is;

R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_4 alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, C_1-C_4 alkoxy, CN of $-COO(C_1-C_4$ alkyl), zijn, of R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar C_3-C_5 alkenyl, cyclohexyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat
 5 enkelvoudig of meervoudig is gesubstitueerd met C_1-C_{12} alkyl of haloge-
 geen, zijn, of R_9 en R_{10} samen C_2-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan
 zijn door $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{18})-$;

R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar een directe binding, $-CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$ of $-N(R_6)-$ zijn; met dien verstande, dat R_{11} en
 10 R_{12} niet tegelijkertijd een directe binding zijn;

R_{13} waterstof, C_1-C_8 alkyl of fenyl is, waarbij C_1-C_8 alkyl of
 fenyl niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen
 SH;

R_{14} , R_{15} en R_{16} onafhankelijk van elkaar waterstof of niet gesub-
 15 stitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl zijn;

R_{17} waterstof, niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_8
 alkyl of niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd fenyl is;

R_{18} onvertakt of vertakt C_2-C_{16} alkyleen is, dat onderbroken kan
 zijn door 1-6 groepen $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{17})-$ of gesubstitueerd kan zijn
 20 met 1-5 groepen SH;

R_{19} C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl of fenyl is;

R_{20} en R_{21} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of fenyl zijn;

R_{22} C_1-C_{18} alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met C_1-C_{14}
 alkyl, is;

25 Ar_3 fenyl, naftyl, furyl, thienyl of pyridiyl is, waarbij de
 groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen,
 SH, OH, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4 alkyl, dat gesubstitueerd is met OH, halo-
 geen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1-C_{12} alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$
 of $-OCO(C_1-C_4$ alkyl), of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd met
 30 C_1-C_{12} alkoxy of C_1-C_4 alkoxy, dat is gesubstitueerd met $-COO(C_1-C_{18}$
 alkyl) of $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd
 met $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1-C_8 alkylthio, fenoxo, $-COO(C_1-C_{18}$
 alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, fenyl of benzoyl;

n 1-20 is;

35 m 2-20 is;

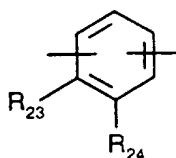
met dien verstande, dat ten minste een van de groepen Ar , Ar_1 , Ar_2 ,
 Ar_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 of Y gesubstitueerd is met 1-5 SH-groepen, of
 met dien verstande, dat Y ten minste een $-SS-$ groep bevat; en met dien

verstande, dat als R_3 en R_4 morfolino zijn en R_1 en R_2 tegelijkertijd methyl zijn, Ar_1 geen fenyl is, dat is gesubstitueerd met SR_8 , waarbij R_8 H of $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2SH$ is; en met dien verstande, dat als R_3 en R_4 morfolino zijn en R_1 en R_2 tegelijkertijd methyl zijn, en Ar_2 fenyleen is en X S is, Y geen waterstof of $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ is; of een zuur-additiezout van een verbinding met de formule I, II, III of IV,

2. Verbinding volgens conclusie 1 met de formule II, waarbij a 1 is.

3. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij Ar_2 een groep

15



is;

20 R_{23} en R_{24} onafhankelijk van elkaar waterstof, halogeen, C_1-C_{12} alkyl, cyclopentyl, cyclohexyl, fenyl, benzyl, benzoyl, OR_{25} , SH, SR_{26} , SOR_{26} , SO_2R_{26} , $NR_{27}R_{28}$, $NHSO_2R_{29}$ zijn;

R_{25} waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_6 alkyl, dat is gesubstitueerd met $-CN$, $-OH$ of $-SH$, is, of R_{25} C_1-C_4 alkoxy, C_3-C_5 alkenoxy, OCH_2CH_2CN , $OCH_2-CH_2COOR_{30}$, $COOH$ of $COOR_{30}$, $-(CH_2-CH_2O)_sH$, C_2-C_8 alkanoyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl, hydroxycyclohexyl, fenyl, fenyl dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4 alkoxy, is, of R_{25} fenyl- C_1-C_3 alkyl of $-Si(C_1-C_8 \text{ alkyl})_r(fenyl)_{3-r}$ is;

s 2-20 is;

30 r 1, 2 of 3 is;

R_{26} C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_6 alkyl, dat is gesubstitueerd met $-OH$, $-SH$, $-CN$, $-COOR_{30}$, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$ of $-OCH_2-CH_2COOR_{30}$, is, of R_{26} C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4 alkoxy, is;

35 R_{27} en R_{28} onafhankelijk van elkaar waterstof, niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_{12} alkyl, C_2-C_4 hydroxyalkyl, C_2-C_{10} alkoxy-alkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, OH, SH, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4

alkoxy, zijn, of R_{27} en R_{28} C_2-C_3 alkanoyl of benzoyl zijn; of R_{27} en R_{28} samen C_2-C_8 alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door $-O-$, $-S-$ of $-NR_6$, of samen C_2-C_8 alkyleen zijn, dat gesubstitueerd kan zijn met $-OH$, C_1-C_4 alkoxy of $COOR_{30}$;

- 5 R_6 waterstof, niet gesubstitueerd of met $OH-$, $SH-$ of $HS-(CH_2)_q-COO$ gesubstitueerd alkyl of C_2-C_{12} alkyl, dat is onderbroken door $-O-$, $-NH-$ of $-S-$, is, of R_6 C_3-C_5 alkenyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, CH_2CH_2CN , niet gesubstitueerd of met $OH-$ of $SH-$ gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl- $CO-CH_2CH_2-$ of niet gesubstitueerd of met $OH-$ of $SH-$ gesubstitueerd C_2-C_8 alkanoyl is,
10 of R_6 benzoyl is;

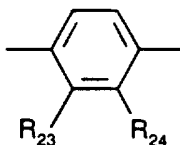
q 1 of 2 is;

R_{29} C_1-C_{18} alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of naftyl of fenyl of naftyl, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_8 alkoxy, is; en

- 15 R_{30} niet gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl of C_1-C_4 alkyl, dat is gesubstitueerd met OH of SH , is.

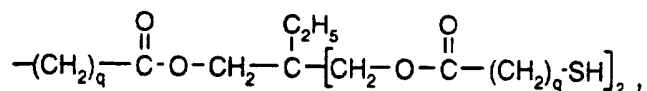
4. Verbinding volgens conclusie 3, waarbij Ar_2

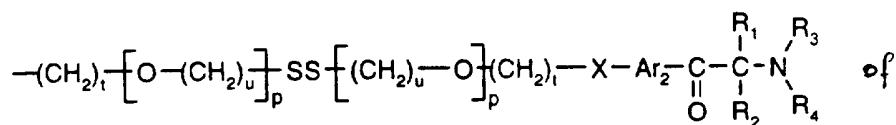
20



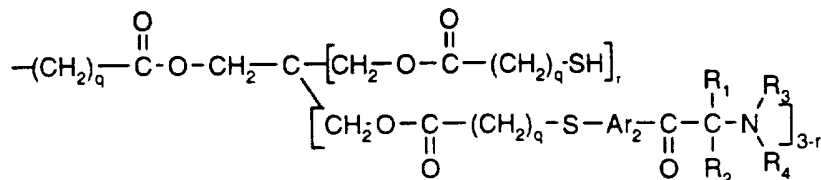
- 25 is, X S is en Y Ar is, dat is gesubstitueerd met SR_8 of OR_7 .

5. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij Y met SH gesubstitueerd C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_{20} alkyl, dat is onderbroken door $-S-$ of $-SS-$, is, of Y een met SH gesubstitueerde fenyl-, bifenyl- of benzoyl-
30 fenylgroep is, of een groep





5



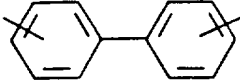
10

is.

6. Verbinding met de formule I of II volgens conclusie 1, waarbij
a 1 is;

Ar₁ een fenyl- of bifenyagroep is, welke fenyl- of bifenyagroep gesubstitueerd is met 1-5 van de groepen -OR₇, -SH, -SR₈, -NR₉R₁₀;

20

Ar₂  of  is, waarbij deze groepen niet ge-

substitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 var. de groepen -OR₇, -SH, -SR₈, -NR₉R₁₀;

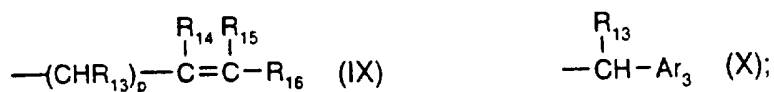
25 X -O-, -S- of -N(R₆)- is;

Y waterstof of C₁-C₁₂ alkyl is, dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met 1-5 groepen OH of SH, of Y C₂-C₂₀ alkyl is, dat onderbroken is door 1-9 groepen -O-, -S-, -X-C(=O)- of -C(=O)-X-, waarbij het onderbroken C₂-C₂₀ alkyl verder gesubstitueerd kan zijn met 1-5 groepen SH, of Y benzyl is, dat een of twee keer gesubstitueerd is met -CH₂SH en waarbij het benzyl verder gesubstitueerd kan zijn met 1-4 C₁-C₄ alkylgroepen;

30

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₈ alkyl of fenyl zijn, of R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar een groep met de formule IX of X zijn

35



R_3 en R_4 C_1-C_{12} alkyl zijn, of R_3 en R_4 samen C_3-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door $-O-$ en waarbij C_3-C_7 alkyleen gesubstitueerd kan zijn met SH;

R_7 C_1-C_{12} alkyl is;

- 5 R_8 C_1-C_{12} alkyl is, of R_8 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met SH, of R_8 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ of $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ is;

R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_2-C_4 alkyl, dat is gesubstitueerd met SH, zijn; en R_{13} , R_{14} , R_{15} en R_{16} waterstof zijn.

10

7. Samenstelling, omvattende

(a) ten minste een ethenisch onverzadigde fotopolymeriseerbare verbinding en

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

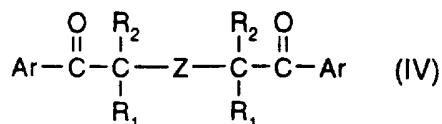
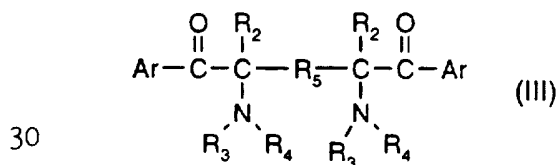
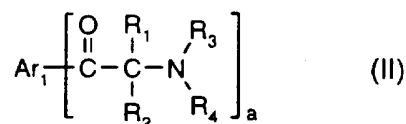
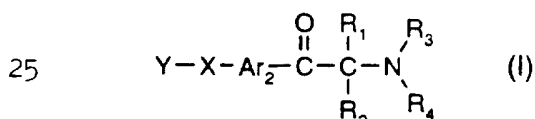
15 gedefinieerd in conclusie 1.

8. Samenstelling, omvattende

(a) een polymeer of oligomeer met ten minste twee ethenisch onverzadigde groepen en ten minste een carboxylfunctie in de molecuulstructuur en

20

(b) als foto-initiator ten minste een verbinding met de formule I, II, III of IV



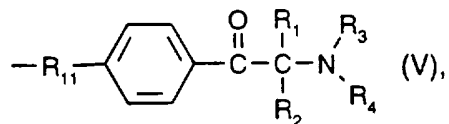
waarin

a het getal 1,2 of 4 is;

- 35 Ar een fenyl-, bifenyl- of benzoylfenylgroep is, die niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met 1-5 van de groepen halogeen, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, C_5-C_6 cycloalkyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, $-COOH$, $-COO(C_1-C_4$ alkyl), $-OR_7$, $-SH$, $-SR_8$, $-SOR_8$, $-SO_2R_8$, $-CN$, $-SO_2NH_2$.

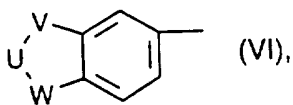
$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ alkyl})$, $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ alkyl})_2$, $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, $-\text{NHCOR}_9$, of met een groep met de formule V

5

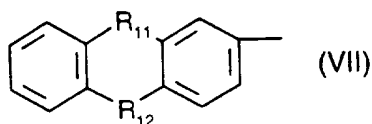


of Ar een groep is met de formule VI of VII

10



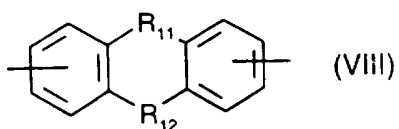
15



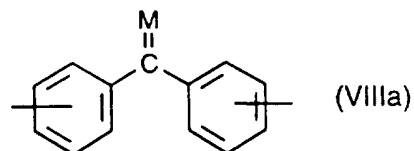
Ar_1 , als a 1 is, dezelfde betekenissen heeft als Ar;

als a 2 is, Ar_1 een tweewaardige aromatische groep is met de formule

20 VIII of VIIIa

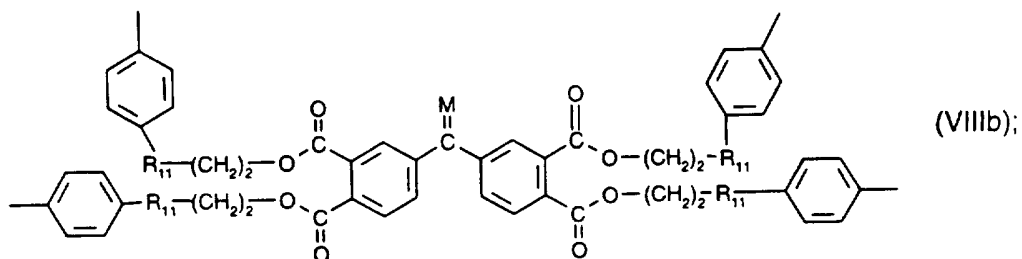


25



als a 4 is, Ar_1 een vierwaardige aromatische groep is met de formule VIIIb

30



35

Ar₂

is, waarbij

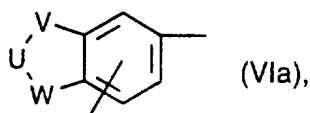
5



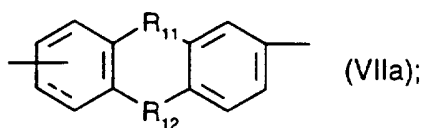
deze groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 van de groepen halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₁₂ alkenyl, C₅-C₆ cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, -COOH, -COO(C₁-C₄ alkyl), -OR₇, -SH, -SR₈, -SOR₈,
 10 -SO₂R₈, -CN, -SO₂NH₂, -SO₂NH(C₁-C₄ alkyl), -SO₂-N(C₁-C₄ alkyl)₂, -NR₉R₁₀, -NHCOR₉, of met een groep met de formule V zoals hierboven gedefi-
 nieerd,

of Ar₂ een groep is met de formule VIa of VIIa

15



20

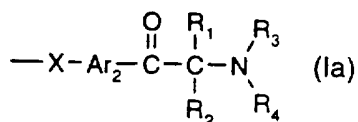


X een directe binding, -O-, -S- of -N(R₆)- is:

25

Y waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, dat niet is gesubstitueerd of is gesubstitueerd met 1-5 groepen OH, OR₆, COOR₆, SH, N(R₆)₂ of halogeen, of 1-5 keer is gesubstitueerd met een groep met de formule Ia

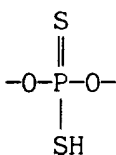
30



is,

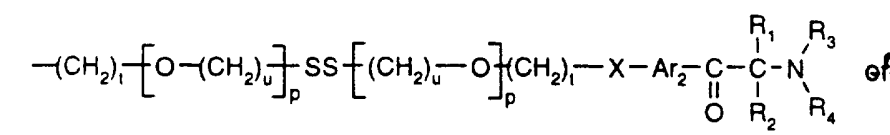
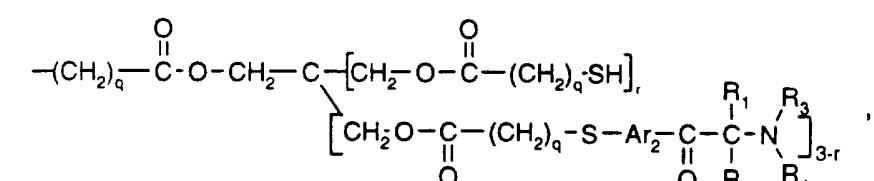
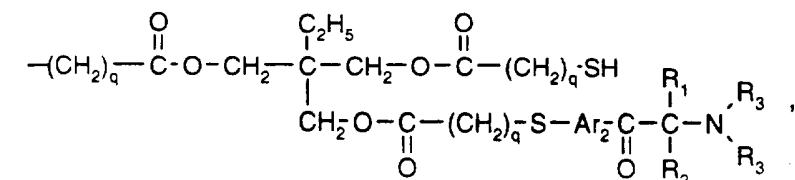
of Y C₂-C₂₀ alkyl is, dat is onderbroken door 1-9 groepen -O-, -N(R₆)-,
 35 -S-, -SS-, -X-C(=O)-, -X-C(=S)-, -C(=O)-X-, -X-C(=O)-X-, -C(=S)-X-,

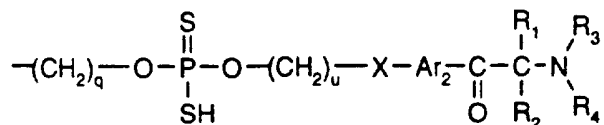
40





15





5

is;

q 1 of 2 is;

r 1, 2 of 3 is;

10

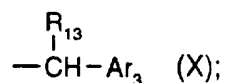
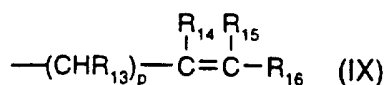
p 0 of 1 is;

t 1-6 is;

u 2 of 3 is;

R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar C₁-C₈ alkyl zijn, dat niet ge-
 substitueerd is of gesubstitueerd is met OH, C₁-C₄ alkoxy, SH, CN,
 15 -COO(C₁-C₈ alkyl), (C₁-C₄ alkyl)-COO- of -N(R₃)(R₄), of R₁ en R₂ onafhan-
 kelijk van elkaar C₃-C₆ alkenyl, fenyl, chloorfenyl, R₇-O-fenyl,
 R₈-S-fenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl zijn, waarbij C₃-C₆ alkenyl, fenyl,
 chloorfenyl, R₇-O-fenyl, R₈-S-fenyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl niet gesubsti-
 tueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH, of R₁ en R₂
 20 samen onvertakt of vertakt C₂-C₉ alkyleen, C₃-C₉ oxaalkyleen of C₃-C₉
 azaalkyleen zijn, waarbij C₂-C₉ alkyleen, C₃-C₉ oxaalkyleen of C₃-C₉
 azaalkyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5
 groepen SH, of R₁ en R₂ onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de
 formule IX of X

25



R₃ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl of C₂-C₄ alkyl, dat is gesubstitueerd
 30 met OH, SH, C₁-C₄ alkoxy, CN of -COO(C₁-C₄ alkyl), is, of R₃ C₃-C₅ al-
 kenyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl of fenyl-C₁-C₃ alkyl is;

R₄ C₁-C₁₂ alkyl of C₂-C₄ alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH,
 C₁-C₄ alkoxy, CN of -COO(C₁-C₄ alkyl), is, of R₄ C₃-C₅ alkenyl, C₅-C₁₂
 cycloalkyl, fenyl-C₁-C₃ alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat
 35 is gesubstitueerd met halogeen, C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₄ alkoxy of -COO(C₁-C₄
 alkyl), is;

of R₄ samen met R₂ C₁-C₇ alkyleen, fenyl-C₁-C₄ alkyleen, o-xylyleen, 2-
 butenyleen of C₂-C₃ oxaalkyleen of C₂-C₃ azaalkyleen is;

of R_3 en R_4 samen C_3-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan zijn door $-O-$, $-S-$, $-CO-$ of $-N(R_6)-$ en waarbij C_3-C_7 alkyleen kan zijn gesubstitueerd met OH , SH , C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$;

R_5 C_1-C_6 alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen is, waarbij C_1-C_6 alkyleen, xylyleen of cyclohexyleen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH , of R_5 een directe binding is;

R_6 waterstof, niet gesubstitueerd of met $OH-$, $SH-$ of $HS-(CH_2)_q-COO-$ gesubstitueerd C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_{12} alkyl, dat is onderbroken door $-O-$, $-NH-$ of $-S-$, is, of R_6 C_3-C_5 alkenyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, CH_2CH_2CN , niet gesubstitueerd of met $OH-$ of $SH-$ gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl- $CO-CH_2CH_2-$, niet gesubstitueerd of met $OH-$ of $SH-$ gesubstitueerd C_2-C_8 alkanoyl is, of R_6 benzoyl is;

Z een tweewaardige groep is met de formule $-N \text{ (cyclohexyl) } N-$, $-N(R_{17})-$

of $-N(R_{17})-R_{18}-N(R_{17})-$;

U onvertakt of vertakt C_1-C_7 alkyleen is;

V en W onafhankelijk van elkaar een directe binding, $-O-$, $-S-$ of $-N(R_6)-$ zijn, mits V en W niet beide tegelijkertijd een directe binding zijn;

M O, S of $N(R_6)$ is;

R_7 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of R_7 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl , Br , CN , SH , $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH , C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$,

$-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, $-C(=O)-N \text{ (piperidyl) } O$, $-CO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$ of,

$-C(=O)-C_6H_5$, of R_7 2,3-epoxypropyl, $-(CH_2CH_2O)_mH$, niet gesub-

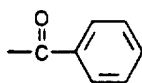
stitueerd fenyl of fenyl is, dat is gesubstitueerd met halogeen, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_7 fenyl- C_1-C_3 alkyl, tetrahydropyranyl, tetrahydrofuranyl, $-COOR_{19}$, $-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CONH(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_8 \text{ alkyl})_2$, $-Si(R_{20})(R_{21})_2$ of $-SO_2R_{22}$ is;

- 5 R_8 C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_{12} alkenyl, cyclohexyl of hydroxycyclohexyl is, of R_8 C_1-C_4 alkyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met Cl, Br, CN, SH, $-N(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, piperidino, morfolino, OH, C_1-C_4 alkoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, $-OOCR_{19}$, $-COOH$,

10

$-COO(C_1-C_8 \text{ alkyl})$, $-CON(C_1-C_4 \text{ alkyl})_2$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N$  , $-CO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$ of

15



- of R_8 2,3-epoxypropyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, fenyl- C_1-C_3 hydroxyalkyl, niet
20 gesubstitueerd fenyl of fenyl is, dat enkelvoudig of meervoudig gesubstitueerd is met halogeen, SH, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkoxy of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, of R_8 2-benzothiazyl, 2-benzimidazolyl, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-SH$ of $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ is;

- R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_2-C_4
25 alkyl, dat is gesubstitueerd met OH, SH, C_1-C_4 alkoxy, CN of $-COO(C_1-C_4 \text{ alkyl})$, zijn, of R_9 en R_{10} onafhankelijk van elkaar C_3-C_5 alkenyl, cyclohexyl, fenyl- C_1-C_3 alkyl, niet gesubstitueerd fenyl of fenyl, dat enkelvoudig of meervoudig is gesubstitueerd met C_1-C_{12} alkyl of halogeen, zijn, of R_9 en R_{10} samen C_2-C_7 alkyleen zijn, dat onderbroken kan
30 zijn door $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{18})-$;

R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar een directe binding, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$ of $-N(R_6)-$ zijn; met dien verstande, dat R_{11} en R_{12} niet tegelijkertijd een directe binding zijn;

- R_{13} waterstof, C_1-C_8 alkyl of fenyl is, waarbij C_1-C_8 alkyl of
35 fenyl niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met 1-5 groepen SH;

R_{14} , R_{15} en R_{16} onafhankelijk van elkaar waterstof of niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_4 alkyl zijn;

R_{17} waterstof, niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd C_1-C_8 alkyl of niet gesubstitueerd of met SH gesubstitueerd fenyl is;

R_{18} onvertakt of vertakt C_2-C_{16} alkyleen is, dat onderbroken kan zijn door 1-6 groepen $-O-$, $-S-$ of $-N(R_{17})-$ of gesubstitueerd kan zijn met 1-5 groepen SH;

R_{19} C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl of fenyl is;

R_{20} en R_{21} onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl of fenyl zijn;

R_{22} C_1-C_{18} alkyl, fenyl of fenyl, dat is gesubstitueerd met C_1-C_{14} alkyl, is;

Ar_3 fenyl, naftyl, furyl, thienyl of pyridiyl is, waarbij de groepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met halogeen, SH, OH, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_4 alkyl, dat gesubstitueerd is met OH, halogeen, SH, $-N(R_{17})_2$, C_1-C_{12} alkoxy, $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ of $-OCO(C_1-C_4$ alkyl), of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd met C_1-C_{12} alkoxy of C_1-C_4 alkoxy, dat is gesubstitueerd met $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl) of $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, of waarbij de groepen zijn gesubstitueerd met $-(OCH_2CH_2)_nOH$, $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, C_1-C_8 alkylthio, fenoxo, $-COO(C_1-C_{18}$ alkyl), $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$, fenyl of benzoyl;

n 1-20 is;

m 2-20 is;

met dien verstande, dat ten minste een van de groepen Ar , Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 of Y gesubstitueerd is met 1-5 SH-groepen, of met dien verstande, dat Y ten minste een $-SS-$ groep bevat;

of een zuur-additiezout van een verbinding met de formule I, II, III of IV.

9. Samenstelling volgens conclusie 7 of 8, die naast de componenten (a) en (b) ten minste een co-initiator (c), in het bijzonder een thioxanthon- of ketocumarine-verbinding, omvat.

30

10. Samenstelling volgens een der conclusies 7-9, die naast de componenten (a) en (b) en eventueel (c) ten minste een verdere foto-initiator (d) en/of andere toevoegsels omvat.

35

11. Samenstelling volgens conclusie 10, die als foto-initiator (d) een titanocoon, een ferroceon, een benzofenon, een benzoïnealkyl-ether, een benzylketal, een 4-aroxy-1,3-dioxolaan, een dialkoxycetofenon, een α -hydroxy- of een verdere α -aminoacetofenon, een α -hydroxy-

cycloalkylfenylketon, een xanthon, een thioxanthon, een antrachinon of een mono- of bisacylfosfienoxide of mengsels daarvan omvat.

12. Samenstelling volgens conclusie 7 of 8, die naast de componenten (a) en (b) ten minste een kleurstof-boraatverbinding en/of een boraatzout en eventueel een oniumverbinding omvat.

13. Samenstelling volgens een der conclusies 7-12, die 0,05 tot 15 gew.%, in het bijzonder 0,2 tot 5 gew.%, van de component (b), of als een component (d) aanwezig is van de componenten (b) en (d) samen, gebaseerd op de samenstelling, bevat.

14. Drukinkt die een samenstelling volgens conclusie 7 of 8 en een pigment of een kleurstof omvat.

15. Drukinkt volgens conclusie 14, die bovendien een sensibiliseermiddel, bij voorkeur een thioxanthon of een derivaat daarvan, omvat.

16. Toepassing van een verbinding met de formule I, II, III of IV, zoals gedefinieerd in conclusie 1, als een foto-initiator voor de fotopolymerisatie van ethenisch onverzadigde verbindingen.

17. Werkwijze voor de fotopolymerisatie van niet vluchtige monomere, oligomere of polymere verbindingen die ten minste een ethenisch onverzadigde dubbele binding bevatten, welke werkwijze het toevoegen van ten minste een verbinding met de formule I, II, III of IV volgens conclusie 1 aan de verbindingen en het bestralen van de verkregen samenstelling met licht met een golflengte, die varieert van 200 nm tot 600 nm, omvat.

18. Toepassing van een samenstelling volgens een der conclusies 7-13 voor het produceren van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde verf en vernissen, voor het produceren van heldere en gepigmenteerde waterige dispersies, poederlakken, drukinkt, drukplaten, hechtmiddelen, dentale vullingssamenstellingen, golfgeleiders, optische schakelaars, kleurendrukproefsystemen, bekledingen voor glasvezelkabels, zeefdrukstencils, deklak-materialen, composietsamenstellingen, voor

fotografische reproducties, voor het produceren van maskers voor zeefdrukken, voor fotodeklakken voor gedrukte elektronische schakelingen, voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolithografie of harden van de massa, en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische registraties.

19. Werkwijze volgens conclusie 17 voor het produceren van gepigmenteerde en niet gepigmenteerde verf en vernissen, voor het produceren van heldere en gepigmenteerde waterige dispersies, poederlakken, drukinkt, drukplaten, hechtmiddelen, dentale vullingssamenstellingen, golfgeleiders, optische schakelaars, kleurendrukproefsystemen, bekledingen voor glasvezelkabels, zeefdrukstencils, deklak-materialen, composietsamenstellingen, voor fotografische reproducties, voor het produceren van maskers voor zeefdrukken, voor fotodeklakken voor gedrukte elektronische schakelingen, voor het inkapselen van elektrische en elektronische componenten, voor het produceren van magnetische registratiematerialen, voor het produceren van driedimensionale voorwerpen door middel van stereolithografie of harden van de massa, en als beeldregistratiemateriaal, in het bijzonder voor holografische registraties.

20. Bekleed substraat, dat op ten minste een oppervlak is bekleed met een samenstelling volgens een der conclusies 7-13.

21. Werkwijze voor de fotografische productie van reliëfbeelden, die het onderwerpen van een bekleed substraat volgens conclusie 20 aan beeldgewijze belichting en vervolgens het verwijderen van de niet belichte gebieden met een oplosmiddel of het belichten van een bekleed substraat volgens conclusie 20 door middel van een beweegbare laserstraal (zonder een masker) en vervolgens het verwijderen van de niet belichte gebieden met een oplosmiddel omvat.

Octrooiaanvraag Nr: **1007707**

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur

Categorie *	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
D,A	US-A 5.541.038 (O. Katsuyuki, Ciba Geigy) 30-07-1996		C07D 295/108
	* gehele document *		C07C 225/16
	- alpha-alkoxyacetofenon	1-6, 16	C07C 323/12
	- samenstelling met fotopolymeriseerbare component	7,8	C07C 323/32
D,X	- samenstelling met co-initiator	9-13	C07D 211/20
	- toepassing van de samenstelling voor printplaten	14-21	C08F 2/50
	-----		G08J 3/28
	US-A 5.077.402 (V. Desorby e.a., Ciba Geigy) 31-12-1991		G03C 1/73
D,X	* gehele document *		G03F 7/031
	- alpha-aminoacetofenon volgens verbinding II	1,2,6	onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 6
	- samenstelling met fotopolymeriseerbare component	7,8	
	- samenstelling met co-initiator, en andere toevoegsels	9-13	
	- toepassing van samenstelling als drukinkt of lak	14- 21	
D,X	-----		C07D 295/108
	US-A 4.992.547 (G. Berner, e.a., Ciba Geigy) 21-02-1991		C07C 225/16
	* gehele document *		C07C 323/12
	- alpha-aminoacetofenon volgens verbinding II	1,2,6	C07C 323/32
D,X	- samenstelling met fotopolymeriseerbare component	7,8	C07D 211/20
	- samenstelling met co-initiator	9-11,13	C08F 2/50
	- toepassing van samenstelling als email of lak	14- 21	G08J 3/28
	-----		G03C 1/73
D,X	US-A 4.582.862 (G. Berner, e.a., Ciba Geigy) 15-04-1986		G03F 7/031
	* gehele document *		Geraadpleegde computerbestanden
	- alpha-aminoacetofenon volgens verbinding II	1,2,6	
	- samenstelling met fotopolymeriseerbare component	7,8	
D,X	- samenstelling met co-initiator	9-11,13	
	- toepassing van samenstelling als lak of inkt	14 - 21	
	-----		Epodoc
	US-A 5.698.285 (K. Kazuhiro, Three Bond) 16-12-1997		WPI
			PAJ

T	* conclusies 1 en 12 * - alpha-aminoacetofenon volgens verbinding II - samenstelling met fotopolymereerbare component - samenstelling met co-initiator - toepassing van samenstelling als lijm ----- US-A 5.645.974 (O. Katsuyuki, Tokyo Ohka Kogyo en Ciba Geigy) 8-07-1997 * gehele document *	1,2,6 7,8 9-11,13 14 - 21	
	T - alpha-alkoxyacetofenon - samenstelling met fotopolymereerbare component - samenstelling met co-initiator - toepassing van de samenstelling voor printplaten -----	1,2,6 7,8 9-11,13 14-21	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:			* Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad
Omvang van het onderzoek: volledig			
Onderzochte conclusies: Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:			
Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 14 augustus 1998		Vooronderzoeker: ir. A. E. Heezius	

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand 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: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE
TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1007707**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 18 augustus 1998

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi-	datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publikatie
US-A 5.541.038	30-07-96	US-A 5.645.974	08-07-97
		DE-D 69.128.274	08-01-98
		DE-T 69.128.274	23-04-98
		EP-AB 0.485.334	13-05-92
		ES-T 2.110.987	01-03-98
		JP-A 5.249.672	28-09-93
US-A 5.077.402	31-12-91	AU-B 619.176	23-01-92
		AU-A 1.376.388	29-09-88
		CA-A 1.310.639	24-11-92
		DE-A 3.880.868	17-06-93
		EP-AB 0.284.561	28-09-88
		ES-T 2.054.861	16-08-94
		HK-A 156.795	13-10-95
		JP-A 10.029.977	03-02-98
		JP-A 10.029.965	01-11-88
US-A 4.992.547	12-02-91	KR-B 9.607.824	12-06-96
		CA-A 1.226.287	01-09-87
		DE-A 3.471.486	30-06-88

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de "Official Journal" van het Europees Octrooibureau nr. 12/89 blz. 448 en

In het rapport genoemd octrooi-	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
		EP-AB 0.138.754	24-04-85
		JP-AB 7.070.220	14-03-95
		JP-A 60.084.248	13-05-85
		JP-B 6.070.090	07-09-84
		JP-C 1.948.707	10-07-95
		US-A 5.145.885	08-09-92
US-A 4.582.862	15-04-86	CA-A 1.198.426	24-12-85
		EP-AB 0.088.050	07-09-83
		JP-A 58.157.805	20-09-83
		JP-B 4.029.681	19-05-92
		JP-C 1.752.661	08-04-93
US-A 5.698.285	16-12-97	JP-A 9.169.957	30-06-97
US-A 5.645.974	08-07-97	DE-D 69.128.274	08-01-98
		DE-T 69.128.274	23-04-98
		EP-AB 0.485.334	13-05-92
		ES-T 2.110.987	01-03-98
		JP-A 5.249.672	28-09-93
		US-A 5.541.038	30-07-96