

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu.

298 405

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-2317**
 (22) Přihlášeno: **24.06.1999**
 (30) Právo přednosti: **26.06.1998 EP 1998/98810595**
 (40) Zveřejněno: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)
 (47) Uděleno: **13.08.2007**
 (24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **19.09.2007**
(Věstník č. 38/2007)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.
C07C 251/64 (2006.01)
C07C 323/47 (2006.01)
C07D 295/12 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)
C09J 123/00 (2006.01)
G03C 9/08 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty.

US 5 019 482 B; JP 5 323 608 A; GB 2 028 797 A; JP 62 286 961 A; US 3 558 309 B.

(73) Majitel patentu:

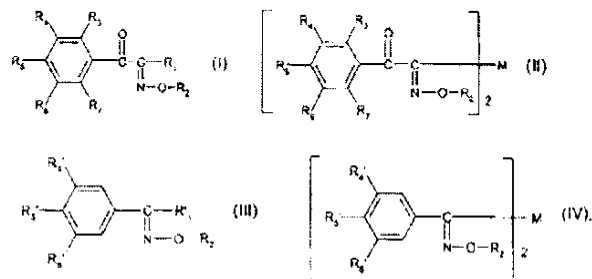
CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH

(72) Původce:

Matsumoto Akira, Kyoto City, JP
 Oka Hidetaka, Hyogo, JP
 Ohwa Masaki dr., Kobe City, JP
 Kura Hisatoshi, Hyogo, JP
 Birbaum Jean-Luc dr., Binningen, CH
 Dietliker Kurt dr., Allschwil, CH

(74) Zástupce:

Ing. Jan Kubát, Přístavní 24, Praha 7, 17000



O-acyloximové fotoiniciátory, prostředky, které je obsahují, a jejich použití

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká nových O-acyloximových sloučenin a jejich použití jako fotoiniciátorů ve fotopolymerovatelných prostředcích.

Dosavadní stav techniky

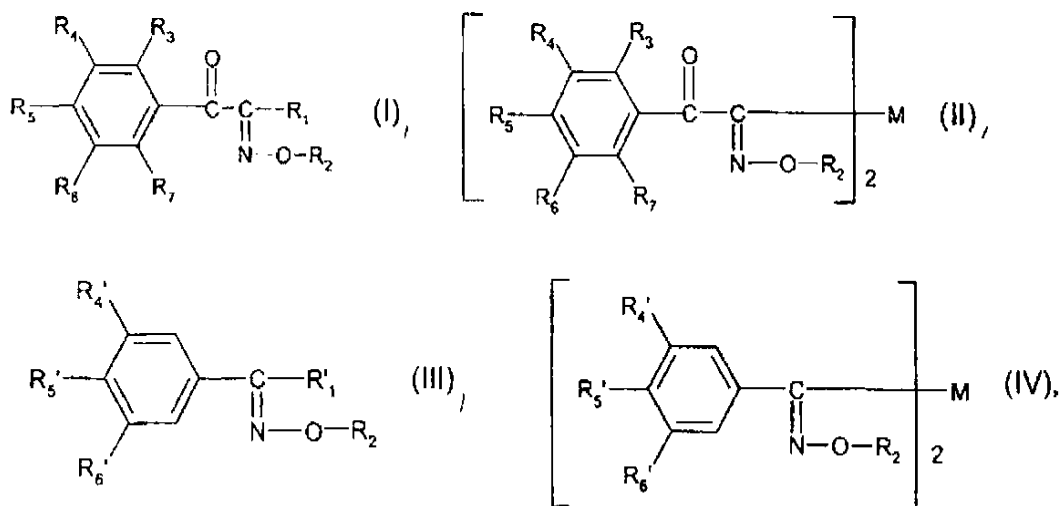
Z patentu US 3 558 309 je známo, že určité oximesterové deriváty jsou fotoiniciátory. V US 4 255 513 jsou popsány oximesterové sloučeniny. V US 4 590 145 jsou popsány některé oximesterové sloučeniny substituované p-dimethyl a p-diethylaminoskupinou. US 4 202 697 obsahuje oximestery substituované akrylaminoskupinou. V Chemical Abstract č. 96:52526c, J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964), J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41 (5) 573-8, (1994), JP 62-273259-A (= Chemical Abstract 109:83463w), JP 62-286961-A (= Derwent č. 88-025703/04), JP 62201859-A (= Derwent č. 87-288481/41), JP 62-184056-A (= Derwent č. 87-266739/38), JP 5-323608-A (= Derwent č. 94-013546/02), US 5019482 a J. of Photochemistry a Photobiology A 107, 261-269 (1997) jsou popsány některé p-alkoxyfenyloximesterové sloučeniny. GB 2028797 popisuje oxim-karbamáty a -karbamáty pro použití při agrotechnických aplikacích.

Ve fotopolymerační technologii stále existuje potřeba vysoce reaktivních, snadno připravitelných a snadno ovladatelných fotoiniciátorů. Dále musí takové nové fotoiniciátory splňovat náročné požadavky průmyslu na jejich vlastnosti, jako je například tepelná stabilita a stabilita při skladování, které sloučeniny z dosavadního stavu techniky nesplňují v dostatečné míře.

Podstata vynálezu

30

Bylo překvapivě zjištěno, že sloučeniny vzorců I, II, III a IV



kde

R_1 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, atomy halogenu, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo alkylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1 je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová

skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku; nebo benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo
 5 více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1 je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, atomem halogenu, fenylovou skupinou, skupinou OR_8 nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je skupina $\cdot CONR_{10}R_{11}$, kyanoskupina, nitroskupina, halogen-alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, $S(O)_m$ alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů
 10 uhlíku; nesubstituovaná nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku substituovaná $S(O)_m$ -arylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku; SO_2O -alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, SO_2O -arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku nebo difenylfosfinoylová skupina;

m je 1 nebo 2;

R_1' je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1' je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, fenylovými skupinami, skupinami OR_8 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1' je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, skupina $\cdot CONR_{10}R_{11}$, kyanoskupina; nebo fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR_9 , kde popřípadě vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh
 20 přes skupinu R_9 vytvořením spojky k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' , R_5' a R_6' ; nebo, pokud nejméně jedna skupina R_4' , R_5' nebo R_6' je skupina $\cdot SR_9$, R_1' dále je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, hydroxylovými skupinami, skupinami OR_2 , fenylovými skupinami, halogenovanými fenylovými skupinami nebo fenylovými skupinami substituovanými skupinou SR_9 , a kde alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku je popřípadě přerušena atomem kyslíku nebo skupinou $\cdot NH(CO)\cdot$;

R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu nebo kyanoskupinou; nebo R_2 je alkenoylová skupina obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, pod podmínkou, že dvojná vazba není konjugovaná s karbonylovou skupinou; nebo R_2 je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, kyanoskupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_2 je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku; nebo fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo atomem halogenu;

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až
 45 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou fenoxycarbonylová skupina nebo skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8 , SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním
 50 z atomů uhlíku na fenylovém kruhu;

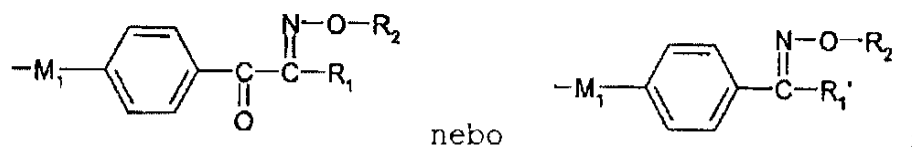
pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_3 , R_4 , R_5 , R_6 nebo R_7 je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

R_4' , R_5' a R_6' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná skupinou OR_8 , skupinou SR_9 nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_4' , R_5' a R_6' jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_4' , R_5' a R_6' jsou fenoxycarbonylová skupina; nebo jsou skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 , skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8 , SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku fenylového kruhu;

pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_4' , R_5' a R_6' je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

a pod podmínkou, že, pokud R_5' je methoxyskupina a R_4' a R_6' jsou oba současně atom vodíku a R_1' je kyanoskupina, R_2' není benzoylová skupina nebo 4-(alkyl)benzoylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 10 atomů uhlíku;

R_8 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku; nebo alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxyskupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)$ -alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)$ -fenylovou skupinou, skupinou $(CO)OH$ nebo skupinou $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je přerušena jedním nebo více atomy kyslíku; nebo R_8 je skupina $-(CH_2CH_2O)_nH$, alkanoylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je fenylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku, skupina $Si(\text{alkyl})_r(\text{fenyl})_3$, obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku nebo skupina

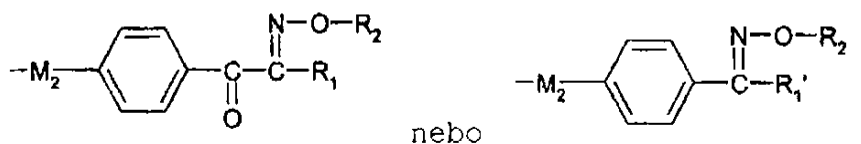


nebo

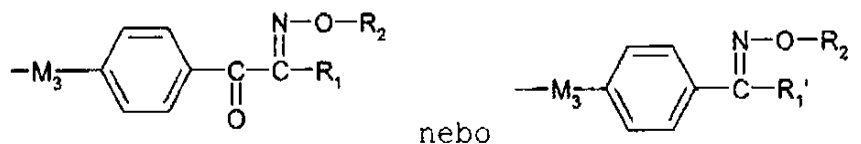
n je 1 až 20;

r je 1, 2 nebo 3;

R_9 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxyskupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)$ -alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)$ -fenylovou skupinou, skupinou $-(CO)OH$ nebo skupinou $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je alkylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je přerušena jednou nebo více skupinami $-O-$ nebo $-S-$; nebo R_9 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je fenylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku nebo skupina



- 5 R_{10} a R_{11} jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 12 atomů uhlíku, fenylylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_{10} a R_{11} jsou alkanoylová skupina obsahující 2 až 3 atomy uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina; nebo R_{10} a R_{11} jsou společně alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku popřípadě přerušená skupinou $-O-$ nebo skupinou $-NR_8-$ a/nebo popřípadě substituovaná hydroxylovou skupinou, alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoyloxyskupinou obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo benzoyloxyskupinou; nebo, pokud R_{10} je atom vodíku, R_{11} může být skupina vzorce



- 15 M je alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylenová skupina, fenylenová skupina, skupina $-(CO)O(\text{alkylen})-O(CO)-$ obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku, skupina $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ nebo skupina $-(CO)(\text{alkylen})-(CO)-$ obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku;

- 20 M_1 je přímá vazba; nebo alkylenoxyskupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušená jednou až pěti skupinami $-O-$, $-S-$ a/nebo $-NR_{10}-$;

- M_2 je přímá vazba; nebo skupina alkylen- $S-$ obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušená jednou až pěti skupinami $-O-$, $-S-$ a/nebo $-NR_{10}-$;

- 25 M_3 je přímá vazba, piperazinoskupina; nebo alkylen- $NH-$ obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jednou až pěti skupinami $-O-$, $-S-$ a/nebo $-NR_{10}-$;

pod podmínkou, že

- 30 (i) pokud R_5 je methakryloylaminoskupina a R_1 je methylová skupina, potom R_2 není benzoylová skupina;

(ii) pokud, ve vzorci III, R_1' je methylová skupina, R_5' je fenylylthioskupina, a R_1' a R_6' jsou obě atom vodíku, potom R_2 není 4-chlorbenzoylová skupina;

vykazují neočekávaně dobré vlastnosti při fotopolymeračních reakcích.

- 35 Sloučeniny obecného vzorce I, II, III a IV se vyznačují tím, že obsahují nejméně jeden alkylylthio-substituent, arylthiosubstituent, alkylamino-substituent nebo arylamino-substituent přímo připojený k fenylové skupině nebo benzoylové skupině spojené s atomem uhlíku oximino funkční skupiny.

- 40 Substituované fenylové zbytky jsou substituované jednou až čtyřikrát, například jednou, dvakrát nebo třikrát, s výhodou dvakrát. Substituenty na fenylovém kruhu jsou s výhodou v polohách 4 nebo v konfiguraci 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- nebo 2,4,6- na fenylovém kruhu, zejména v poloze 4- nebo 3,4-.

Alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku je lineární nebo rozvětvená a je to například alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku nebo alkylová skupina obsahující 4 až 8 atomů uhlíku. Například je to methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, izopropylová skupina, n-butylová skupina, sek-butylová skupina, izobutylová skupina, terc.butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, heptylová skupina, 2,4,4-trimethylpentylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, oktylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina, pentadecylová skupina, hexadecylová skupina, oktadecylová skupina a ikosylová skupina.

Alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku a alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku mají stejný význam, jako bylo definováno pro alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku až do odpovídajícího počtu atomů uhlíku.

Alkylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku, která je přerušena jednou nebo více skupinami -O- je například přerušená 1 až 9, 1 až 5, 1 až 3 nebo jednou nebo dvakrát skupinou -O-. Dva atomy kyslíku jsou odděleny nejméně dvěma methylenovými skupinami, zejména ethylenovou skupinou. Alkylové skupiny jsou lineární nebo rozvětvené. Jsou to například následující strukturální jednotky $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_3$, kde $y = 1$ až 9, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je přerušena 1 nebo 2 skupinami -O- je například skupina $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ nebo skupina $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku znamená alkylovou skupinu obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, která substituovaná jedním nebo dvěma atomy kyslíku. Alkylový zbytek je lineární nebo rozvětvený. Příklady jsou 2-hydroxyetylová skupina, 1-hydroxyetylová skupina, 1-hydroxypropylová skupina, 2-hydroxypropylová skupina, 3-hydroxypropylová skupina, 1-hydroxybutylová skupina, 4-hydroxybutylová skupina, 2-hydroxybutylová skupina, 3-hydroxybutylová skupina, 2,3-dihydroxypropylová skupina nebo 2,4-dihydroxybutylová skupina.

Cykloalkylová skupina obsahující 5 až 12 atomů uhlíku je například cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina, cyklooktylová skupina, cyklododecylová skupina, zejména cyklopentylová skupina a cyklohexylová skupina, s výhodou cyklohexylová skupina.

Alkoxykupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku je lineární nebo rozvětvená, například methoxykupina, ethoxykupina, propoxykupina, izopropoxykupina, n-butyloxykupina, sek-butyloxykupina, izobutyloxykupina, terc.butyloxykupina.

Alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku je alkylová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, která je přerušena jedním atomem kyslíku. Alkylová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku má stejný význam, jako je uvedeno výše pro alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku až po odpovídajícího počtu atomů uhlíku. Příklady jsou methoxymethylová skupina, methoxyetylová skupina, methoxypropylová skupina, ethoxymethylová skupina, ethoxyetylová skupina, ethoxypropylová skupina, propoxymethylová skupina, propoxyetylová skupina, propoxypropylová skupina.

Alkanoylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku je lineární nebo rozvětvená a je to například alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 14 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku nebo alkanoylová skupina obsahující 2 až 4 atomů uhlíku nebo alkanoylová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku nebo alkanoylová skupina obsahující 4 až 8 atomů uhlíku. Příklady jsou acetylová

skupina, propionylová skupina, butanoylová skupina, izobutanoylová skupina, pentanoylová skupina, hexanoylová skupina, heptanoylová skupina, oktanoylová skupina, nonanoylová skupina, dekanoylová skupina, dodekanoylová skupina, tetradekanoylová skupina, pentadekanoylová skupina, hexadekanoylová skupina, oktadekanoylová skupina, ikosanoylová skupina, s výhodou acetylová skupina. Alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku a alkanoylová skupina obsahující 2 až 4 atomů uhlíku má stejný význam jako je uvedeno výše pro alkanoylovou skupinu obsahující 2 až 20 atomů uhlíku až do odpovídajícího počtu atomů uhlíku.

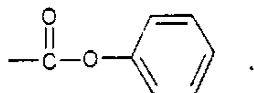
Alkanoyloxyskupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku je lineární nebo rozvětvená skupina a je to například acetyloxyskupina, propionyloxyskupina, butanoyloxyskupina, izobutanoyloxyskupina, s výhodou acetyloxyskupina.

Alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku je lineární nebo rozvětvená skupina, například methoxykarbonylová skupina, ethoxykarbonylová skupina, propoxykarbonylová skupina, n-butyloxykarbonylová skupina, izobutyloxykarbonylová skupina, 1,1-dimethylpropoxykarbonylová skupina, pentyloxykarbonylová skupina, hexyloxykarbonylová skupina, heptyloxykarbonylová skupina, oktyloxykarbonylová skupina, nonyloxykarbonylová skupina, decyloxykarbonylová skupina nebo dodecyloxykarbonylová skupina, zejména methoxykarbonylová skupina, ethoxykarbonylová skupina, propoxykarbonylová skupina, n-butyloxykarbonylová skupina nebo izobutyloxykarbonylová skupina, s výhodou methoxykarbonylová skupina.

Alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku a alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku má stejný význam jako je uvedeno výše pro alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 12 atomů uhlíku až do odpovídajícího počtu atomů uhlíku.

Alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je přerušena jedním nebo více atomy kyslíku je lineární nebo rozvětvená. Dva atomy kyslíku jsou odděleny nejméně dvěma methylenovými skupinami, zejména ethylenovou skupinou.

Fenoxykarbonylová skupina je



Substituované fenoxykarbonylové skupiny jsou substituované jednou až čtyřikrát, například jednou, dvakrát nebo třikrát, zejména dvakrát nebo třikrát. Substituenty na fenylovém kruhu jsou s výhodou v polohách 4 nebo v polohách 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- nebo 2,4,6- na fenylovém kruhu, zejména v polohách 4- nebo 3,4-.

Fenylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku je například benzylová skupina, fenylethylová skupina, α -methylbenzylová skupina nebo α,α -dimethylbenzylová skupina, zejména benzylová skupina.

Alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku může být mono- nebo polyneenasycená, například je to allylová skupina, methallylová skupina, 1,1-dimethylallylová skupina, 1-butenylová skupina, 3-butenylová skupina, 2-butenylová skupina, 1,3-pentadienylová skupina, 5-hexenylová skupina, 7-oktenylová skupina nebo dodecenylová skupina, zejména allylová skupina.

Alkenoxyskupiny obsahující 3 až 6 atomů uhlíku mohou být mono až polyneenasycené a jsou například allyloxyskupina, methallyloxyskupina, butenyloxyskupina, pentenyloxyskupina, 1,3-pentadienyloxyskupina, 5-hexenyloxyskupina.

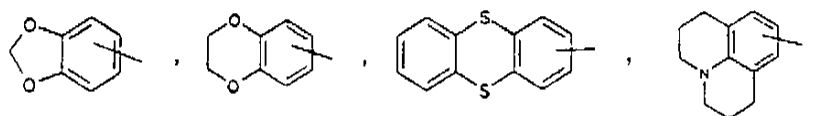
Alkenoylové skupiny obsahující 3 až 6 atomů uhlíku mohou být mono nebo polynenasycené a jsou to například propenoylové skupina, 2-methylpropenoylová skupina, butenoylová skupina, pentenoylová skupina, 1,3-pentadienyllová skupina, 5-hexenoylová skupina.

- 5 Methylsulfanylová skupina je skupina $-\text{SCH}_3$.

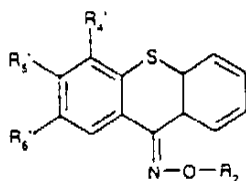
Atom halogenu je atom fluoru, atom chloru, atom bromu a atom jodu, zejména atom fluoru, atom chloru a atom bromu, s výhodou atom fluoru a atom chloru.

- 10 Arylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku je například fenylová skupina, 1-naftylová skupina, 2-naftylová skupina, s výhodou fenylová skupina.

- 15 Pokud substituenty OR_8 , SR_9 a $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ na fenylovém kruhu tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu, získají se struktury zahrnující dva nebo čtyři kruhy (včetně fenylového kruhu). Příklady jsou



- 20 Pokud R'_1 je fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR_9 , kde popřípadě vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh přes skupinu R_9 vytvořením vazby k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R'_1 , R'_5 a R'_6 , může například vzniknout následující struktura



Sloučeniny obecného vzorce III, kde R_9 je fenylová skupina a R_7 je benzoylová skupina popřípadě substituovaná atomem halogenu jsou vyloučeny z výše uvedené definice.

- 25 Výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I a III, kde

- 30 R_1 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovou skupinou, skupinou OR_8 , skupinou SR_9 nebo skupinou $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$; nebo R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku popřípadě přerušena jednou nebo více skupinami $-\text{O}-$ a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1 je halogenalkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;

- 35 R'_1 je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, atomem halogenu, fenylovou skupinou, skupinou OR_8 , skupinou $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$; nebo R'_1 je skupina $-\text{CONR}_{10}\text{R}_{11}$; nebo, pokud nejméně jedna skupina R'_1 , R'_5 nebo R'_6 je skupina $-\text{SR}_9$, R'_1 dále je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, hydroxylovou skupinou, skupinou OR_2 , fenylovou skupinou, halogenovanou fenylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou skupinou SR_9 , a kde alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku je popřípadě přerušena skupinou $-\text{O}-$ nebo skupinou $-\text{NH}-(\text{CO})$;

- 40 R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu; nebo R_2 je alkenoylová skupina obsahující 4 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že dvojná vazba není konjugovaná s karbonylovou skupinou; nebo R_2 je

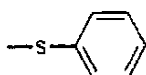
benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku nebo atomy halogenu;

R_3 a R_7 jsou atom vodíku;

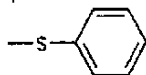
- 5 R_4 , R_6 , R_4' a R_6' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, skupina OR_8 nebo skupina SR_9 , kde substituenty OR_8 a SR_9 popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 a/nebo R_9 s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu; a

R_5 a R_5' jsou skupina OR_8 nebo skupina SR_9 .

- 10 Zejména sloučeniny obecného vzorce I nebo III, kde R_3 , R_4 a R_7 nebo R_4' a R_6' jsou atom vodíku a R_5 nebo R_5' je skupina SR_9 . Zvláště výhodné jsou takové sloučeniny, kde R_9 je fenylová skupina, tj. sloučeniny, kde R_5 nebo R_5' je



- 15 Sloučeniny vzorce III, kde R_1' je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu nebo fenylovou skupinou jsou výhodné, zejména takové sloučeniny, kde R_5' je skupina SR_9 , zejména skupina



Dále jsou významné sloučeniny vzorce I, II, III nebo IV, kde

- 20 R_1 je fenylová skupina, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku;

- R_1' je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR_9 , kde vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh přes skupinu R_9 vytvořením vazby k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' , R_5' a R_6' ; nebo, pokud nejméně jedna skupina R_4' , R_5' nebo R_6' je skupina $-SR_9$, R_1' je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná fenylovou skupinou nebo jedním nebo více atomy fluoru;
- 25

- R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomy halogenu;
- 30

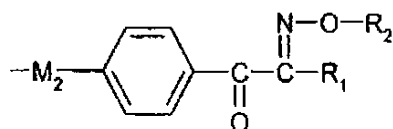
R_3 , R_6 a R_7 jsou atom vodíku;

R_4 a R_5 jsou nezávisle na sobě atom vodíku nebo skupinu SR_9 nebo skupinu $NR_{10}R_{11}$;

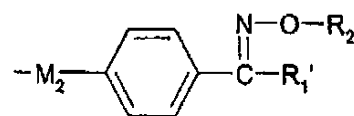
R_4' a R_5' jsou nezávisle na sobě atom vodíku nebo skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

- 35 R_6' je atom vodíku;

R_8 a R_9 jsou alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, fenylová skupina nebo a skupina



nebo



;

R_{10} a R_{11} jsou methylová skupina nebo ethylová skupina nebo R_{10} a R_{11} společně jsou alkylenová skupina, která je přerušena skupinou $-O-$;

- 40 M je alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku; a

M_2 je přímá vazba.

Dále jsou důležité sloučeniny obecného vzorce III, kde R_4' a R_6' jsou atom vodíku a R_5' je skupina SR_9 .

5

R_1 je s výhodou fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, atomy halogenu, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$, nebo R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více

10

alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$.

Zejména výhodné jsou sloučeniny, kde nejméně jedna ze skupin R_3 až R_7 je skupina SR_9 , nebo

15

zejména ty sloučeniny, kde nejméně jedna ze skupin R_3 až R_7 je skupina $NR_{10}R_{11}$ nebo skupina SR_9 , zejména skupina SR_9 .

R_5 je s výhodou skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$, zejména skupina SR_9 . Výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce I a III.

Výhodné jsou další sloučeniny, kde R_3 a R_7 jsou atom vodíku.

20

R_1 je s výhodou alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku.

R_2 je s výhodou benzoylová skupina, methylbenzoylová skupina, dimethylbenzoylová skupina nebo acetylová skupina.

R_6' je s výhodou atom vodíku.

25

R_1' je s výhodou alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo 4-(alkylthio)fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku.

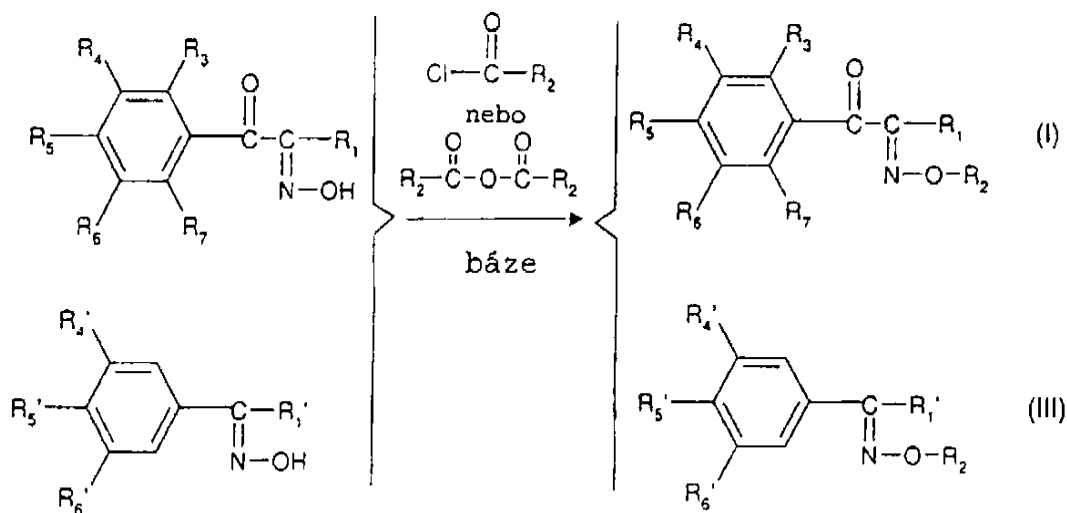
R_5' je s výhodou alkylthioskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylthioskupina.

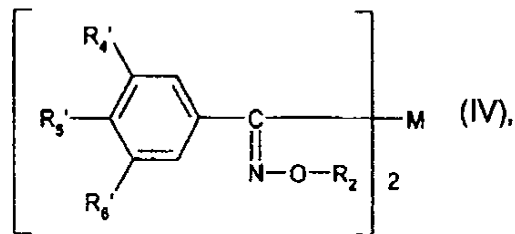
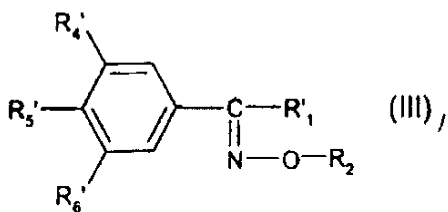
30

Výhodnými sloučeninami podle předkládaného vynálezu jsou 1-(4-fenylsulfanylfenyl)butan-1,2-dion 2-oxim-O-benzoát, 1-(4-fenylsulfanylfenyl)oktan-1,2-dion 2-oxim-O-benzoát, 1-(4-fenylsulfanylfenyl)oktan-1-on oxim O-acetát, 1-(4-fenylsulfanylfenyl)butan-1-on oxim O-acetát, zejména 1-(4-fenylsulfanylfenyl)oktan-1,2-dion 2-oxim-O-benzoát.

35

Oximestery vzorce I, II, III a IV se připraví podle způsobů známých z literatury, například reakcí odpovídajících oximů ($R_2 = H$) s acylchloridem nebo anhydridem v inertním rozpouštědle, jako je například tetrahydrofuran nebo dimethylformamid v přítomnosti báze, například terciárního aminu, jako je triethylamin, nebo v bazickém rozpouštědle, jako je pyridin.





kde

R_1 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, atomy halogenu, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku; nebo alkylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku; nebo je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1 je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, atomem halogenu, fenylovou skupinou, skupinou OR_8 nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je skupina $-CONR_{10}R_{11}$, kyanoskupina, nitroskupina, halogenalkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, $S(O)_m$ alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; nesubstituovaná nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku substituovaná $S(O)_m$ -arylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku; SO_2O -alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, SO_2O -arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku nebo difenylfosfinoylová skupina;

m je 1 nebo 2;

R_1' je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jednou nebo více skupinami $-O-$ a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1' je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, fenylovými skupinami, skupinami OR_8 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1' je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, skupina $-CONR_{10}R_{11}$, kyanoskupina; nebo fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR_9 , kde popřípadě vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh přes skupinu R_9 vytvořením vazby k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' , R_5' a R_6' ; nebo, pokud alespoň jedna ze skupin R_4' , R_5' nebo R_6' je skupina $-SR_9$, R_1' dále je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, hydroxylovými skupinami, skupinami OR_2 , fenylovými skupinami, halogenovanými fenylovými skupinami nebo fenylovými skupinami substituovanými skupinou SR_9 , a kde alkylová skupina je popřípadě přerušena skupinou $-O-$ nebo skupinou $-NH-(CO)-$;

R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu nebo kyanoskupinou; nebo R_2 je alkenoylová skupina obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, pod podmínkou, že dvojná vazba není konjugovaná s karbonylovou skupinou; nebo R_2 je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, kyanoskupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_2 je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku; nebo fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo atomem halogenu;

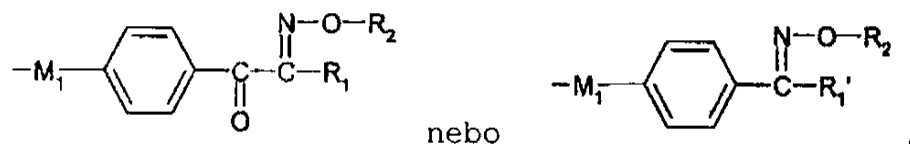
R_3, R_4, R_5, R_6 a R_7 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_3, R_4, R_5, R_6 a R_7 jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_3, R_4, R_5, R_6 a R_7 jsou fenoxycarbonylová skupina nebo skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8, SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8, R_9, R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu;

pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_3, R_4, R_5, R_6 nebo R_7 je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

R_4', R_5' a R_6' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná skupinou OR_8 , skupinou SR_9 nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_4', R_5' a R_6' jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_4', R_5' a R_6' jsou fenoxycarbonylová skupina; nebo jsou skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 , skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8, SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8, R_9, R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu;

pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_4', R_5' a R_6' je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

R_8 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku; nebo alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxykupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ fenylovou skupinou, skupinou $-(CO)OH$ nebo skupinou $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je přerušena jedním nebo více atomy kyslíku; nebo R_8 je skupina $-(CH_2CH_2O)_nH$, alkanoylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je fenylnalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku, skupina $Si(\text{alkyl})_r(\text{fenyl})_3$, obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku nebo skupina

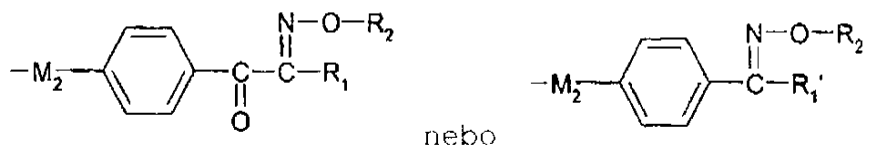


n je 1 až 20;

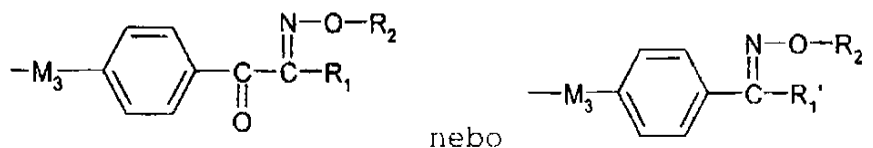
r je 1, 2 nebo 3;

R_9 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxykupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku.

skupinou $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, skupinou $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{O}(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-\text{O}(\text{CO})-$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-\text{O}(\text{CO})-$ fenylovou skupinou, skupinou $-(\text{CO})\text{OH}$ nebo skupinou $-(\text{CO})\text{O}(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je alkylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je přerušena jednou nebo více skupinami $-\text{O}-$ nebo $-\text{S}-$; nebo R_9 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je fenylnalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku nebo skupina



R_{10} a R_{11} jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 12 atomů uhlíku, fenylnalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_{10} a R_{11} jsou alkanoylová skupina obsahující 2 až 3 atomy uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina; nebo R_{10} a R_{11} jsou společně alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku popřípadě přerušena skupinou $-\text{O}-$ nebo skupinou $-\text{NR}_8-$ a/nebo popřípadě substituovaná hydroxylovou skupinou, alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoyloxyskupinou obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo benzoyloxyskupinou; nebo, pokud R_{10} je atom vodíku, R_{11} může být skupina vzorce



M je alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylenová skupina, fenylenová skupina, skupina $-(\text{CO})\text{O}(\text{alkylen})-\text{O}(\text{CO})-$ obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku, skupina $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CO})-$ nebo skupina $-(\text{CO})-(\text{alkylen})-(\text{CO})$ obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku;

M_1 je přímá vazba; nebo alkylenoxyskupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušena jednou až pěti skupinami $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ a/nebo $-\text{NR}_{10}-$;

M_2 je přímá vazba; nebo skupina alkylen- $\text{S}-$ obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušena jednou až pěti skupinami $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ a/nebo $-\text{NR}_{10}-$;

M_3 je přímá vazba, piperazinoskupina; nebo alkylen- $\text{NH}-$ obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jednou až pěti skupinami $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ a/nebo $-\text{NR}_{10}-$;

pod podmínkou, že

(i) pokud R_3 je methakryloylaminoskupina a R_1 je methylová skupina, potom R_2 není benzoylová skupina.

Prostředky mohou obsahovat dále kromě složky (b) nejméně jeden další fotoiniciátor (c) a/nebo další koiniciátor (d) a/nebo další přísady.

- Nenasycené sloučeniny (a) mohou obsahovat jednu nebo více olefinických dvojných vazeb. Mohou mít nízkou (monomerní) nebo vysokou (oligomerní) molární hmotnost. Příklady monomerů obsahujících dvojnou vazbu jsou alkylakryláty nebo hydroxyalkylakryláty nebo methakryláty, například methakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát nebo 2-hydroxyethylakrylát, izobornylakrylát, methylmethakrylát nebo ethylmethakrylát. Silikonové akryláty jsou také výhodné. Dalšími příklady jsou akrylonitril, akrylamid, methakrylamid, N-substituované (meth)akrylamidy, vinylové estery jako je vinylacetát, vinylethery jako je izobutylvinylether, styren, alkylstyreny a halogenstyreny, N-vinylpyrrolidon, vinylchlorid nebo vinylidenchlorid.
- Příklady monomerů obsahujících dvě nebo více dvojných vazeb jsou diakryláty ethylenglykolu, propylenglykolu, neopentylglykolu, hexamethylenglykolu nebo bisfenol A, 4,4'-bis(2-akryloyloxyethoxy)difenylpropan, trimethylolpropantriakrylát, pentaerythritoltriakrylát nebo tetraakrylát, vinylakrylát, divinylbenzen, divinylsukcinát, diallylfthalát, triallylfosfát, triallylizokyanurát nebo tris(2-akryloylethyl)izokyanurát.
- Příklady polynenasycených sloučenin o vysoké molární hmotnosti (oligomerů) jsou akrylované epoxidové pryskyřice, akrylované polyestery, polyestery obsahující vinyletherovou skupinu nebo epoxyskupinu a také polyurethany a polyethery. Dalšími příklady nenasycených oligomerů jsou nenasycené polyesterové prysky, které se obvykle připravují z kyseliny maleinové, kyseliny ftalové a jednoho nebo více diolů a mají molární hmotnost 500 až 3000. Dále je také možné použít vinyletherové monomery a oligomery a také maleátem ukončené oligomery s polyesterovým, polyurethanovým, polyetherovým, polyvinyletherovým a epoxy hlavním řetězcem. Zvláště vhodné jsou kombinace oligomerů, které nesou vinyletherové skupiny a polymerů tak, jak je popsáno ve WO 90/01512. Jsou však také vhodné kopolymery vinyletherových a kyselinou maleinovou funkcionalizovaných monomerů. Nenasycené oligomery tohoto druhu jsou také zmiňovány jako prepolymer.
- Zvláště výhodnými příklady jsou estery ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin a polyolů nebo polyepoxidů a polymery obsahující v řetězci nebo ve vedlejší skupině ethylenicky nenasycené skupiny, například nenasycené polyestery, polyamidy a polyurethany a jejich kopolymery, polymery a kopolymery obsahující (meth)akrylové skupiny v postranním řetězci a také směsi jednoho nebo více takových polymerů.
- Příklady nenasycených karboxylových kyselin jsou kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina krotonová, kyselina itakonová, kyselina skořicová a nenasycené mastné kyseliny, jako je kyselina linolenová nebo kyselina olejová. Akrylová kyselina a methakrylová kyselina jsou výhodné.
- Vhodnými polyoly jsou aromatické a, zejména, alifatické a cykloalifatické polyoly. Příklady aromatických polyolů jsou hydrochinon, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2-di(4-hydroxyfenyl)propan a také novolaky a resoly. Příklady polyepoxidů jsou takové polyepoxydy, které jsou založené na výše uvedených polyolech, zejména na aromatických polyolech a epichlorhydrinu. Jinými vhodnými polyoly jsou polymery a kopolymery obsahující hydroxylové skupiny v polymerním řetězci nebo v postranních skupinách, například polyvinylalkohol a jeho kopolymery nebo polyhydroxyalkylmethakryláty nebo jejich kopolymery. Dalšími polyoly, které jsou vhodné, jsou oligoestery obsahující hydroxylové koncové skupiny.
- Příklady alifatických a cykloalifatických polyolů jsou alkylendioly obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, jako je ethylenglykol, 1,2- nebo 1,3-propandiol, 1,2-, 1,3- nebo 1,4-butandiol, pentandiol, hexandiol, oktandiol, dodekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykoly o molární hmotnosti s výhodou od 200 do 1500, 1,3-cyklopentandiol, 1,2-, 1,3- nebo 1,4-cyklohexandiol, 1,4-dihydroxymethyleklohexan, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)amin, trimethylolthan, trimethylolpropan, pentaerythritol, dipentaerythritol a sorbitol.

Polyoly mohou být částečně nebo úplně esterifikované jednou karboxylovou kyselinou nebo různými nenasycenými karboxylovými kyselinami a v částečných esterech mohou být volné hydroxylové skupiny modifikovány, například etherifikovány nebo esterifikovány, jinými karboxylovými kyselinami.

5

Příklady esterů jsou:

trimethylolpropantriakrylát, trimethylolthantriakrylát, trimethylolpropantrimethakrylát, trimethylolthantrimethakrylát, tetramethylenglykoldimethakrylát, triethylenglykoldimethakrylát, tetraethylenglykoldiakrylát, pentaerythritoldiakrylát, pentaerythritoltriakrylát, pentaerythritoltetraakrylát, dipentaerythritoldiakrylát, dipentaerythritoltriakrylát, dipentaerythritoltetraakrylát, dipentaerythritolpentaakrylát, dipentaerythritolhexaakrylát, tripentaerythritoloktaakrylát, pentaerythritoldimethakrylát, pentaerythritoltrimethakrylát, dipentaerythritoldimethakrylát, dipentaerythritoltetramethakrylát, tripentaerythritoloktamethakrylát, pentaerythritoldiitakonát, dipentaerythritoltrisitakonát, dipentaerythritolpentaitakonát, dipentaerythritolhexaitakonát, ethylenglykoldiakrylát, 1,3-butandioldiakrylát, 1,3-butandioldimethakrylát, 1,4-butandioldiitakonát, sorbitoltriakrylát, sorbitoltetraakrylát, pentaerythritolem modifikovaný triakrylát, sorbitoltetramethakrylát, sorbitolpentaakrylát, sorbitolhexaakrylát, oligoesterakryláty a methakryláty, glyceroldiakrylát a triakrylát, 1,4-cyklohexandiakrylát, bisakryláty a bismethakryláty polyethylenglykolu o molární hmotnosti 200 až 1500 nebo jejich směsi.

20

Jako složka (a) jsou také vhodné amidy stejných nebo různých, nenasycených karboxylových kyselin s aromatickými, cykloalifatickými a alifatickými polyaminy obsahujícími 2 až 6, zejména 2 až 4, aminoskupiny. Příklady takových polyaminů jsou ethylendiamin, 1,2- nebo 1,3-propylendiamin, 1,2-, 1,3- nebo 1,4-butylendiamin, 1,5-pentylendiamin, 1,6-hexylendiamin, oktylendiamin, dodecylendiamin, 1,4-diaminocyklohexan, izoforondiamin, fenylendiamin, bisfenylendiamin, di- β -aminoethylether, diethylentriamin, triethylentetramin, di(β -aminoethoxy)- nebo di-(β -aminopropoxy)ethan. Jinými vhodnými polyaminy jsou polymery a kopolymery, s výhodou obsahující další aminoskupiny v postranním řetězci a oligoamidy obsahující koncové aminoskupiny. Příklady takových nenasycených amidů jsou methylenbisakrylamid, 1,6-hexamethylenbisakrylamid, diethylentriamintrismethakrylamid, bis(methakrylamidopropoxy)ethan, β -methakrylamidoethylmethakrylát a N[(β -hydroxyethoxy)ethyl]akrylamid.

30

Vhodné nenasycené polyesteru a polyamidy jsou odvozeny například od kyseliny maleinové a od diolů nebo diaminů. Některé maleinové kyseliny mohou být nahrazeny jinými dikarboxylovými kyselinami. Mohou být použity společně s ethylenicky nenasycenými komonomery, například styrenem. Polyesteru a polyamidy mohou být také odvozeny od dikarboxylových kyselin a od ethylenicky nenasycených diolů nebo diaminů, zejména od těch, které mají relativně dlouhý řetězec, například 6 až 20 atomů uhlíku. Příklady polyuretanů jsou takové polyuretany, které jsou tvořeny nenasycenými nebo nenasycenými diizokyanáty a nenasycenými nebo nasycenými dioly, v tomto pořadí.

40

Polymery s (meth)akrylátovými skupinami v postranním řetězci jsou také známé. Mohou to být například reakční produkty epoxidových pryskyřic založených na novolacích s (meth)akrylovou kyselinou nebo mohou to být homo- nebo kopolymery vinylalkoholu nebo jeho hydroxyalkylových derivátů, které jsou esterifikovány (meth)akrylovou kyselinou nebo to mohou být homo a kopolymery (meth)akrylátů, které jsou esterifikovány hydroxyalkyl(meth)akryláty.

45

Fotopolymerovatelné sloučeniny mohou být použity samotné nebo v jakýchkoli požadovaných směsích. Je výhodné použít směsi polyol(meth)akrylátů.

50

Příklady složky (a) jsou také polymery a oligomery obsahující ve struktuře molekuly alespoň dvě ethylenicky nenasycené skupiny a nejméně jednu karboxylovou funkční skupinu, jako jsou kyseliny modifikované epoxyakryláty (například EB9696, UCB Chemicals; KYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD.), nebo arylované akrylkopolymery (například, ACA200M, Daicel Industries, Ltd.).

Jako ředidlo mohou být do výše uvedených prostředků přidány mono- nebo multifunkční ethylenicky nenasycené sloučeniny nebo směsi několika jmenovaných sloučenin v množství do 70 % hmotnostních vzhledem k pevnému podílu prostředku.

5

K novým prostředkům se také mohou přidat pojiva (c). Toto je zvláště vhodné, když jsou fotopolymerovatelné sloučeniny kapalné nebo viskózní látky. Množství pojiva může být například 2 až 98 %, s výhodou 5 až 95 % a zejména 20 až 90 % hmotnostních vzhledem k celkové hmotnosti pevné části. Pojivo se vybírá v závislosti na oblasti použití a na vlastnostech požadovaných v této oblasti, jako je kapacita vývoje ve vodném nebo organickém systému rozpouštědel, adheze k substrátu a citlivost na kyslík.

10

Příklady vhodných pojiv jsou polymery o molární hmotnosti 2000 až 2 000 000, s výhodou 5000 až 1 000 000. Příklady pojiv, které se vyvíjí v alkalickém prostředí, jsou akrylové polymery obsahující karboxylovou funkční skupinu jako vedlejší skupinu, jako jsou běžně známé kopolymery získané kopolymerací ethylenicky nenasycených karboxylových kyselin, jako je (meth)akrylová kyselina, 2-karboxyethyl(meth)akrylová kyselina, 2-karboxypropyl(meth)akrylová kyselina, kyselina itakonová, kyselina krotonová, kyselina maleinová a kyselina fumarová, s jedním nebo více monomery vybranými ze skupiny, kterou tvoří estery (meth)akrylové kyseliny, jako je methyl(meth)akrylát, ethyl(meth)akrylát, propyl(meth)akrylát, butyl(meth)akrylát, benzyl(meth)akrylát, 2-ethylhexyl(meth)akrylát, hydroxyethyl(meth)akrylát, hydroxypropyl(meth)akrylát, benzyl(meth)akrylát; vinylové aromatické sloučeniny, jako je styren, α -methylstyren, vinyltoluen, p-chlorstyren; nenasycené sloučeniny amidového typu, (meth)akrylamid, diacetonakrylamid, N-methylolakrylamid, N-butoxymethakrylamid; a sloučeniny polyolefinového typu, jako je butadien, izopren, chloropren a podobně; methakrylonitril, methylizopropenylketon, vinylacetát, vinylpropionát nebo vinylpivalát. Příklady kopolymerů jsou kopolymery akrylátů a methakrylátů s kyselinou akrylovou nebo kyselinou methakrylovou a se styrenem nebo substituovaným styrenem, fenolovými pryskyřicemi, například novolakem, (poly)hydroxystyrenem, a kopolymery hydroxystyrenu s alkylakryláty, akrylovou kyselinou a/nebo methakrylovou kyselinou. Výhodnými příklady kopolymerů jsou kopolymery methylmethakrylát/methakrylová kyselina, kopolymery benzylmethakrylát/methakrylová kyselina, kopolymery methylmethakrylát/ethylakrylát/methakrylová kyselina, kopolymery benzylmethakrylát/methakrylová kyselina/styren, kopolymery benzylmethakrylát/methakrylová kyselina/hydroxyethylmethakrylát, kopolymery methylmethakrylát/butylmethakrylát/methakrylová kyselina/styren, kopolymery methylmethakrylát/benzylmethakrylát/methakrylová kyselina/hydroxyfenylmethakrylát. Příklady rozpouštědel pro polymery schopné vývoje jsou poly(alkylmethakryláty), poly(alkylakryláty), poly(benzylmethakrylát-ko-hydroxyethylmethakrylát-ko-methakrylová kyselina), poly(benzylmethakrylát-ko-methakrylová kyselina); estery celulózy a ethery celulózy, jako je acetát celulózy, acetobutyrát celulózy, methylcelulóza, ethylcelulóza; polyvinylbutyral, polyvinylformal, cyklizovaný kaučuk, polyethery jako je polyethylenoxid, polypropylenoxid a polytetrahydrofuran; polystyren, polykarbonát, polyurethan, chlorované polyolefiny, polyvinylchlorid, kopolymery vinylchlorid/vinyliden, kopolymery vinylidenchloridu s akrylonitrilem, methylmethakrylát a vinylacetát, polyvinylacetát, kopoly(ethylen/vinylacetát), polymery, jako je polykaprolaktam a poly(hexamethylenadipamid), a polyestery jako je poly(ethylenglykoltereftalát) a poly(hexamethylen-glykolsukcinát) a pojiva na bázi polyimidových pryskyřic.

20

25

30

35

40

45

Pojiva na bázi polyimidových pryskyřic podle předkládaného vynálezu mohou být buď polyimid, nebo polyimidový prekurzor rozpustný v rozpouštědle, například sloučeniny esteru polyaminové kyseliny, popřípadě obsahující fotopolymerovatelné postranní skupiny buď připojené k páteři, nebo k esterovým skupinám v molekule, nebo to mohou být například polyamové kyseliny, ke kterým se přidá v roztoku akrylát nebo methakrylát obsahující v molekule nejméně jednu bazickou skupinu, například aminoakrylát nebo aminomethakrylát.

50

Výhodný je fotopolymerovatelný prostředek obsahující jako pojivo (e) kopolymer methakrylátu a methakrylové kyseliny. Zajímavé jsou dále polymerní pojivové složky, které jsou popsány například v JP 10-171119-A, zejména pro použití jako barevné filtry.

- 5 Nenasycené sloučeniny (a) mohou být také použity jako směsi s nefotopolymerovatelnými složkami tvořícími film. Mohou to být například fyzikálně schnoucí polymery nebo jejich rozto-
ky v organických rozpouštědlech, například nitrocelulóza nebo acetobutyrate celulózy. Mohou to
však být také chemicky a/nebo tepelně tvrditelné (tvrditelné zahřátím) pryskyřice, například
10 polyizokyanáty, polyepoxydy a melaminové pryskyřice, stejně jako polyimidové prekurzory.
Použití teplem tvrditelných pryskyřic je současně důležité pro využití v systémech známých jako
hybridní systémy, které v prvním stupni fotopolymerují a v druhém stupni zesilují pomocí tepel-
ného zpracování.

15 Kromě fotoiniciátoru mohou fotopolymerovatelné směsi obsahovat různé přísady (d). Jsou to
například tepelné inhibitory, které jsou určeny pro prevenci proti předčasné polymeraci, napří-
klad hydrochinon, deriváty hydrochinonu, p-methoxyfenyl, β-naftol nebo stericky bráněné
fenoly, jako je 2,6-diterc-butyl-p-kresol. Aby se zvýšila stabilita při skladování v temnu, je
možné například použít sloučeniny mědi, jako je naftenát mědi, stearat mědi nebo oktoát mědi,
sloučeniny fosforu, například trifenyfosfin, tributylfosfin, triethylfosfit, trifenyfosfit nebo tri-
20 benzylfosfit, kvarterní amoniové sloučeniny, například tetramethylamoniumchlorid nebo tri-
methylbenzylamoniumchlorid, nebo deriváty hydroxylaminu, například N-diethylhydroxylamin.
Aby se vyloučil atmosférický kyslík během polymerace, je možné přidat parafin nebo podobné
voskovité látky, které jsou nedostatečně rozpustné v polymeru, migrují k povrchu na začátku
polymerace a tvoří průhledný povrch, který zabraňuje přístupu vzduchu. Je také možné použít
25 vrstvu nepropouštějící kyslík ve vrchním nátěru, například poly(vinylalkohol-ko-vinylacetát).
Světelnými stabilizátory, které je možné přidat v malém množství, jsou UV absorbéry, například
hydroxyfenylbenzotriazolového, hydroxyfenylbenzofenonového, oxalamidového nebo hydroxy-
fenyl-s-triazinového typu. Tyto sloučeniny mohou být použity jednotlivě nebo ve směsích
s nebo bez stericky bráněných aminů (HALS).

30 Příklady UV absorbérů a světelných stabilizátorů jsou:

1. 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazoly, například 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazol,
2-(3',5'-diterc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(5'-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotri-
azol, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc-butyl-2'-
35 hydroxyfenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chlor-
benzotriazol, 2-(3'-sek-butyl-5'-terc-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-
oktyloxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-
(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazol, směs 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-
oktyloxykarbonylethyl)fenyl)-5-chlorbenzotriazolu, 2-,3'-terc-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-
40 karbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chlorbenzotriazolu, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-
methoxykarbonylethyl)fenyl)-5-chlorbenzotriazolu, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-meth-
oxykarbonylethyl)fenyl)benzotriazolu, 2-(3'-terc-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-oktyloxykarbonyl-
ethyl)fenyl)benzotriazolu, 2-(3'-terc-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)karbonylethyl]-2'-hydroxy-
fenyl)benzotriazolu, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazolu a 2-(3'-terc-
45 butyl-2'-hydroxy-5'-(2-izooktyloxykarbonylethyl)fenyl)benzotriazolu, 2,2'-metylen-bis[4-
(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylfenol], produkt transesterifikace 2-[3'-terc-
butyl-5'-(2-methoxykarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazolu polyethylenglykolem 300,
sloučenina vzorce $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, kde R představuje 3'-terc-butyl-4'-hydroxy-5'-
2H-benzotriazol-2-ylfenylovou skupinu.

- 50 2. 2-hydroxybenzofenony, například 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-oktyloxy-, 4-decyloxy-,
4-dodecyloxy, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy- a 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxyderiváty
2-hydroxybenzofenonu.

3. Estery popřípadě substituovaných benzoových kyselin, například 4-terc-butylfenylsalicylát, fenylsalicylát, oktylfenylsalicylát, dibenzoylresorcinol, bis(4-terc-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 2,4-diterc-butylfenylester 3,5-diterc-butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny, hexadecylester 3,5-diterc-butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny, oktadecylester 3,5-diterc-butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny, 2-methyl-4,6-diterc-butylfenylester 3,5-diterc-butyl-4-hydroxybenzoové kyseliny.
4. Akryláty, například ethylester α -kyano- β,β -difenylakrylové kyseliny, izookylester α -kyano- β,β -difenylakrylové kyseliny, methylester α -karbomethoxyskořicové kyseliny, methylester popřípadě butylester α -kyan β -methyl-p-methoxyskořicové kyseliny, methylester α -karboxymethoxy-p-methoxyskořicové kyseliny a N-(β -karbomethoxy- β -kvanvinyl)-2-methylindolin.
5. Stéricky bráněné aminy, například bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sukcinát, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebakát, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-diterc-butyl-4-hydroxybenzylmalonát, kondenzační produkt 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinu a kyseliny jantarové, kondenzační produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiaminu a 4-terc-oktylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazinu, tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitriлотriacetát, tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoát, 1,1'-(1,2-ethandiyl)bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-diterc-butylbenzyl)malonát, 3-n-oktyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekan 2,4-dion, bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebakát, bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sukcinát, kondenzační produkt N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiaminu a 4-morfolino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, kondenzační produkt 2-chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazinu a 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethanu, kondenzační produkt 2-chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazinu a 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethanu, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]dekan-2,4-dion, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion a 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.
6. Oxalamidy, například 4,4'-dioktyloxyoxanilid, 2,2'-diethoxyoxanilid, 2,2'-dioktyloxy-5,5'-diterc-butylloxanilid, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-diterc-butylloxanilid, 2-ethoxy-2'-ethylloxanilid, N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-ethoxy-5-terc-butyl-2'-ethylloxanilid a jeho směs s 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-diterc-butylloxanlidem, směsi o- a p-methoxy- a o- a p-ethoxy-disubstituovaných oxanilidů.
7. 2-(2-Hydroxyfenyl)-1,3,5-triaziny, například 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-oktyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-oktyloxy-propyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazin.
8. Fosfity a fosfony, například trifenylfosfit, difenylalkylfosfity, fenyldialkylfosfity, tris-(nonylfenyl)fosfit, trilaurylfosfit, trioktadecylfosfit, distearyl-pentaerythryldifosfit, tris-(2,4-diterc-butylfenyl)fosfit, diizodecyl-pentaerythryldifosfit, bis-(2,4-diterc-butylfenyl)-pentaerythryldifosfit, bis-(2,6-diterc-butyl-4-methylfenyl)-pentaerythryldifosfit, bis-izodecyloxy-pentaerythryldifosfit, bis-(2,4-diterc-butyl-6-methylfenyl)-pentaerythryldifosfit, bis-(2,4,6-

triterc-butylfenyl)pentaerythryldifosfit, tristearylsorbityltrifosfit, tetrakis-(2,4-diterc-butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonit, 6-izooktyloxy-2,4,8,10-tetraterc-butyl 12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, 6-fluor-2,4,8,10-tetraterc-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]1,3,2-dioxafosfocin, bis-(2,4-diterc-butyl-6-methylfenyl)methylfosfite a bis(2,4-diterc-butyl-6-methylfenyl)-ethylfosfit.

Mohou se přidat další přísady, které jsou v této oblasti známé, jako je složka (d), například látky zlepšující tok, látky podporující adhezi, jako je vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-chlorpropylmethyldimethoxysilan, 3-chlorpropyltrimethoxysilan, 3-methakryloxypropyltrimethoxysilan a 3-merkaptopropyltrimethoxysilan. Dalšími příklady složek (d) jsou povrchově aktivní látky, látky zabraňující shlukování, antioxidanty, fotosensitizéry nebo plniva.

Pro zrychlení fotopolymerace je možné přidat aminy, například triethanolamin, N-methyldiethanolamin, p-dimethylaminobenzoát nebo Michlerův keton. Působení aminů může být zesíleno přidáním aromatických ketonů typu benzofenonu. Příklady aminů, které se mohou sloužit jako lapáče kyslíku, jsou substituované N,N-dialkylaniliny, jak je popsáno v EP 339841. Dalšími urychlovači, koiniciátory nebo fosfíny jsou thiooly, thioethery, disulfidy, fosfoniové soli, fosfinoxydy nebo fosfíny, jak je popsáno například v EP 438123, GB 2180358 a JP Kokai Hei 6-68309.

Dále je možné k prostředkům podle předkládaného vynálezu přidat činidla přenášející řetězce, která jsou v této oblasti běžná. Příklady jsou merkaptany, aminy a benzothiazoly.

Fotopolymerace může být také urychlena přidáním dalších fotosensitizérů nebo koiniciátorů (jako složka (d)), které posunují nebo rozšiřují spektrální citlivost. Jsou to zejména aromatické sloučeniny, například benzofenon a jeho deriváty, thioxanthy a jejich deriváty, anthrachinon a jeho deriváty, kumarin a fenothiazin a jejich deriváty, a také 3-(aroylmethylen)thiazoliny, rhodanin, kafrechinon, ale také eosin, rhodamin, erythrosin, xanthen, thioxanthen, akridin, například 9-fenylakridin, 1,7-bis(9-akridinyl)heptan, 1,5-bis(9-akridinyl)pentan, kyanin a merokyaninová barviva.

Specifickými příklady takových sloučenin jsou

1. Thioxanthy

Thioxanthon, 2-izopropylthioxanthon, 2-chlorthioxanthon, 2-dodecylthioxanthon, 2,4-diethylthioxanthon, 2,4-dimethylthioxanthon, 1-methoxykarbonylthioxanthon, 2-ethoxykarbonylthioxanthon, 3-(2-methoxyethoxykarbonyl)-thioxanthon, 4-butoxykarbonylthioxanthon, 3-butoxykarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-kyano-3-chlorthioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-chlorthioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-fenylsulfurylthioxanthon, 3,4-di-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxykarbonyl)-thioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-(1-methyl-1-morfolinoethyl)-thioxanthon, 2-methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)thioxanthon, 2-morfolinomethylthioxanthon, 2-methyl-6-morfolinomethylthioxanthon, N-allylthioxanthon-3,4-dikarboximid, N-oktylthioxanthon-3,4-dikarboximid, N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) thioxanthon-3,4-dikarboximid, 1-fenoxythioxanthon, 6-ethoxykarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-ethoxykarbonyl-2-methylthioxanthon, polyethylenglykolester thioxanthon-2-karboxylové kyseliny, 2-hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzofenony

benzofenon, 4-fenylbenzofenon, 4-methoxybenzofenon, 4,4'-dimethoxybenzofenon, 4,4'-dimethylbenzofenon, 4,4'-dichlorbenzofenon, 4,4'-bis(dimethylamino)benzofenon, 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon, 4-methylbenzofenon, 2,4,6-trimethylbenzofenon, 4-(4-methylthio-

fenyl)-benzofenon, 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzofenon, methyl-2 benzoylbenzoát, 4-(2-hydroxyethylthio)benzofenon, 4-(4-tolylthio)benzofenon, 4-benzoyl-N,N,N-trimethylbenzenmethanaminiumchlorid, monohydrát 2-hydroxy-3-(4-benzoylfenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloridu, 4-(13-akryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxidodecyl) benzofenon, 4-benzoyl-N,N-dimethyl-N-(2-(1-oxo-2-propenyl)oxy)ethylbenzenmethanaminiumchlorid:

3. Kumariny

Kumarin 1, Kumarin 2, Kumarin 6, Kumarin 7, Kumarin 30, Kumarin 102, Kumarin 106, Kumarin 138, Kumarin 152, Kumarin 153, Kumarin 307, Kumarin 314, Kumarin 314I, Kumarin 334, Kumarin 337, Kumarin 500, 3-benzoylkumarin, 3-benzoyl-7-methoxykumarin, 3-benzoyl-5,7-dimethoxykumarin, 3-benzoyl-5,7-dipropoxykumarin, 3-benzoyl-6,8-dichlorokumarin, 3-benzoyl-6-chlor-kumarin, 3,3'-karbonyl-bis(5,7-di(propoxy)kumarin], 3,3'-karbonylbis(7-methoxykumarin), 3,3'-karbonyl-bis(7-diethylaminokumarin), 3-izobutyroylkumarin, 3-benzoyl-5,7-dimethoxykumarin, 3-benzoyl-5,7-diethoxykumarin, 3-benzoyl-5,7-dibutoxykumarin, 3-benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)kumarin, 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)kumarin, 3-benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-benzoyl-7-diethylaminokumarin, 3-izobutyroyl-7-dimethylaminokumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naftoyl)kumarin, 5,7-diethoxy-3-(1-naftoyl)kumarin, 3-benzoylbenzo[f]kumarin, 7-diethylamino-3-thienoylkumarin, 3-(4-kyanobenzoyl)-5,7-dimethoxykumarin, 3-(4-kyanobenzoyl)-5,7-dipropoxykumarin, 7-dimethylamino-3-fenylkumarin, 7-diethylamino-3-fenylkumarin, deriváty kumarinu popsané v JP 09-179299-A a JP 09-325209-A, například 7-[4chlor-6-(diethylamino)-S-triazin-2-yl]amino]-3-fenylkumarin:

4. 3-(aroylmethylen)-thiazoliny

3-methyl-2-benzoylmethylen- β -naftothiazolin, 3-methyl-2-benzoylmethylen benzothiazolin, 3-ethyl-2-propionylmethylen- β -naftothiazolin:

5. Rhodaniny

4-dimethylaminobenzalrhodanin, 4-diethylaminobenzalrhodanin, 3-ethyl-5-(3-oktyl-2-benzothiazolinylden)-rhodanin, deriváty rhodaninu vzorce [1], [2], [7], popsané v JP 08-305019A:

6. Jiné sloučeniny

acetofenon, 3-methoxyacetofenon, 4-fenylacetofenon, benzil, 4,4'-bis(dimethylamino)benzil, 2-acetylnaftalen, 2-naftaldehyd, deriváty dansylové kyseliny, 9,10-anthrachinon, anthracen, pyren, aminopyren, perylen, fenanthren, fenanthrenchinon, 9-fluorenon, dibenzosuberone, kurkumin, xanthon, thiomichlerův keton, α -(4-dimethylaminobenzyliden)ketony, například 2,5-bis(4-diethylaminobenzyliden)cyklopentanon, 2-(4-dimethylaminobenzyliden)-indan-1-on, 3-(4-dimethylaminofenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-fenylthiofthalimid, N-methyl-3,5-di(ethylthio)-fthalimid, N-methyl-3,5-di(ethylthio)fthalimid, fenothiazin, methylfenothiazin, aminy, například N-fenylglycin, ethyl-4-dimethylaminobenzoát, butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoát, 4-dimethylaminoacetofenon, triethanolamin, methyl-diethanolamin, dimethylaminoethanol, 2-(dimethylamino)ethyl benzoát.

Výhodné jsou polymerovatelné prostředky obsahující fotosensitizer (d) vybraný ze skupiny, kterou tvoří benzofenon a jeho deriváty, thioxanthon a jeho deriváty, anthrachinon a jeho deriváty nebo deriváty kumarinu.

Proces tvrzení může být podpořen přidáním fotosensitizerů, zejména prostředků, které jsou pigmentovány (například oxidem titaničitým) a také přidáním složek, které za teplejších podmínek tvoří volné radikály, například azosloučeniny, jako je 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), triazen, diazosulfid, pentazadien nebo peroxysloučeniny, například hydroperoxid nebo peroxykarbonát, například t-butylhydroperoxid, jak je popsáno například v EP 245639.

Prostředky podle předkládaného vynálezu mohou také obsahovat jako další přísady (d) fotoredukovatelné barvy, například xanthenové, benzoxanthenové, benzothioxanthenové, thiazinové, pyroninové, porfyrinové nebo akridinové barvy a/nebo trihalogenmethylové sloučeniny, které lze štěpit ozářením. Podobné prostředky jsou popsány například v EP 445624.

5

Dalšími běžně používanými přísadami jsou v závislosti na zamýšleném použití optické zjasňovače, plniva, pigmenty, barviva, zvlhčující činidla, látky napomáhající vyrovnání, dispergující látky a látky podporující adhezi, například methakryloxypropyltrimethoxysilan. Za účelem tvrzení silných a pigmentových nátěrů je vhodné přidat skleněné mikrokuličky nebo prášková skelná vlákna, jak je popsáno například v US 5 013 768.

10

Výběr přísad (d) závisí na oblasti použití a na vlastnostech požadovaných v této oblasti. Přísady popsané výše jsou v této oblasti běžně a přidávají se tedy v množství, které je obvyklé v příslušné aplikaci.

15

Předkládaný vynález také poskytuje prostředky obsahující jako složku (a) nejméně jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou sloučeninu, která je emulgována nebo rozpuštěna ve vodě. Mnoho variant takových prepolymerních disperzí, které lze tvrdit zářením, je komerčně dostupných. Disperzí prepolymeru se rozumí disperze vody a nejméně jednoho prepolymeru, který je v ní dispergován. Koncentrace vody v těchto systémech je například 5 až 80 % hmotnostních, zejména 30 až 60 % hmotnostních. Koncentrace prepolymeru tvrditelného zářením nebo směsi prepolymeru je například 95 až 20 % hmotnostních, zejména 70 až 40 % hmotnostních. V těchto prostředcích je součet procentuálního množství vody a prepolymeru v každém případě 100, s přísadami a aditivami přidávanými v různých množstvích v závislosti na zamýšleném použití.

25

Zářením tvrditelné prepolymerové filmy, které jsou dispergovány ve vodě a jsou často také rozpuštěny, jsou prepolymerní disperze mono- nebo polyfunkční, ethylenicky nenasycené prepolymerové, které jsou odborníkům v této oblasti známé, mohou být iniciovány volnými radikály a mají například obsah 0,01 až 1,0 mol polymerovatelných dvojných vazeb na 100 g prepolymeru a střední molární hmotnost například nejméně 400, zejména 500 až 10 000. Prepolymery o vysoké molární hmotnosti je však možné také považovat za závislé na zamýšleném použití. Použití je možné například polyestery obsahující polymerovatelné vazby uhlík-uhlík a počet kyselin ne vyšší než 10, polyethery obsahující polymerovatelné vazby uhlík-uhlík, reakční produkty polyepoxidu obsahující hydroxylovou skupinu obsahující nejméně dvě epoxidové skupiny na molekulu s nejméně jednou α,β -ethylenicky nenasycenou karboxylovou kyselinou, polyurethan(meth)akryláty a akrylové kopolymery, které obsahují α,β -ethylenicky nenasycené akrylové zbytky, jako je popsáno v EP 12339. Také se mohou použít směsi těchto prepolymerů. Také vhodné jsou polymerovatelné prepolymerové popsané v EP 33896, které jsou thioetherovými adukty polymerovatelných prepolymerů o průměrné molární hmotnosti nejméně 600, obsahující 0,2 až 15 % karboxylových skupin a obsahující 0,01 až 0,8 mol polymerovatelných dvojných vazeb uhlík-uhlík na 100 g prepolymeru. Jiné vhodné vodné disperze, založené na specifických alkyl(meth)akrylátových polymerech, jsou popsány v EP 41125 a vhodné prepolymerové dispergovatelné ve vodě tvrditelné zářením typu uretanakrylátů jsou popsány v DE 2936039.

45

Další přísady, které mohou být přidány do těchto záření tvrditelných vodných prepolymerních disperzí, jsou disperze přísad, emulgátorů, antioxidantů, například 2,2-thiobis(4-methyl-6-*t*-butylfenol) nebo 2,6-di-*t*-butylfenol, světelných stabilizátorů, barviv, pigmentů, plniv, jako jsou sklo nebo alumina, například mastek, síran vápenatý, kyselina křemičitá, oxid titaničitý, saze, oxid zinečnatý, oxidy železa, urychlovače reakce, vyrovnávací činidla, mazadla, zvlhčující látky, zahušťovadla, činidla proti pěnovosti a další přísady, které jsou běžné v technologii barev. Vhodnými dispergačními přísadami jsou organické sloučeniny rozpustné ve vodě, které mají vysokou molární hmotnost a obsahují polární skupiny, například polyvinylalkoholy, polyvinylpyrrolidon nebo ethery celulózy. Emulgátory, které lze použít, jsou neionogenní emulgátory, pokud je to vhodné, také iontové emulgátory.

55

V určitých případech může být výhodné použít směsi dvou nebo více nových fotoiniciátorů. Je samozřejmě možné použít směsi známých fotoiniciátorů (c), například směsi kafrechinonu, benzo-
 5 fenonu, derivátů benzofenonu, acetofenonu, derivátů acetofenonu, například α -hydroxycyklo-
 alkylfenylketony nebo 2 hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanonu, dialkoxyacetofenony,
 α -hydroxy- nebo α -aminoacetofenony, například (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfo-
 linoethan, (4-morfolinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-aryol-1,3-dioxolany,
 10 benzoinalkylethery a benzilketaly, například dimethylbenzilketal, fenylglyoxalové estery a jejich
 deriváty, dimerní fenylglyoxalové estery, diacetyl, perestery, například benzofenontetrakarboxy-
 lové perestery, jak je popsáno například v EP 126541, monoacylfosfinoxidy, například (2,4,6-
 trimethylbenzoyl)difenylfosfinoxid, bisacylfosfinoxidy, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-tri-
 15 methylpentyl)fosfinoxid, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-fenylfosfinoxid, bis(2,4,6-trimethylben-
 zoyl)-2,4-dipentoxyfenylfosfinoxid, trisacylfosfinoxidy, halogenmethyltriaziny, například 2-[2-
 (4-methoxyfenyl)viny]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-methoxyfenyl)-4,6-bis-tri-
 chlormethyl[1,3,5]triazin, 2-(3,4-dimethoxyfenyl)-4,6-bis-trichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-
 methyl-4,6-bis-trichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-(p-N,N-di(ethoxykarbonylmethyl)aminofenyl)-
 4,6-di(trichlormethyl)-[1,3,5]triazin, 2-(4-methoxy-naftyl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]-
 triazin, 2-(1,4-benzodioxol-5-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[2-[4-(pentyloxy)-
 20 fenyl]ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-(2-(3-methyl-2-furanyl)-ethenyl)-4,6-
 bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[2-(5-methyl-2-furanyl)-ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-
 [1,3,5]triazin, 2-[2-(2,4-dimethoxy-fenyl)-ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-
 [2-(2-methoxyfenyl)ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl(1,3,5)triazin, 2-[2-[4-izopropyloxyfenyl]-
 ethenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[2-(3-chlor-4-methoxyfenyl)ethenyl]-4,6-bis-
 25 trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[2-brom-4-N,N-di(ethoxykarbonylmethyl)amino-fenyl]-4,6-
 bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[2-chlor-4-N,N-di(ethoxykarbonylmethyl)amino-fenyl]-
 4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[3-brom-4-N,N-di(ethoxykarbonylmethyl)amino-
 fenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[3-chlor-4-N,N-di(ethoxykarbonylmethyl)-
 amino-fenyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, nebo jiné halogenmethyltriaziny, jak je
 popsáno v G. Buhr, R. Dammel a C. Lindley Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269 (1989), a EP
 30 0262788; halogenmethylloxazolové fotoiniciátory, jako je popsáno v US 4 371 606 a US
 4 371 607; 1,2-disulfony, jak je popsáno v E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993); hexa-
 arylbisimidazolové a systémy hexaarylbisimidazol/koiniciátor, například ortho-chlorhexafenyl-
 bisimidazol kombinovaný s 2-merkaptobenzothiazolem, ferroceniové sloučeniny nebo titano-
 cenové sloučeniny, například bis(cyklopentadienyl)bis(2,6-difluor-3-pyrrylfenyl)titan.

Pokud se nové fotoiniciační systémy použijí v hybridních systémech, použijí se kromě nových
 volně radikálových tvrdidel kationtové fotoiniciátory, peroxidové sloučeniny, jako jsou benzoyl-
 peroxid (jiné vhodné peroxidy jsou popsány v patentu US 4 950 581 odstavec 19, řádky 17-25),
 40 aromatické sulfoniové, fosfoniové nebo jodoniové soli popsané například v patentu US
 4 950 581, odstavec 18, řádek 60 až odstavec 19, řádek 10 nebo cyklopentadienyl-aren-železnaté
 komplexní soli, například (η^8 -izopropylbenzen)(η^5 -cyklopentadienyl)železo(II)hexafluorofosfát,
 stejně jako estery oximů sulfonových kyselin, jako jsou například popsány v EP 780729.
 V kombinaci s novými fotoiniciátory mohou být také použity pyridiniové a (izo)chinoliniové soli
 45 popsané v EP 497531 a EP 441232.

Předmětem podle předkládaného vynálezu jsou prostředky obsahující kromě sloučenin vzorce I,
 II, III a IV nejméně jeden α -amoni-
 50 keton, zejména (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfo-
 linoethan.

Fotopolymerovatelné prostředky obvykle obsahují 0,005 až 25 % hmotnostních, s výhodou 0,01
 až 10 % hmotnostních, zejména 0,01 až 5 % hmotnostních fotoiniciátoru vzhledem k hmotnosti
 pevného prostředku. Pokud se použijí směsi iniciátorů, množství odpovídá součtu všech přida-
 55 ných fotoiniciátorů. Množství tedy buď odpovídá fotoiniciátoru (b), nebo fotoiniciátorům (b) + (c).

Fotopolymerovatelné prostředky mohou být použity pro různé účely, například jako tiskařské inkousty, jako čiré vrchní nátěry, jako bílé vrchní nátěry například dřeva nebo kovů, jako práškové laky, jako nátěrové hmoty, mimo jiné pro papír, dřevo, kovy nebo plasty, jako nátěry tvrditelné denním světlem pro značení budov a silnic, pro fotografickou reprodukční techniku, pro holografické záznamové materiály, pro techniky zaznamenání obrazu nebo pro výrobu tiskových desek, které se mohou vyvíjet organickými rozpouštědly nebo vodnými alkáliemi, pro výrobu masek pro filmový tisk, jako zubní plniva, jako adheziva, jako adheziva citlivá na tlak, jako laminovací pryskyřice, jako látky odolávající leptání, jako látky odolné galvanickému pokovování nebo jako permanentní chránidla, jak pro kapalné, tak pro suché filmy, jako fotostrukturovatelné dielektrikum a jako pájecí masky pro tištěné elektrické obvody a elektrické obvody, jako chránidla při výrobě barevných filtrů pro různé aplikace v displejích nebo pro generování struktur při výrobě plazmových panelů a elektroluminiscenčních panelů (jako je například popsáno v US 5 853 446, EP 863534, JP 09-244230-A, JP 10-62980-A, JP 08-171863-A, JP 08-171863-A, US 5 840 465, EP 855731, JP 05-271576-A, JP 05-67405-A) při výrobě optických spínačů, optických mřížek (interferenčních mřížek), světelných obvodů, pro výrobu trojrozměrných výrobků pomocí tvrzení hmoty (UV tvrzení průhledných forem) pomocí stereolitografických technik, jak je popsáno například v US 4 575 330, za vzniku směsných materiálů (například styrenových polyesterů, které mohou, pokud je to vhodné, obsahovat skelná vlákna a/nebo jiná vlákna a jiné přísady) a jiných silnovrstvých prostředků, pro potahování nebo zatavování složek a integrovaných obvodů nebo jako povlaky optických vláken nebo pro výrobu optických čoček, například kontaktních čoček nebo Fresnelových čoček. Prostředky podle předkládaného vynálezu jsou dále vhodné pro výrobu lékařských zařízení, pomůcek nebo implantátů. Dále jsou prostředky podle předkládaného vynálezu vhodné pro přípravu gelů s termotropními vlastnostmi, jak je popsáno například v DE 19700064 a EP 678534.

Nové fotoiniciátory mohou být dále použity jako iniciátory pro emulzní polymeraci, řetězovou polymeraci nebo suspenzní polymeraci, jako iniciátory polymerace pro upevnění uspořádání kapalně krystalických monomerů a oligomerů nebo jako iniciátory pro upevnění barev na organických materiálech.

V nátěrových materiálech se často používají směsi prepolymeru s polynenasycenými monomery, které mohou dále také obsahovat mononenasycený monomer. V tomto případě je to prepolymer, kdo určuje vlastnosti nátěrového filmu a jeho změnou je možné ovlivnit vlastnosti tvrzeného filmu. Polynenasycený monomer zde působí jako zesilující činidlo, které zajistí nerozpustnost filmu. Mononenasycené monomery působí jako reaktivní ředidla, která se použijí pro snížení viskozity bez nutnosti použít rozpouštědlo.

Nenasycené polyesterové pryskyřice se obvykle použijí v dvousložkových systémech společně s mononenasyceným monomerem, s výhodou styrenem. Pro plastické hmoty, jejichž tvrdost se mění působením světla, se použijí obvykle specifické jednosloučeninové systémy, například polymaleinimidy, polychalkony nebo polyimidy, jak je popsáno v DE 2308830.

Nové fotoiniciátory a jejich směsi se mohou také použít pro polymeraci práškových nátěrů tvrditelných záření. Práškové nátěry mohou být založeny na pevných pryskyřicích a monomerech obsahujících reaktivní dvojné vazby, například maleáty, vinylethery, akryláty, akrylamidy a jejich směsi. Volně radikálové práškové nátěry tvrditelné UV záření mohou být připraveny smísením nenasyčených polyesterových pryskyřic s pevnými akrylamidy (například methylmethakrylamidoglykoláty) a novým volně radikálovým iniciátorem, jako jsou prostředky popsané například v článku „Radiation Curing of Powder Coating“, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 od M. Wittig a Th. Gohmann. Práškové nátěry mohou také obsahovat pojiva, jak je popsáno například v DE 4228514 a v EP 636669. Volně radikálové UV tvrditelné práškové nátěry mohou být také připraveny smísením nenasyčených polyesterových pryskyřic s pevnými akryláty, methakryláty a vinylethery a s novým fotoiniciátorem (nebo směsí fotoiniciátorů). Práškové nátěry mohou také obsahovat pojiva, která jsou popsána například v DE 4228514 a v EP 636669. UV záření tvrditelné práškové nátěry mohou dále obsahovat bílé nebo

barevné pigmenty. Například se může s výhodou použít oxid titaničitý v koncentracích do 50 % hmotnostních, čímž se získá tvrzený práškový nátěr s dobrou kryvostí. Způsob obvykle zahrnuje elektrostatické nebo tribostatické stříkání prášku na substrát, například kov nebo dřevo, roztavení prášku teplem a potom, jakmile vznikne hladký film, tvrzení nátěru ultrafialovým a/nebo viditelným zářením, za použití střednětlakých rtuťových lamp, lamp na bázi halogenidů kovů nebo xenonových lamp. Zvláštní výhodou práškových nátěrů tvrditelných zářením před prostředky tvrditelnými teplem je, že doba jejich tekutosti po roztavení částic prášku může být prodloužena, čímž se zajistí vznik hladkého nátěru s vysokým leskem. Narozdíl od teplem tvrditelných systémů mohou být práškové nátěry tvrditelné zářením zpracovány tavením při nižších teplotách, bez nežádoucího zkrácení životnosti. Z tohoto důvodu jsou také vhodné jako nátěry substrátů citlivých na teplo, například dřeva nebo plastů. Kromě systému nových fotoiniciátorů mohou práškové prostředky také obsahovat UV absorbery. Vhodné příklady jsou uvedeny v oddíle 1 až 8.

Nové prostředky tvrditelné zářením jsou vhodné například jako nátěrové materiály pro všechny druhy substrátů, například dřeva, textilií, papíru, keramiky, skla, plastů, jako jsou polyestery, polyethylterefthalát, polyolefiny nebo acetát celulózy, zejména ve formě filmů, a také kovů, jako je hliník, měď, nikl, železo, zinek, mangan nebo kobalt a GaAs, křemíku nebo oxidu křemičitého, na které se má nanést ochranná vrstva nebo na kterých se má, pomocí expozice předlohy, vytvořit obraz.

Natírání substrátů může být provedeno nanesením kapalného prostředku, roztoku nebo suspenze na substrát. Výběr rozpouštědla a koncentrace závisí na typu prostředku a technice natírání. Rozpouštědlo může být inertní, to znamená, že nepodléhá chemické reakci se složkami a je možné jej znovu po nanesení odstranit během sušení. Příklady vhodných rozpouštědel jsou ketony, ethery a estery, jako je methylethylketon, izobutylmethylketon, cyklopentanon, cyklohexanon, N-methylpyrrolidon, dioxan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethan, ethylacetát, n-butylacetát, ethyl-3-ethoxypropionát, 2-methoxypropylacetát, methyl-3-methoxypropionát, 2-heptanon, 2-pentanon a ethyllaktát.

Roztok se nanáší na substrát pomocí běžných nátěrových postupů, například rotačním nanášením, nanášením ponorem, nožovým natíráním, clonovým nanášením, natíráním štětcem, stříkáním, zejména elektrostatickým stříkáním a natíráním strojem a protiběžným válcem, a také pomocí elektroforetického nanesení. Je také možné nanést fotocitlivou vrstvu na provizorní, flexibilní nosič a potom nanést na koncový substrát, například panel s poměděným obvodem nebo na skleněný substrát přenést vrstvu pomocí laminace.

Nanesené množství (tloušťka nátěru) a povaha substrátu (podkladová vrstva) jsou závislé na požadovaném použití. Tloušťka nátěru se obvykle pohybuje mezi 0,1 μm až více než 100 μm , například 0,1 μm až 1 cm, s výhodou 1 μm až 1000 μm .

Nové prostředky citlivé na záření lze dále použít jako negativní ochranu o velké citlivosti ke světlu, kterou je možno vyvinout ve vodně alkalickém médiu bez zvětšení objemu. Prostředky jsou vhodné jako fotorezisty pro elektroniku, jako je ochrana při elektrolytickém pokovování, ochrana při leptání, jak kapalných, tak suchých filmů, ochrana při pájení, jako ochrana při výrobě barevných filtrů pro použití u různých displejů nebo při výrobě struktur při zpracování plazmových panelů a elektroluminiscenčních displejů, při výrobě tiskařských desek, jako jsou ofsetové tiskové desky nebo sítotiskové desky, pro výrobu tiskových forem pro knihtisk, planografický tisk, hlubotisk nebo při výrobě forem pro sítotisk, pro výrobu trojrozměrných kopií, například při výrobě textu v brailově písmu, pro výrobu známek, pro použití při chemickém frézování nebo jako mikrorezistů při výrobě integrovaných obvodů. Prostředky mohou být dále použity jako fotošablonová dielektrická vrstva nebo povlak, opouzdřovací materiál a izolační povlak při výrobě počítačových čipů, desek s plošnými spoji nebo jiných elektrických nebo elektronických komponent. Je možné použít různé nosiče vrstev a podmínky zpracování substrátů povlaků.

Protože fototvrditelné prostředky podle předkládaného vynálezu mají dobrou tepelnou stabilitu a jsou dostatečně odolné k inhibici kyslíkem, jsou zvláště vhodné pro výrobu barevných filtrů nebo

barevných mozaikových systémů, jako je popsáno například v EP 320 264. Barevné filtry se obvykle používají při výrobě LCD displejů, projekčních systémů a snímačů obrazu. Barevné filtry se mohou například použít pro displeje a snímače obrazu u televizních přijímačů, videomonitorů nebo počítačů, v technologii plochých displejových panelů a tak dále.

5

Při procesu vzniku barevného filtru se barvicí látky, barvy a pigmenty červené, zelené a modré barvy přidají k pryskyřicovému prostředku citlivému na světlo podle předkládaného vynálezu za vzniku vrstvy pryskyřicovitého prostředku citlivého na světlo jakékoli barvy na transparentním substrátu, a potom se zpracují například exponováním, vyvinutím a podle potřeby zahřátím za vzniku optického obrazu.

10

Vyvíjení se provádí promytím plochy, která se nepolymerovala, vhodným alkalickým vyvíjecím roztokem. Tento způsob se zopakuje za vzniku obrazu o mnoha barvách.

15

V pryskyřicových prostředcích podle předkládaného vynálezu citlivých na světlo, podle způsobu, při kterém se vytvoří nejméně jeden nebo více obrazových prvků na průhledném substrátu a potom se provede expozice ze strany průhledného substrátu, na které nevznikly výše uvedené obrazové prvky, mohou být výše uvedené obrazové prvky využity jako maska stínící světlu. Je možné tvrdit všechny části, na kterých výše uvedené obrazové prvky nevznikly. Dále je v tomto případě také možné vyvinout a odstranit část dílu, na kterém výše uvedené obrazové jednotky nevznikly, pomocí masky, která světlu stíní částečně.

20

Protože v obou případech nevznikají žádné mezery mezi obrazovými prvky, které vznikly nejdříve, a které vznikly později, prostředky podle předkládaného vynálezu jsou také vhodné například pro přípravu materiálů pro barevné filtry. Konkrétně se k pryskyřicovému prostředku citlivému na světlo podle předkládaného vynálezu přidají barvicí látky, barvy a pigmenty červené, zelené a modré barvy a opakuje se způsob vytváření obrazu za vzniku obrazových prvků červené, zelené a modré barvy. Potom se pryskyřicový prostředek citlivý na světlo, ke kterému se přidá například černá barvicí látka, nanese na celý povrch. Potom se může provést celková expozice (nebo částečná expozice přes masku stínící světlu) za vzniku obrazových prvků černé barvy na celém prostoru (nebo na částí oblastí masky stínící světlu) mezi obrazovými prvky červené, zelené a modré barvy.

25

30

Kromě způsobu, kdy se pryskyřicový prostředek citlivý na světlo potahuje na substrát a suší se, se pryskyřicový prostředek podle předkládaného vynálezu může také použít pro materiály pro přenos vrstvy. To znamená, že se pryskyřicový prostředek citlivý na světlo po vrstvách nanese přímo na dočasný nosič, s výhodou na polyethylentereftalátový film nebo na polyethylentereftalátový film, na který je nanesena vrstva stínící kyslíku a odlupovací vrstva nebo odlupovací vrstva a vrstva stínící kyslíku. Obvykle se odstranitelný krycí plát ze syntetické pryskyřice připevní laminováním a povrch se tak chrání při manipulaci. Dále se může také nanést strukturovaná vrstva, ve které jsou vrstva termoplastické pryskyřice rozpustná v alkalickém prostředí a mezivrstva nanesená na dočasném nosiči a na této vrstvě je nanesena další vrstva pryskyřicového prostředku citlivého na světlo (JP-A-173320).

35

40

Výše uvedený krycí plát se před použitím odstraní a vrstva pryskyřicového prostředku citlivého na světlo se laminuje na trvalý povrch. Potom se provede odloupení mezi touto vrstvou a přechodným nosičem, pokud je přítomna vrstva stínící kyslíku a odlupovací vrstva, mezi odlupovací vrstvou a vrstvou stínící kyslíku, pokud jsou přítomny odlupovací vrstva a vrstva stínící kyslíku a mezi přechodným nosičem a vrstvou pryskyřicového prostředku citlivého na světlo, pokud není přítomna buď odlupovací vrstva, nebo vrstva stínící kyslíku a přechodný nosič se odstraní.

50

Jako podklady pro barevné filtry je možné použít kovové nosiče, skleněné nosiče, keramiku a filmy ze syntetických pryskyřic. Sklo a syntetické pryskyřice, které jsou průhledné a mají výbornou rozměrovou stabilitu, jsou zvláště výhodné.

55

Tloušťka vrstvy pryskyřicového prostředku citlivého na světlo je obvykle 0,1 až 50 μm , zejména 1 až 5 μm .

5 Jako vyvíjecí roztoky pro pryskyřicové prostředky citlivé na světlo podle předkládaného vynálezu se používají zředěné vodné roztoky alkalických látek a dále se přidá roztok připravený přidáním malého množství organického rozpouštědla mísitelného s vodou.

10 Příklady vhodných alkalických látek zahrnují hydroxidy alkalických kovů (například hydroxid sodný a hydroxid draselný), uhličitany alkalických kovů (například uhličitán sodný a uhličitán draselný), hydrogenuhličitany alkalických kovů (například hydrogenuhličitán sodný a hydrogenuhličitán draselný), křemičitany alkalických kovů (například křemičitán sodný a křemičitán draselný), metakřemičitany alkalických kovů (například metakřemičitán sodný a metakřemičitán draselný), triethanolamin, diethanolamin, monoethanolamin, morfolin, tetraalkylamoniumhydroxidy (například tetramethylamoniumhydroxid) nebo fosforečnan sodný. Koncentrace alkalické
15 látky je 0,01 až 30 % hmotnostních a pH je s výhodou 8 až 14.

Vhodná organická rozpouštědla, která jsou mísitelná s vodou zahrnují methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, diacetonalkohol, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykolmono n-butylether, benzylalkohol, aceton, methylethylketon, 20 cyklohexanon, epsilon-kaprolakton, gama-butylolakton, dimethylformamid, dimethylacetamid, hexamethylfosforamid, ethyllaktát, methyllaktát, epsilon-kaprolaktym a N-methylpyrrolidon. Koncentrace organického rozpouštědla, které je mísitelné s vodou, je 0,1 až 30 % hmotnostních.

Dále se mohou přidat obecně známá povrchově aktivní činidla. Koncentrace povrchově aktivní
25 látky je s výhodou 0,001 až 10 % hmotnostních.

Vyvíjecí roztok se může použít buď ve formě lázně, nebo postřiku. Aby se odstranily netvrzené podíly vrstvy pryskyřicového prostředku citlivého na světlo, mohou se zkombinovat způsoby, jako je broušení rotačním kartáčem a otírání vlhkou houbou. Obvykle se teplota vyvíjecího
30 roztoku pohybuje s výhodou od teploty místnosti do 40 °C. Doba vyvíjení se může měnit podle specifického druhu pryskyřicového prostředku citlivého na světlo, alkalinity a teploty vyvíjecího roztoku a druhu a koncentraci organického rozpouštědla v případě, že se přidá. Obvykle se pohybuje od 10 sekund do 2 minut. Po procesu vyvíjení je možné zařadit krok promytí.

35 Konečné zpracování teplem se obvykle provádí po vyvíjení. Nosič s vrstvou, která se fotopolymeruje expozicí (dále nazýváno fototvrzená vrstva) se tedy zahřívá v elektrické peci a sušárně nebo se fototvrzená vrstva ozařuje infračervenou lampou nebo se zahřívá na horké plotně. Teplota a doba zahřívání závisí na použitém prostředku a tloušťce vzniklé vrstvy. Obvykle se zahřívá s výhodou na 120 až 250 °C po dobu 5 až 60 minut.

40 Prostředky citlivé na světlo podle předkládaného vynálezu se mohou vhodně použít pro vznik barevného filtru, ale vynález se neomezuje pouze na toto použití. Jsou také vhodné pro záznamové materiály, displeje, displejové prvky, barvy a tiskařské inkousty.

45 Protože mají fototvrditelné prostředky podle předkládaného vynálezu dobrou tepelnou stabilitu a jsou dostatečně odolné vůči inhibici kyslíkem, jsou zvláště vhodné pro výrobu barevných filtrů nebo barevných mozaikových systémů, jak je popsáno například v EP 320 264. Barevné filtry se obvykle používají při výrobě LCD displejů, projekčních systémů a snímačů obrazu. Barevné filtry se obvykle připraví vytvořením červených, zelených a modrých obrazových prvků a černé matrice na skleněném podkladu. Při těchto procesech se mohou použít fototvrditelné prostředky
50 podle předkládaného vynálezu. Zvláště výhodný způsob použití zahrnuje potažení substrátu prostředkem podle předkládaného vynálezu, sušení nátěru krátkým zahřátím, plošné vystavení nátěru aktinickému záření a potom vyvinutí plochy vodně alkalickým vyvíjecím roztokem a popřípadě zahřátím. Tedy, postupným nanášením červeně, zeleně a modře pigmentovaného nátěru, v jakémkoli pořadí, na povrch tímto způsobem se může připravit vrstva barevného filtru
55

s červenými, zelenými a modrými obrazovými prvky. Barevné filtry se mohou použít například pro displeje a snímače obrazu v televizních přijímačích, videomonitorech nebo počítačích, v technologii plochých displejů a podobně.

5 Pigment, který může být součástí prostředku podle předkládaného vynálezu, včetně pigmentovaných barevných ochranných filtrových prostředků, je s výhodou zpracovaný pigment, například práškový nebo pastový prostředek připravených jemným dispergováním pigmentu do alespoň jedné pryskyřice vybrané ze skupiny, kterou tvoří kyselina akrylová, kopolymer vinylchlorid/vinylacetát, pryskyřice na bázi kyseliny maleinové a pryskyřice na bázi ethylcelulózy.

10

Mezi červené pigmenty patří například samotné pigmenty antrachinového typu, samotné pigmenty perylenového typu nebo směsi obsahující alespoň jeden z nich a žlutý pigment disazotypu nebo žlutý pigment izoindolinového typu, zejména C. I. Pigment Red 177 samotný, C. I. Pigment Red 155 samotný nebo směs obsahující nejméně jeden pigment ze skupiny obsahující C. I. Pigment Red 177, C. I. Pigment Red 155 a C. I. Pigment Yellow 83 nebo C. I. Pigment Yellow 139 („C. I.“ znamená Color Index, což je termín, který je odborníkům v této oblasti známý a veřejně dostupný). Dalšími vhodnými příklady pigmentů jsou C. I. Pigment Red 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 a C. I. Pigment Yellow 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 a C. I. Pigment Orange 43.

20

Mezi zelené pigmenty patří například samotné pigmenty halogenovaného ftalokyaninového typu nebo jejich směs se žlutým pigmentem disazo typu nebo žlutým pigmentem izoindolinového typu, zejména C. I. Pigment Green 7 samotný, C. I. Pigment Green 36 samotný, C. I. Pigment Green 37 samotný nebo směs obsahující nejméně jeden člen skupiny, kterou tvoří C. I. Pigment Green 7, C. I. Pigment Green 36 C. I. Pigment Green 37, C. I. Pigment Green 136 a C. I. Pigment Yellow 83 nebo C. I. Pigment Yellow 139. Dalšími vhodnými zelenými pigmenty jsou C. I. Pigment Green 15 a 25.

25

Příklady vhodných modrých pigmentů jsou pigmenty ftalokyaninového typu, které použijí buď samotné, nebo v kombinaci s fialovým pigmentem dioxazinového typu, například kombinace C. I. Pigment Blue 15:3 a C. I. Pigment Violet 23. Dalšími příklady modrých pigmentů jsou C. I. Blue 15:3, 15:4, 15:6, 16 a 60, tj. Ftalokyanin C. I. Pigment Blue 15:3, nebo Ftalokyanin C. I. Pigment Blue 22, 28, C. I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 a C. I. Orange 73.

30

Pigmenty černé matrice fotopolymerního prostředku s výhodou zahrnují alespoň jeden člen vybraný ze skupiny, kterou tvoří uhlík, titanová černá a oxid železa. Mohou se však použít směsi jiných pigmentů, které mají celkově černý vzhled. Například se může také použít C. I. Pigment Black 1 a 7 samotný nebo v kombinaci.

35

Pro všechny barvy se také mohou použít kombinace více než dvou pigmentů. Při použití jako barevných filtrů jsou zvláště vhodné práškově zpracované pigmenty připravené jemným dispergováním výše uvedených pigmentů do pryskyřice.

40

Koncentrace pigmentu v celé pevné složce (pigmenty různých barev a pryskyřice) se například pohybuje v rozmezí 5 až 80 % hmotnostních, zejména v rozmezí 20 až 40 % hmotnostních.

45

Pigmenty v ochranných barevných filtrech mají s výhodou střední průměr částic menší než je vlnová délka viditelné světla (40 až 700 nm). Výhodný je střední průměr částic < 100 nm.

50

Koncentrace pigmentu v celé pevné složce v každé barvě se pohybuje v rozmezí 5 až 80 % hmotnostních, s výhodou 20 až 45 % hmotnostních.

55

Pokud je to nutné, pigmenty ve fotocitlivém prostředku se mohou stabilizovat předběžným zpracováním pigmentů s dispergujícím činidlem, čímž se zvýší stabilita disperze pigmentu v kapalném prostředku.

Příklady ochranných barevných filtrů, prostředků obsahujících takové ochranné prvky a podmínky zpracování jsou uvedeny v T. Kudo a kol., Jpn. J. Appl. Phys. díl 37 (1998) 3594; T. Kudo a kol., J. Photopolym. Sci. Technol. díl 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, str. 515-518; US 5 368 976; US 5 800 952; US 5 882 843; US 5 879 855; US 5 866 298; 5 US 5 863 678; JP 06-230212-A; EP 320 264; JP 09-269410-A; JP 10-221843-A; JP 01-090516-A; JP 10-171119-A, US 5 821 016, US 5 847 015, US 5 882 843, US 5 719 008, EP 881541, nebo EP 902327.

10 Fotoiniciátory podle předkládaného vynálezu se mohou použít v barevných ochranných filtrech, například jak je uvedeno v příkladech výše nebo mohou částečně nebo úplně nahradit známé fotoiniciátory v takových ochranných prostředcích. Odborníkům v této oblasti bude zřejmé, že použití nových fotoiniciátorů podle předkládaného vynálezu se neomezuje pouze na specifické příklady pryskyřic, zesilovačů a prostředků barevných ochranných filtrů uvedených výše, ale 15 mohou se použít ve spojení s jakoukoli radikálově polymerovatelnou složkou v kombinaci s barvivem nebo barevným pigmentem nebo latentním pigmentem za vzniku barevného fotocitlivého inkoustového filtru nebo ochranného barevného filtru.

Předmětem podle předkládaného vynálezu je tedy také barevný filtr připravený nanesením červeného, zeleného a modrého (RGB) barevného prvku a popřípadě černé matrice, přičemž všechny 20 složky obsahují fotocitlivou pryskyřici a pigment na průhledném substrátu a připojení průhledné elektrody buď na povrch substrátu, nebo na povrch vrstvy barevného filtru, kde jmenovaná fotocitlivá pryskyřice obsahuje polyfunkční akrylátový monomer, organické polymerní pojivo a fotopolymerační iniciátor vzorce I, II, III a IV, který je popsán výše. Monomerní a pojivová 25 složka, stejně jako vhodné pigmenty jsou popsány výše. Při výrobě barevných filtrů může být průhledná elektroda nanесena buď na povrch průhledného substrátu, nebo na povrch červené, zelené a modré jednotky a černé matrice. Průhledným substrátem je například skleněný substrát, který má navíc na povrchu vrstvu elektrody.

30 Je výhodné nanést mezi barevné plochy různé barvy černou matici, čímž se zvýší kontrast barevného filtru.

Místo tvorby černé matrice pomocí fotocitlivého prostředku a šablonování černého fotocitlivého prostředku fotolitograficky expozicí šablony (tj. pomocí vhodné masky) za vzniku černé šablony 35 oddělující červené, zelené a modré plochy na průhledném substrátu, je alternativně možné použít anorganickou černou matici. Taková anorganická černá matrice se může vytvořit nanesením (tj. pokovováním) kovového (například chromového) filmu na průhledný substrát pomocí vhodné techniky, například za použití fotolitografického šablonování za použití ochrany proti leptání, leptáním anorganické vrstvy na místech nechráněných ochranou proti leptání a potom odstraněním zbývající ochrany proti leptání. 40

Při způsobu výroby barevných filtrů existují různé známé postupy jak a jakými kroky nanést černou matici. Může být nanесena buď přímo na průhledný substrát před přípravou červeného, 45 zeleného a modrého (RGB) barevného filtru, jak již bylo zmíněno výše, nebo může být nanесena na substrát po přípravě RGB barevného filtru.

V různých provedeních barevných filtrů pro displeje z kapalných krystalů, podle US 5 626 796, může být také černá matrice nanесena na substrát proti substrátu nesoucímu RGB barevný filtr, který je oddělen od černé matrice kapalněkrystalickou vrstvou. 50

Pokud se průhledná elektrodová vrstva nanесе po nanesení RGB barevných filtrových prvků a popřípadě černé matrice, může se na vrstvu barevného filtru před nanesením elektrodové vrstvy dále nanést jako ochranná vrstva krycí film, například jako je popsáno v US 5 650 263.

Odborníkům v této oblasti bude zřejmé, že fotocitlivé prostředky podle předkládaného vynálezu se mohou použít pro generování červených, zelených a modrých obrazových jednotek a černé matrice, při výrobě barevných filtrů bez ohledu na výše uvedené rozdíly při zpracování, bez
 5 ohledu na další vrstvy, které mohou být naneseny a bez ohledu na rozdíly ve vzhledu barevného filtru. Použití prostředků podle předkládaného vynálezu pro přípravu barevných jednotek nelze omezovat různými vzhledy a způsoby přípravy těchto barevných filtrů.

Organické polymerní pojivo v barevném ochranném filtru s výhodou obsahuje kopolymer rozpustný v alkalickém prostředí obsahující, jako další polymerovatelnou monomerní jednotku,
 10 alespoň nenasycenou organickou kyselinu, jako je kyselina akrylová, kyselina methakrylová a podobně. Je výhodné použít jako další ko-monomer v polymerním pojivu ester nenasycené organické kyseliny, jako je methylakrylát ethyl(meth)akrylát, benzyl(meth)akrylát, styren a podobně, čímž se vyváží vlastnosti, jako je rozpustnost v alkalickém prostředí, adhezní pevnost, chemická odolnost a tak dále.

Organické polymerní pojivo může být buď náhodný kopolymer, nebo blokový kopolymer, jak je popsáno například v US 5 368 976.

Barevné ochranné filtry podle předkládaného vynálezu s výhodou obsahují dále nejméně jednu
 20 další polymerovatelnou monomerní sloučeninu.

Jako další polymerovatelné monomery obsahující ethylenicky nenasycenou dvojnou vazbu použité podle předkládaného vynálezu se mohou například použít následující sloučeniny samotné
 25 nebo kombinaci s jinými monomery. Specificky mezi ně patří t-butyl(meth)akrylát, ethylen-glykoldi(meth)akrylát, 2-hydroxypropyl(meth)akrylát, triethylenglykoldi(meth)akrylát, trimethylolpropantri(meth)akrylát, 2-ethyl-2-butylpropandioldi(meth)akrylát, pentaerythritoltri(meth)akrylát, pentaerythritoltetra(meth)akrylát, dipentaerythritolhexa(meth)akrylát, dipentaerythritolpenta(meth)akrylát, polyoxyetylovaný trimethylolpropantri(meth)akrylát, tris(2-(meth)akryloyloxyethyl)izokyanurát, 1,4-diizopropenylbenzen, 1,4-dihydroxybenzen(meth)akrylát, dekamethylenglykoldi(meth)akrylát, styren, diallylfumarát, triallyltrimellitát, lauryl(meth)akrylát, (meth)akrylamid a xylenbis(meth)akrylamid. Dále je možné použít reakční produkt sloučeniny obsahující hydroxylovou skupinu, jako 2-hydroxyethyl(meth)akrylát, 2-hydroxypropyl(meth)akrylát, a polyethylenglykolmono(meth)akrylát s diizokyanátem, jako je hexamethylendiizokyanát, toluendiizokyanát a xylendiizokyanát. Zvláště výhodné jsou pentaerythritoltetraakrylát, dipentaerythritolhexaakrylát, dipentaerythritolpentaakrylát a tris(2-acyloyloxyethyl)izokyanurát.
 35

V barevných ochranných filtrových prostředcích je celkové množství monomerů obsažených ve fotopolymerovatelném prostředku s výhodou 5 až 80 % hmotnostních, zejména 10 až 70 % hmotnostních vzhledem ke všem složkám prostředku.
 40

Jako pojivo použité v barevných ochranných filtrech, které je rozpustné v alkalickém vodném roztoku a nerozpustné ve vodě, se může použít například homopolymer polymerovatelné sloučeniny obsahující jednu nebo více kyselinových skupin a jednu nebo více polymerovatelných
 45 nenasycených vazeb na molekulu nebo kopolymer dvou nebo více takových druhů a kopolymer jedné nebo více polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více nenasycených vazeb kopolymerovatelných s těmito sloučeninami a neobsahujících žádné kyselinové skupiny. Takové sloučeniny se mohou získat kopolymerací jednoho nebo více druhů nízkomolekulárních sloučenin obsahujících jednu nebo více kyselinových skupin a jednu nebo více polymerovatelných
 50 nenasycených vazeb na molekulu s jednou nebo více polymerovatelnými sloučeninami obsahujícími jednu nebo více nenasycených vazeb kopolymerovatelných s těmito sloučeninami a neobsahujícími žádné kyselinové skupiny. Příklady kyselinových skupin jsou skupina -COOH, skupina -SO₃H, skupina -SO₂NHCO-, fenolická hydroxylová skupina, skupina -SO₂NH- a skupina -CO-NH-CO-. Mezi těmito sloučeninami jsou výhodné vysokomolekulární sloučeniny obsahující skupinu -COOH.
 55

Příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více kyselinových skupin a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb na molekulu zahrnují následující sloučeniny:

5 Akrylová kyselina, methakrylová kyselina, itakonová kyselina, krotonová kyselina, maleinová kyselina, vinylbenzoová kyselina a skořicová kyselina jsou příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více skupin $-\text{COOH}$ a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb na molekulu.

10 Vinylbenzensulfonová kyselina a 2-(meth)akrylamid-2-methylpropanosulfonová kyselina jsou příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více skupin $-\text{SO}_3\text{H}$ a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb.

15 N-methylsulfonyl(meth)akrylamid, N-ethylsulfonyl(meth)akrylamid, N-fenylsulfonyl(meth)akrylamid a N-(p-methylfenylsulfonyl)(meth)akrylamid jsou příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více skupin $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb.

20 Příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více fenolických hydroxylových skupin a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb na molekulu zahrnují hydroxyfenyl(meth)akrylamid, dihydroxyfenyl(meth)akrylamid, hydroxyfenylkarbonyloxyethyl(meth)akrylát, hydroxyfenyloxyethyl(meth)akrylát, hydroxyfenylthioethyl(meth)akrylát, dihydroxyfenylkarbonyloxyethyl(meth)akrylát, dihydroxyfenyloxyethyl(meth)akrylát a dihydroxyfenylthioethyl(meth)akrylát.

25 Příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více skupin $-\text{SO}_2\text{NH}-$ a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb na molekulu zahrnují sloučeniny vzorce (a) nebo (b):

30 $\text{CH}_2=\text{CHA}_1-\text{Y}_1-\text{A}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{A}_3$ (a) $\text{CH}_2=\text{CHA}_4-\text{Y}_2-\text{A}_5-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{A}_6$ (b)

kde Y_1 a Y_2 obě jsou skupina $-\text{COO}-$, skupina $-\text{CONA}_7-$ nebo jednoduchá vazba; A_1 a A_4 jsou obě atom vodíku nebo methylová skupina; A_2 a A_5 jsou obě alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě obsahující substituent, cykloalkylenová skupina, arylenová skupina nebo arylalkylenová skupina nebo alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, do které je vložena etherová skupina a thioetherová skupina, cykloalkylenová skupina, arylenová skupina nebo arylalkylenová skupina; A_3 a A_6 jsou obě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě obsahující substituent, cykloalkylová skupina, arylová skupina nebo arylalkylová skupina; a A_7 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě obsahující substituent cykloalkylová skupina, arylová skupina nebo arylalkylová skupina.

45 Polymerovatelné sloučeniny obsahující jednu nebo více skupin $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ a jednu nebo více polymerovatelných nenasyčených vazeb zahrnují maleimid a N-akryloylakrylamid. Tyto polymerovatelné sloučeniny se stávají vysokomolekulovými sloučeninami obsahujícími skupinu $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$, kde kruh společně s primárním řetězcem vznikají polymerací. Dále se také mohou použít deriváty kyseliny methakrylové a deriváty kyseliny akrylové obsahující skupinu $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$. Takové deriváty kyseliny methakrylové a deriváty kyseliny akrylové zahrnují například deriváty methakrylamidu, jako je N-acetylmethakrylamid, N-propionylmethakrylamid, N-butanoylmethakrylamid, N-pentanoylmethakrylamid, N-dekanoylmethakrylamid, N-dodekanoylmethakrylamid, N-benzoylmethakrylamid, N-(p-methylbenzoyl)methakrylamid, N-(p-chlorbenzoyl)methakrylamid, N-(naftylkarbonyl)methakrylamid, N-(fenylacetyl)methakrylamid a 4-methakryloylaminofthalimid a deriváty acrylamidu obsahující stejné substituenty, jako je uvedeno výše. Tyto polymerovatelné sloučeniny polymerují na sloučeniny obsahující skupinu

55 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ v postranním řetězci.

Příklady polymerovatelných sloučenin obsahujících jednu nebo více polymerovatelných nenasy-
 cených vazeb a neobsahujících žádné kyselinové skupiny zahrnují sloučeniny obsahující polyme-
 rovatelnou nenasyčenou vazbu vybrané ze skupiny, kterou tvoří (meth)akryláty, (meth)akryl-
 amidy, akrylické sloučeniny, vinyletery, vinylestery, styreny, krotonáty a specificky zahrnují
 5 (meth)akryláty, jako je alkyl(meth)akrylát nebo substituovaný alkyl(meth)akrylát (například
 methyl(meth)akrylát, ethyl(meth)akrylát, propyl(meth)akrylát, izopropyl(meth)akrylát, butyl-
 (meth)akrylát, amyl(meth)akrylát, hexyl(meth)akrylát, cyklohexyl(meth)akrylát, ethylhexyl-
 (meth)akrylát, oktyl(meth)akrylát, t-oktyl(meth)akrylát, chlorethyl(meth)akrylát, allyl(meth)-
 10 akrylát, 2-hydroxyethyl(meth)akrylát, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl(meth)akrylát, 5 hydroxy-
 pentyl(meth)akrylát, trimethylolpropanmono(meth)akrylát, pentaerythritolmono(meth)akrylát,
 benzyl(meth)akrylát, methoxybenzyl(meth)akrylát, chlorbenzyl(meth)akrylát, furfuryl(meth)-
 akrylát, tetrahydrofurfuryl(meth)akrylát, fenoxylethyl(meth)akrylát a aryl(meth)akrylát, (napří-
 klad fenyl(meth)akrylát, kresyl(meth)akrylát a naftyl(meth)akrylát); (meth)akrylamidy, jako je
 15 (meth)akryl-amid, N-alkyl(meth)akrylamid (alkylová skupina zahrnuje například methylovou
 skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, butylovou skupinu, t-butylovou skupinu,
 heptylovou skupinu, oktylovou skupinu, ethylhexylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu,
 hydroxyetylovou skupinu a benzylovou skupinu), N-aryl(meth)akrylamid, (arylová skupina
 zahrnuje například fenylovou skupinu, tolylovou skupinu, nitrofenylovou skupinu, naftyllovou
 20 skupinu a hydroxyfenylovou skupinu), N,N-dialkyl(meth)akrylamid (alkylová skupina zahrnuje
 například methylovou skupinu, ethylovou skupinu, butylovou skupinu, izobutylovou skupinu,
 ethylhexylovou skupinu a cyklohexylovou skupinu), N,N-diaryl(meth)akrylamid (arylová
 skupina zahrnuje například fenylovou skupinu), N-methyl-N-fenyl(meth)akrylamid, N-
 hydroxyethyl-N-methyl(meth)akrylamid, N-2-acetoamidethyl N-acetyl(meth)akrylamid, N-
 25 (fenyl-sulfonyl)(meth)akrylamid a N-(p-methylfenylsulfonyl)(meth)akrylamid;

allylové sloučeniny, jako jsou allylestery (například allylacetát, allylkaproát, allylkaprylát, allyl-
 laurát, allylpalmitát, allylsteárat, allylbenzoát, allylacetacetát a allyllaktát) a allyloxyethanol;

vinyletery, jako je alkylvinylether (alkylová skupina zahrnuje například hexylovou skupinu,
 oktylovou skupinu, decylovou skupinu, ethylhexylovou skupinu, methoxyetylovou skupinu,
 30 ethoxyetylovou skupinu, chlorethyllovou skupinu, 1-methyl-2,2-dimethylpropylovou skupinu,
 2-ethylbutylovou skupinu, hydroxyetylovou skupinu, hydroxyethoxyetylovou skupinu,
 dimethylaminoetylovou skupinu, diethylaminoetylovou skupinu, butylaminoetylovou skupi-
 nu, benzylovou skupinu a tetrahydrofurfurylovou skupinu), vinylarylether (arylová skupina zahr-
 nuje například fenylovou skupinu, tolylovou skupinu, chlorfenylovou skupinu, 2,4-dichlor-
 35 fenylovou skupinu, naftyllovou skupinu a anthranylovou skupinu);

vinylestery jako je vinylbutylát, vinylizobutylát, vinyltrimethylacetát, vinyl-diethylacetát, vinyl-
 barát, vinylkaproát, vinylchloracetát, vinyl-dichloracetát, vinylmethoxyacetát, vinylbutoxyacetát,
 40 vinylfenylacetát, vinylacetoacetát, vinyl-laktát, vinyl-b-fenylbutylát, vinylcyklohexylkarboxylát,
 vinylbenzoát, vinylsalicylát, vinylchlorbenzoát, vinyltetrachlorbenzoát a vinylnaftoát;

styreny, jako je styren, alkylstyren (například methylstyren, dimethylstyren, trimethylstyren,
 ethylstyren, diethylstyren, izopropylstyren, butylstyren, hexylstyren, cyklohexylstyren, decyl-
 styren, benzylstyren, chlormethylstyren, trifluor-methylstyren, ethoxymethylstyren a acetoxy-
 45 methylstyren), alkoxystyren (například methoxystyren, 4-methoxy-3-methylstyren a dimethoxy-
 styren), halogenstyren (například chlorstyren, dichlorstyren, trichlorstyren, tetrachlorstyren,
 pentachlorstyren, bromstyren, dibromstyren, jodstyren, fluorstyren, trifluorstyren, 2-brom-4-tri-
 fluormethylstyren a 4-fluor-3-trifluormethylstyren);

50 krotonáty, jako je alkylkrotonát (například butylkrotonát, hexylkrotonát a glycerin mono-
 krotonát);

dialkylitakonáty (například dimethylitakonát, diethylitakonát, a dibutylitakonát); dialkylmaleáty
 nebo fumaráty (například dimethylmaleát a dibutylfumarát); a (meth)akrylonitril.

Mohou se také použít homo nebo kopolymery hydroxystyrenu nebo fenolové pryskyřice novolakového typu, například poly(hydroxystyren) a poly(hydroxystyren-ko-vinylecyklohexanol), novolakové pryskyřice, kresolové novolakové pryskyřice a halogenované fenolové novolakové pryskyřice. Přesněji jsou to například kopolymery methakrylové kyseliny, kopolymery akrylové kyseliny, kopolymery itakonové kyseliny, kopolymery krotonové kyseliny, kopolymery maleinanhydridu například se styrenem jako komonomerem a kopolymery kyseliny maleinové a kopolymery částečně esterifikované maleinové kyseliny, jak je popsáno například v JP 59-44615-B4 (termín „JP-B4“ znamená zveřejněný japonský patent), JP 54-34327-B4, JP 58-12577-B4, a JP 54-25957 B4, JP 59-53836-A, JP 59-71048-A, JP 60-159743-A, JP 60-258539-A, JP 1 152449-A, JP 2-199403 A, a JP 2-199404-A, a tyto kopolymery se mohou dále reagovat s aminem jak je popsáno například v US 5 650 263; dále se mohou použít deriváty celulózy obsahující karboxylovou skupinu v postranním řetězci a zvláště výhodné jsou kopolymery benzyl(meth)akrylátu a (meth)akrylové kyseliny a kopolymery benzyl(meth)akrylátu, (meth)akrylové kyseliny a jiných monomerů jak je popsáno například v US 4 139 391, JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A a JP 60-258539-A.

Pokud jde o výše uvedená organická polymerní pojiva obsahující karboxylové skupiny, je možné reagovat některé karboxylové skupiny s glycidyl(meth)akrylátem nebo epoxy(meth)akrylátem za získání fotopolymerovatelných polymerních pojiv, čímž se dosáhne zvýšení fotocitlivosti, pevnosti potaženého filmu, odolnosti potahu vůči rozpouštědlům a chemikáliím a adheze k substrátu. Příklady jsou uvedeny v JP 50-34443B4 a JP 50-34444-B4, US 5 153 095, od T. Kudo a kol. in J. Appl. Phys., díl 37 (1998), str. 3594-3603, US 5 677 385, a US 5 650 233.

Střední molární hmotnost pojiv je s výhodou 500 až 1 000 000, například 3000 až 1 000 000, výhodněji 5000 až 400 000.

Tyto sloučeniny se mohou použít samotné nebo ve směsi dvou nebo více druhů. Obsah pojiva v pryskyřicovém prostředí citlivém na světlo je s výhodou 10 až 95 % hmotnostních, výhodněji 15 až 90 % hmotnostních vzhledem k celkovému obsahu pevné látky.

Dále mohou v barevných filtrech pevné složky každé barvy obsahovat lapač iontových nečistot, například organickou sloučeninu obsahující epoxyskupinu. Koncentrace lapače iontových nečistot v souhrnu pevných složek se obvykle pohybuje mezi 0,1 až 10 % hmotnostními.

Příklady barevných filtrů, zejména s ohledem na výše uvedené kombinace pigmentů a lapače iontových nečistot, jsou uvedeny v P 320264. Je zřejmé, že fotoiniciátory podle předkládaného vynálezu, tj. sloučeniny vzorce I, II, III a IV v barevných filtrech popsané v EP 320264 mohou být nahrazeny triazinovou iniciační sloučeninou.

Prostředky podle předkládaného vynálezu mohou dále obsahovat zesíťující činidlo, které se aktivuje kyselinou, například, jak je popsáno v JP 10 221843-A, a sloučeninu, která se generuje kyselinu tepelným nebo aktinickým zářením, a která aktivuje zesíťovací reakci.

Prostředky podle předkládaného vynálezu mohou také obsahovat latentní pigmenty, které se transformují na jemně dispergované pigmenty během zahřívání latentního pigmentu obsahujícího fotocitlivou šablonu nebo povlak. Zahřívání se může provést po expozici nebo po vyvíjení fotobrazitelné vrstvy obsahující latentní pigment. Takové latentní pigmenty jsou rozpustnými prekurzory pigmentů, které se mohou převést na nerozpustné pigmenty pomocí chemicky, tepelně, fotolyticky nebo zářením indukovaného způsobu, jak je popsáno například v US 5 879 855. Takové převedení těchto latentních pigmentů může být podpořeno přidáním sloučeniny, která generuje kyselinu při vystavení aktinickému záření nebo přidáním kyselá sloučeniny k prostředku. Proto mohou být také připraveny ochranné barevné filtry, které obsahují v prostředku podle předkládaného vynálezu latentní pigment.

Prostředky podle předkládaného vynálezu našly také použití při výrobě jedno nebo mnoho-
vrstevných materiálů pro zaznamenávání obrazu nebo pro reprodukci obrazu (kopie, reprografie),
které může být mono nebo polychromatické. Dále jsou materiály vhodné pro systémy odolné
vůči barvám. V této technologii se mohou použít prostředky obsahující mikrokapsle a pro
5 produkci obrazu může být tvrzení zářením následováno tepelným zpracováním. Takové systémy
a postupy a jejich aplikace jsou popsány například v US 5 376 459.

Substráty používané pro fotografické informační záznamové systémy zahrnují například poly-
esterové filmy, acetát celulózy nebo papíry potažené polymery; substráty pro ofsetové tiskové
10 formy jsou speciálně ošetřeny hliníkem, substráty pro výrobu tištěných obvodů jsou lamináty
potažené mědí a substráty pro výrobu integrovaných obvodů jsou silikonové destičky. Tloušťka
vrstvy pro fotografické materiály a ofsetové tiskové formy je obvykle 0,5 μm až 10 μm , zatímco
pro tištěné obvody je to 1,0 μm až 100 μm . Po potažení substrátu se rozpouštědlo odstraní,
obvykle sušením, a zůstane povlak plastické hmoty, jejíž tvrdost se mění působením světla.

Po potažení substrátu se rozpouštědlo odstraní, obvykle sušením, a zůstane téměř suchý film
plastické hmoty, jejíž tvrdost se mění působením světla na substrátu.

Termín expozice „pomocí předlohy“ zahrnuje jak expozici pomocí fotomasky obsahující předem
určenou šablonu, například diapositiv nebo mřížku, stejně jako expozici pomocí laseru nebo
20 paprsku světla, který se například pohybuje za počítačové kontroly přes povrch potaženého
substrátu a tímto způsobem vytváří obraz, tak také zahrnuje ozáření paprskem elektronů
kontrolovaným počítačem. Je také možné použít masky vyrobené z kapalných krystalů, které
mohou být určeny pixel od pixelu za vzniku digitálního obrazu, jak je například popsáno
25 v A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre; Journal of Photochemistry a Photobiology A:
Chemistry 1997, 107, str. 275–281 a v K.–P. Nicolay; Offset Printing 1997, 6, str. 34–37.

Po expozici materiálu pomocí předlohy a před vyvíjením může být výhodné provést krátké
tepelné ošetření. Po vyvíjení se může provést a tepelném tvrzení, čímž se prostředek vytvrdí a
30 odstraní se stopy rozpouštědla. Obvykle se používají teploty 50 až 250 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou 80 až
220 $^{\circ}\text{C}$; tepelné ošetření trvá obvykle mezi 0,25 až 60 minutami.

Fototvrditelné prostředky se mohou dále použít při procesu přípravy tiskových desek nebo
plastických hmot, jejichž tvrdost se mění působením světla, jak je popsáno například v DE
35 4013358. Při těchto způsobech se prostředky vystaví na krátkou dobu viditelnému světlu
o vlnové délce 400 nm, bez masky, před, současně nebo po ozáření pomocí šablony.

Před expozicí a po tepelném ošetření, pokud je zařazeno, se neexponované plochy fotocitlivého
povlaku odstraní vývojkou známým způsobem.

Jak již bylo zmíněno, nové prostředky se mohou vyvíjet pomocí vodných alkálií. Zvláště vhodné
vodně alkalické vyvíjecí roztoky jsou vodné roztoky tetraalkylamoniumhydroxidů nebo křemiči-
tanů, fosforečnanů, hydroxidů a uhličitanů alkalických kovů. Pokud je to vhodné, může se
k těmto roztokům také přidat malé množství zvlhčujících činidel a/nebo organických roz-
45 pouštědel. Příklady typických organických rozpouštědel, které se mohou přidat k roztoku vývoj-
ky v malém množství, jsou cyklohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, aceton a směsi těchto
rozpouštědel. V závislosti na substrátu se také jako vývojka mohou použít rozpouštědla, napří-
klad organická rozpouštědla, nebo, jak je zmíněno výše, směsi vodných alkálií s takovými
rozpouštědly.

Fototvrzení je nejdůležitější pro tisk, protože doba sušení inkoustu je kritickým faktorem pro
rychlost výroby grafických produktů a může se pohybovat řádově ve zlomcích sekund. Inkousty
50 tvrditelné UV zářením jsou zvláště důležité pro filmový tisk a pro ofsetový tisk.

- Jak již bylo výše zmíněno, nové směsi jsou velmi vhodné také pro výrobu tiskových desek. Při této aplikaci se používají například směsi rozpustných lineárních polyamidů nebo styren/butadienové a/nebo styren/izoprenové gumy, polyakryláty nebo polymethylmethakryláty obsahující karboxylové skupiny, polyvinylalkoholy nebo urethanové akryláty s fotopolymerovatelnými monomery, například acrylamidy a/nebo methakrylamidy, nebo akryláty a/nebo methakryláty, a fotoiniciátor. Filmy a desky těchto systémů (vlhkých nebo suchých) se exponují přes negativ (nebo pozitiv) tištěného originálu a netvrzené části se následně vymyjí za použití vhodného rozpouštědla nebo vodného roztoku.
- 5
- 10 Jinou oblastí, kde se používá fototvrzení jsou nátěry kovů, například natírání kovových desek nebo trubek, konzerv nebo zátek lahví a fototvrzení polymerních nátěrů, například nátěrů podlah nebo stěn založených na PVC.

Příklady fototvrzení povlaků papíru jsou bezbarvé nátěry nálepek, obalů desek nebo obalů knih.

- Důležité je také použití nových fotoiniciátorů pro tvrzení tvarovaného zboží vyrobeného ze složených prostředků. Složené prostředky obsahují matici ze samonosného materiálu, například struktury ze skelných vláken nebo alternativně například rostlinná vlákna [K.-P. Mieck, T. Reussmann, *Kunststoffe* 85 (1995), 366–370], která se impregnuje fototvrditelným prostředkem. Když se vyrábí tvarované části obsahující složené sloučeniny za použití nových sloučenin, docílí se vysoké mechanické stability a odolnosti. Nové sloučeniny mohou být také použity jako fototvrdící činidla při lisování, impregnaci a natírání prostředků, které jsou popsány například v EP 7086. Příklady takových prostředků jsou gelové nátěrové pryskyřice, které musí splňovat náročné požadavky vzhledem k aktivitě tvrzení a odolnosti proti žloutnutí a výlisky vyztužené vlákny, například anely rozptylující světlo, které jsou rovinné nebo mají podélné nebo příčné rýhy. Techniky pro výrobu takových výlisků, jako je ruční vkládání, sprejové vkládání, odstředivé lití nebo vinutí vláken, jsou popsány například v P. H. Selden, *Glasfaserverstarke Kunststoffe*, str. 610, Springer Verlag Berlin–Heidelberg–New York 1967. Příklady zboží, které může být vyrobeno pomocí těchto postupů, jsou lodě, vláknové panely nebo lepenkové panely s oboustrannou vrstvou plastu vyztuženého skelnými vlákny, trubky, nádoby a tak dále. Dalšími příklady lisovaných, impregnovaných a potažených prostředků jsou povlaky z UP gelové pryskyřice pro výlisky obsahující skelná vlákna (GRP), jako jsou vlnité tabule a papírové lamináty. Před výrobou laminátu se připraví gelový potah na nosiči (například film). Nové fototvrditelné prostředky se mohou také použít pro lití pryskyřic nebo pro upevnění předmětů, například elektronických dílů a tak dále.
- 15
- 20
- 25
- 30

- 35 Prostředky a sloučeniny podle předkládaného vynálezu se mohou použít pro výrobu hologramů, vlnodů, optických spínačů, kde je výhodné vyvíjení různých indexů odrazu mezi ozářenými a neozářenými plochami.

- Použití fototvrditelných prostředků pro obrazové techniky a pro optickou produkci informací je také důležité. V těchto aplikacích, jak již bylo popsáno výše, se vrstva (suchá nebo vlhká) nanášená na nosič ozařuje pomocí šablony, například přes fotomasku, UV nebo viditelným světlem a neexponované plochy vrstvy se odstraní zpracováním vývojkou. Nanesení fototvrditelné vrstvy na kov se také může provést pomocí galvanického pokovování. Exponované plochy polymerují zesílením a jsou proto nerozpustné a zůstávají na nosiči. Případným zabarvením vzniká viditelný obraz. Pokud je nosičem pokovená vrstva, kov se může, po exponování a vyvinutí, odleptat na neexponovaných plochách nebo vyztužit pomocí galvanického pokovování. Tímto způsobem je možné vyrobit elektrické obvody a plasty tvrditelné působením světla. Pokud se v materiálech tvořících obraz použijí nové fotoiniciátory, získají se vynikající vlastnosti při tvorbě tak zvaných inverzních fotografií, kde se barevná změna vyvolá ozářením. Pro přípravu těchto fotografií se použijí různé barvy a/nebo jejich bezbarvé formy a příklady takových systémů jsou uvedeny například v WO 96/41240, EP 706091, EP 511403, US 3 579 339 a US 4 622 286.
- 40
- 45
- 50

Fotocitlivost nových prostředků může ležet obecně mezi 190 nm a 600 nm (UV–viditelná oblast). Vhodné záření je přítomno například ve slunečním světle nebo světle z umělých zdrojů. Může se

tedy použít mnoho různých typů zdrojů světla. Jsou vhodné jak bodové zdroje, tak plošné („koberce žárovek“). Příklady jsou uhlíkové obloukové lampy, xenonové obloukové lampy, střednětlaké, vysokotlaké a nízkotlaké rtuťové lampy, popřípadě s přidávkou halogenidů kovů (kovově-halogenové lampy), mikrovlnami stimulované lampy s parami kovů, excimer lampy, superaktinické fluorescenční trubky, fluorescenční lampy, argonové žhavicí lampy, elektronické reflektory, fotografické plošné lampy, diody emitující světlo (LED), elektronové paprsky a rentgenové paprsky. Vzdálenost mezi lampou a substrátem, který se má exponovat podle předkládaného vynálezu se může měnit v závislosti na příslušné aplikaci a na typu a výstupu lampy a může být například 2 cm až 150 cm. Jsou také vhodné zdroje laserového světla, například excimer lasery, jako je KrF excimer laser pro exponování při 248 nm a ArF excimer lasery pro exponování při 193 nm. Mohou se také použít lasery ve viditelné oblasti. Tímto způsobem je možné připravit tištěné obvody v elektronickém průmyslu, litografické ofsetové tiskové desky nebo desky pro knihtisk a také fotografické obrazové záznamové materiály.

Předkládaný vynález tedy také poskytuje způsob fotopolymerace monomerních, oligomerních nebo polymerních sloučenin obsahujících nejméně jednu ethylenicky nenasycenou dvojnou vazbu, který zahrnuje přidání nejméně jednoho fotoiniciátoru obecného vzorce I, II, III nebo IV k výše uvedeným sloučeninám jak je popsáno výše a ozáření vzniklého prostředku elektromagnetickým zářením, zejména o vlnové délce 190 až 600 nm, elektronovým paprskem nebo rentgenovým zářením.

Předkládaný vynález dále poskytuje prostředky pro výrobu pigmentovaných a nepigmentovaných barev a laků, práškových nátěrů, tiskařských inkoustů, tiskových desek, adhesiv, zubních prostředků, ochranných materiálů, včetně plastických hmot jejichž tvrdost se mění působením světla, materiálů pro barevné filtry, jako jsou prostředky pro opouzdření elektrických a elektronických součástí, pro výrobu magnetických záznamových materiálů, mikromechanických součástek, obvodů, optických spínačů, pokovovacích masek, masek pro leptání, systémů odolných proti barvení, povlaků pro kabely z optických vláken, šablon pro filmový tisk, pro výrobu trojrozměrných objektů pomocí stereolitografie a jako obrazový záznamový materiál, zejména pro holografické záznamy, mikroelektronické obvody, odbarvující materiály, odbarvující materiály pro obrazové záznamové materiály, pro obrazové záznamové materiály pomocí mikrokapslí.

Předkládaný vynález dále poskytuje potažené substráty, které jsou potaženy na nejméně jednom povrchu prostředkem, který je popsán výše a popisuje způsob fotografickou výrobu plastických obrazů, ve kterých se potažený substrát podrobí expozici pomocí šablony a potom se neexponované části odstraní vývojkou. Expozice pomocí šablony může být provedena ozářením přes masku nebo pomocí laserového paprsku. V této souvislosti je zvláště výhodná expozice laserovým paprskem, která je zmíněna výše.

Sloučeniny podle předkládaného vynálezu mají velkou citlivost a rozlišení při nízkých koncentracích dokonce bez senzibilátoru. Mají dobrou tepelnou stabilitu a nízkou těkavost a jsou také vhodné pro fotopolymeraci v přítomnosti vzduchu (kyslíku). Dále sloučeniny podle předkládaného vynálezu způsobuje pouze malé žloutnutí prostředků po polymeraci.

Příklady, které následují, ilustrují vynález podrobněji. Pokud není uvedeno jinak, díly a procentuální hodnoty jsou, stejně jako ve zbytku popisu a v nárocích, hmotnostní. Pokud není u alkylového zbytku obsahujícího více než tři atomy uhlíku uvedena jeho izomerní forma, míní se n-izomer.

50

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5 Příprava 2-oxim-O-acetátu 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1,2-dionu

ve vzorci I: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = COCH_3$; $R_3, R_4, R_6, R_7 = H$; $R_5 = SCH_3$

10 I.a. 2 oxim 1-(4-methylsulfanylfenyl)-butan-1,2-dionu

10

11,0 g (0,206 mol) methoxidu sodného se suspenduje v 130 ml methanolu. Přidá se izoamylnitrit (27 ml, 0,206 mol) a 25 g (0,129 mol) 1-(4-methylsulfanylfenyl)-butan-1-onu rozpuštěného v 70 ml tetrahydrofuranu (THF) a reakční směs se míchá při teplotě místnosti 1,5 dne. Po odpaření se přidá voda a kyselina octová, čímž se směs neutralizuje. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje solankou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát hexan (15:85).
 15 Struktura se potvrdila pomocí 1H NMR spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 1,14 (t, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,72 (kv, 2H), 7,25 (d, 2H), 7,86 (d, 2H), 8,01 (s, 1 H).

20

I.b. 2-oxim O-acetát 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1,2 dionu

25

3,5 g (15,7 mmol) 2-oximu 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1,2-dionu se rozpustí v 20 ml tetrahydrofuranu a roztok se ochladí v ledové lázni. Postupně se přidá acetylchlorid (1,23 ml, 17,3 mmol) a triethylamin (3,3 ml, 23,6 mmol) a reakční směs se míchá 1 hodinu při teplotě místnosti a potom se nalije do vody. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se solankou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (20:80). Struktura se potvrdila pomocí 1H -NMR spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 1,17 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 2,78 (kv, 2H), 7,27 (d, 2H), 8,00 (d, 2H).

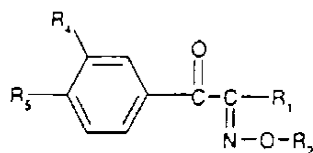
30

Příklady 2 až 17

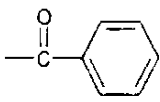
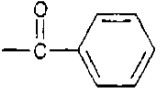
35

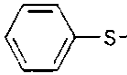
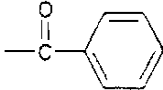
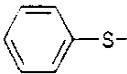
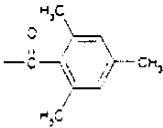
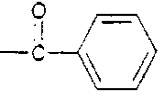
Sloučeniny z příkladů 2 až 17 se připraví podle způsobu popsaného v příkladu 1 z odpovídajících ketonů, které se připraví Fiedel-Craftsovou reakcí za použití odpovídajících aromátů a acylchloridů v přítomnosti chloridu hlinitého v dichlormethanu. Sloučeniny a jejich 1H NMR údaje jsou uvedeny v tabulce 1.

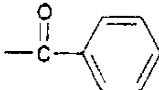
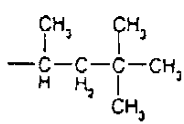
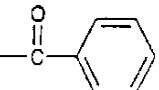
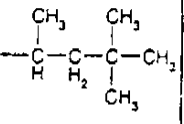
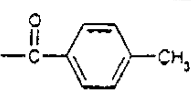
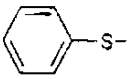
Tabulka I

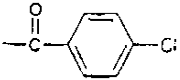
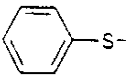
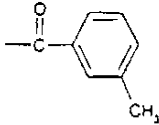
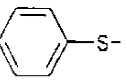
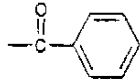
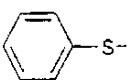


Př. č.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	stav/tt (°C) ¹ H-NMR, δ [ppm]
2	C ₂ H ₅		H	-SCH ₃	(olej) 1.26 (t, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.91 (q, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.53 (t, 2H), 7.66 (t, 1H), 8.08-8.13 (m, 4H)
3	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H		(olej) 1.56 (t, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.77 (q, 2H), 3.35 (t, 4H), 3.85 (t, 4H), 6.87 (d, 2H) 8.03(d, 2H)
4	C ₂ H ₅		H		(olej) 1.25 (t, 3H) 2.90 (q, 2H) 3.36 (t, 4H) 3.86 (t, 4H) 6.90 (d, 2H) 7.52 (t, 2H) 7.65 (t, 1H) 8.10-8.18 (m, 4H)

Př. č.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	stav/tt (°C) ¹ H-NMR, δ [ppm]
5	C ₂ H ₅	-COCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	(olej) 1.17 (t, 3H) 2.27 (s, 3H) 2.79 (q, 2H) 3.95 (s, 3H) 3.96 (s, 3H) 6.92 (d, 1H) 7.70 (d, 1H) 7.77 (dd, 1H)
6	C ₂ H ₅		-OCH ₃	-OCH ₃	89-93 1.25 (t, 3H) 2.91 (q, 2H) 3.97 (s, 3H) 3.99 (s, 3H) 6.98 (d, 2H) 7.54 (t, 2H) 7.65 (t, 1H) 7.79 (d, 1H) 7.90 (dd, 1H) 8.12 (d, 2H)
7	Phenyl	-COCH ₃	H	-SCH ₃	(olej) 2.02 (s, 3H) 2.53 (s, 3H) 7.30 (d, 2H) 7.40 (t, 2H) 7.48 (t, 1H) 7.71 (d, 2H) 7.83 (d, 2H)
8	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H	-OCH ₂	(olej) 1.16 (t, 3H) 2.27 (s, 3H) 2.78 (q, 2H) 3.88 (s, 3H) 6.96 (d, 2H) 8.09 (d, 2H)
9	C ₂ H ₅		H	-OCH ₃	(olej) 1.26 (t, 3H) 2.91 (q, 2H) 3.90 (s, 3H) 7.00 (d, 2H) 7.53 (t, 2H) 7.65 (t, 1H) 8.13 (d, 2H) 8.20 (d, 2H)

Pr. č.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	stav/cc (°C) 1H-NMR, δ [ppm]
10	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H		(olej) 1.13 (t, 3H) 2.25 (s, 3H) 2.77 (q, 2H) 7.18 (d, 2H) 7.41-7.43 (m, 3H) 7.51-7.54 (m, 2H) 7.94 (d, 2H)
11	C ₂ H ₅		H		78-80 1.25 (t, 3H) 2.89 (q, 2H) 7.21 (d, 2H) 7.41-7.43 (m, 3H) 7.50-7.55 (m, 4H) 7.65 (t, 1H) 8.04 (d, 2H) 8.10 (d, 2H)
12	C ₂ H ₅		H	-SCH ₃	(olej) 1.14(3H, t) 2.33(3H, s) 2.38(6H, s) 2.53(3H, s) 2.78(2H, q) 6.92(2H, s) 7.29(2H, d) 8.05(2H, d)
13	CH ₃		H	-SCH ₃	87-90 2.43(3H, s) 2.53(3H, s) 7.30(2H, d) 7.52(2H, t) 7.67(1H, t) 8.13(4H, d)
14	n-C ₆ H ₁₃	-COCH ₃	H	-SCH ₃	(olej) 0.86(3H, t) 1.28(4H, m) 1.35(2H, m) 1.53(2H, m) 2.26(3H, s) 2.77(2H, t) 7.27(2H, d) 8.01(2H, d)

Př. č.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	stav/ct (°C) 1H-NMR, δ [ppm]
15	n-C ₆ H ₁₃		H	-SCH ₃	(olej) 0.85(3H, t) 1.30(4H, m) 1.41(2H, m) 1.63(2H, m) 2.52(3H, s) 2.91(2H, t) 7.30(2H, d) 7.51(2H, t) 7.65(1H, t) 8.10(4H, d)
16			H	-SCH ₃	(olej) 0.92(9H, s) 1.41(3H, d) 1.51(1H, dd) 1.98(1H, dd) 2.49(3H, s) 3.54(1H, m) 7.28(2H, d) 7.54(2H, t) 7.66(1H, t) 8.10(2H, d) 8.13(2H, d)
17		-COCH ₃	H	-SCH ₃	(olej) 0.91(9H, s) 1.30(3H, d) 1.43(1H, dd) 1.85(1H, dd) 2.27(3H, s) 2.52(3H, s) 3.90(1H, m) 7.29(2H, d) 7.97(2H, d)
18	n-C ₆ H ₁₃		H		(olej) 0.85 (t, 3H), 1.22-1.44 (m, 6H), 1.59- 1.67 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.88 (t, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.40-7.45 (m, 3H), 7.52-7.57 (m, 2H), 7.98 (d, 2H), 8.04 (d, 2H)

Př. č.	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	stav/tt (°C) ¹ H-NMR, δ [ppm]
19	n-C ₈ H ₁₃		H		(olej) 0.85 (t, 3H), 1.23-1.44 (m, 6H), 1.57-1.67 (m, 2H), 2.87 (t, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.39-7.56 (m, 7H), 8.00-8.05 (m, 4H)
20	n-C ₈ H ₁₃		H		(olej) 0.84 (t, 3H), 1.23-1.44 (m, 6H), 1.57-1.66 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.88 (t, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.38-7.47 (m, 5H), 7.50-7.55 (m, 2H), 7.85-7.92 (m, 2H), 8.05 (d, 2H)
21	n-C ₈ H ₁₃		H		(olej) 0.84 (t, 3H) 1.28 (m, 4H) 1.40 (m, 2H) 1.63 (m, 2H) 2.89 (t, 2H) 7.22 (d, 2H) 7.42 (m, 3H) 7.54 (m, 4H) 7.64 (t, 1H) 8.06 (d, 2H) 8.10 (d, 2H)

Příklad 22

Příprava oxim-O-acetátu 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1-onu

5

ve vzorci III: R₁' = C₈H₁₇; R₂ = COCH₃; R₅' = SCH₃; R₄', R₆' = H

22.a. Oxim 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1-onu

- 10 9,72 g (50 mmol) 1-(4-Methylsulfanylfenyl)butan-1-onu se rozpustí v horkém ethanolu. Potom se přidá roztok hydroxylamoniumchloridu (3,58 g, 51,5 mmol) a octanu sodného (7,0 g, 85 mmol) v 20 ml vody a reakční roztok se míchá 4 hodiny při 100 °C. Po ochlazení a odpaření se přidá voda. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje solankou, suší nad síranem hořečnatým a odpaří. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie za eluce směsí ethyl-
- 15 acetát-hexan (20:80). Struktura se potvrdila pomocí ¹H-NMR spektra (deuteriochloroform).

δ [ppm]: 0,98 (t, 3H), 1,54 – 1,64 (m, 2H), 2,50 (s, 3H), 2,76 (t, 2H), 7,24 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,98 (s, 1 H).

22.b. Oxim O acetát 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1-onu

5

2,0 g (9,56 mmol) oximu 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1-onu se rozpustí v 10 ml tetrahydrofuranu (THF) a roztok se ochladí v ledové lázni. Postupně se přidá acetylchlorid (0,75 ml, 10,5 mmol) a triethylamin (2,0 ml, 14,3 mmol) a reakční roztok se míchá 1 hodinu při 0 °C a potom se nalije do vody. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se solankou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za cluce směsí ethylacetát-hexan (20:80). Produktem je bezbarvý olej. Struktura se potvrdila pomocí ¹H-NMR spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 0,98 (t, 3H), 1,56 – 1,64 (m, 2H), 2,26 (s, 3H), 2,50 (s, 3H), 2,81 (t, 2H), 7,25 (d, 2H), 7,65 (d, 2H).

15

Příklad 23

Oxim O-acetát 1-(4-fenylsulfanylfenyl)butan-1-onu

ve vzorci III: R₁' = C₆H₅; R₂ = COCH₃; R₄', R₆' = H; R₅' = -S-C₆H₅

20

Sloučenina se připraví podle způsobu popsaného v příkladu 22 za použití 1-(4-fenylsulfanylfenyl)butan-1-onu jako výchozí látky. Struktura se potvrdila pomocí ¹H-NMR spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 1,04 (t, 3H), 1,71 (m, 2H), 2,93 (t, 2H), 7,32 – 7,52 (m, 9H), 7,62 (t, 1 H), 7,70 (d, 2H), 8,10 (d, 2H).

25

Příklad 24

O-Acetát ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové

30

ve vzorci III: R₁' = COOC₂H₅; R₂ = COCH₃; R₄', R₆' = H; R₅' = SCH₃

24.a. Ethylester kyseliny (4-methylsulfanylfenyl)oxooctové

37,5 g (0,3 mol) Thioanisolu a 41,4 g (0,3 mol) ethylesteru chlor-oxo-octové kyseliny se rozpustí v 200 ml dichlormethanu a přikape se při 0 °C k suspenzi 60 g (0,45 mol) chloridu hlinitého v 350 ml dichlormethanu. Roztok se míchá přes noc při teplotě místnosti a potom se 2 hodiny zahřívá k varu. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs nalije do směsi 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a voda/led. Po extrakci dichlormethanem se organická vrstva promyje vodou a hydrogenuhlíčanem sodným a suší se nad síranem hořečnatým. Sůl se odfiltruje a rozpouštědlo se oddestiluje za získání 52,3 g (78 %) ethylesteru kyseliny (4-methylsulfanylfenyl)oxooctové ve formě žlutého oleje. Tento olej se použije v následujícím kroku bez dalšího čištění. Struktura se potvrdila pomocí ¹H-NMR spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 7,87 (d, 2H), 7,24 (d, 2H), 4,39 (kv, 2H), 2,48 (s, 2H), 1,37 (t, 3H).

45

24.b. Ethylester kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové

22,4 g (0,1 mol) Ethylester kyseliny (4-methylsulfanylfenyl)oxooctové a 7,6 g (0,1 mol) hydroxylamoniumhydrochloridu se rozpustí v 180 ml pyridinu a směs se míchá při teplotě místnosti 16 hodin. Nažloutlý roztok se zředí vodou a ethylacetátem, organická vrstva se oddělí a vodná vrstva se extrahuje několikrát ethylacetátem. Spojené organické extrakty se promyjí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 24 g (100 %) surového ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové (66:34 směs izomerů E a Z), která se použije v následujícím kroku bez dalšího čištění. Struktura se potvrdila pomocí ¹H-NMR

50

spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 7,46 (d, 2H), 7,19 (d, 2H), 4,44 (E) a 4,32 (Z) (dva d, 2H) 2,47 (Z) a 2,46 (E) (s, 3H), 1,37 (E) a 1,28 (Z) (t, 3H).

24.c. O-acetát ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové

5

14,35 g (0,06 mol) surového ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové a 9,1 g (0,09 mol) triethylaminu se rozpustí v 100 ml tetrahydrofuranu. Při 0 °C se přidá 5,2 g (0,066 mol) acetylchloridu, rozpuštěného v 10 ml tetrahydrofuranu. Suspenze se ohřeje na teplotu místnosti a míchá se přes noc. Reakční směs se zředí ethylacetátem a vodou, vodná vrstva se několikrát extrahuje dalším ethylacetátem a spojené organické frakce se promyjí solankou a vodou a suší se nad síranem hořečnatým. Po oddestilování rozpouštědla se produkt získá ve formě oleje, který se čistí filtrací přes silikagel. Získá se 11,2 g (66 %) O-acetátu ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové ve formě nažloutlého oleje. Podle $^1\text{H-NMR}$ spektra se jedná o směs 70:30 izomeru (E) a (Z). Struktura se potvrdila pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektra (deuteriochloroform). δ [ppm] 7,59 a 7,43 (d, 2H), 4,44 a 4,35 (kv, 2H), 2,48 a 2,47 (s, 3H), 2,15 a 2,13 (s, 3H), 1,33 a 1,32 (t, 3H).

15

Elementární analýza:	%C	%H	%N	%S
vypočteno	55,50	5,37	4,98	11,40
nalezeno	55,54	5,46	4,95	11,41

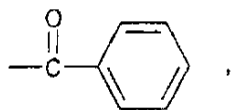
20

Příklad 25

O-Benzoát ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové

25

ve vzorci III: $R_1' = \text{COOC}_2\text{H}_5$, R_2 je



$R_4', R_6' = \text{H}$, $R_5' = \text{SCH}_3$

30 Jak je popsáno v příkladu 24.c., 12,3 g (0,05 mol%) O-acetátu ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové se reaguje s 7,95 g (0,056 mol) benzoylchloridu. Získá se 17,5 g surového produktu ve formě hnědavého oleje, který se čistí pomocí chromatografie na silikagelu (eluent: petrolether/ethylacetát 5:1, potom 3:1). První frakce (nažloutlý olej, 5,4 g, 31 %) je podle $^1\text{H-NMR}$ čistý izomer (E) O-benzoátu ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové.

35

Druhá frakce (nažloutlý olej, 7,6 g, 44 %) je směs 45:55 (E) a (Z) izomerů O-benzoátu ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(4-methylsulfanylfenyl)octové.

40 Frakce 1 ((E)-izomer): $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ [ppm]: 8,01 (d, 2H), 7,68 (d, 2H), 7,57 (t, 1H), 7,48 (t, 2H), 7,25 (d, 2H), 4,49 (kv, 2H), 2,49 (s, 3H), 1,38 (t, 3H).

45

Elementární analýza:	%C	%H	%N	%S
vypočteno	62,96	4,99	4,08	9,34
nalezeno	62,98	4,99	3,97	9,20

Frakce 2 ((E) a (Z)-izomer): $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ [ppm]: 8,01 a 7,89 (d, 2H), 7,68 – 7,20 (7H), 4,49 a 4,39 (kv, 2H), 2,52 a 2,49 (s, 3H), 1,40 a 1,38 (t, 3H).

50

Elementární analýza:	%C	%H	%N	%S
vypočteno	62,96	4,99	4,08	9,34
nalezeno	62,79	4,90	4,34	9,25

Příklad 26

O-acetát ethylesteru kyseliny hydroxyimino-(3,4-dimethoxyfenyl)octové

5

ve vzorci III: $R_1' = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{COCH}_3$, $R_4' = \text{OCH}_3$, $R_5' = \text{OCH}_3$, $R_6' = \text{H}$

26.a. Ethylester kyseliny (3,4-dimethoxyfenyl)oxooctové

10 Tato sloučenina se připraví analogickým způsobem jako je popsáno v příkladu 24.a., za použití veratrolu místo thioanisolu jako výchozí látky. Výtěžek: 74 % oranžového oleje. Struktura se potvrdila pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 7,58 (dxd, 1H), 7,53 (d, 1H), 6,87 (d, 1H), 4,38 (kv, 2H), 3,92 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 1,37 (kv, 3H).

15 26.b. Ethylester kyseliny (3,4-dimethoxyfenyl)hydroxyiminoctové

Tato sloučenina se připraví z ethylesteru kyseliny (3,4-dimethoxyfenyl)oxooctové tak, jak je popsáno v příkladu 24.b. a získá se ve výtěžku 83 % směsi 80:20 izomerů (E) a (Z). $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform). δ [ppm]: 8,43 (široký s, 1 H), 7,18 a 7,17 (d, 1H), 6,99 (dxd, 1H), 6,83 (d, 1H), 4,44 a 4,33 (kv, 2H), 3,90, 3,89, 3,87, 3,86 (s, 6H), 1,38, 1,36 (t, 3H).

20

26.c. Ethyl 2-(3,4-dimethoxyfenyl)-2-acetyloximinoacetát

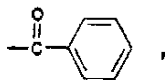
25 Jak je popsáno v příkladu 24.c., ethylester kyseliny (3,4-dimethoxyfenyl)hydroxyiminoctové se reaguje s acetylchloridem. Produkt se získá ve výtěžku 79 % nažloutlé kapaliny. Podle $^1\text{H-NMR}$ spektra (deuteriochloroform) se jedná o směs izomerů 85:15 δ [ppm]: 7,38 a 7,32 (d, 1H), 7,15 – 7,10 (1H), 6,88 a 6,83 (d, 1H), 4,44 a 4,35 (kv, 2H), 3,87, 3,86, 3,84, 3,83 (s, 6H), 2,27 a 2,16 (s, 3H), 1,37 a 1,32 (d, 3H).

30

Elementární analýza:	%C	%H	%N
vypočteno	56,95	5,80	4,74
nalezeno	56,71	5,76	4,88

35 Příklad 27

Ethyl 2-(3,4-dimethoxyfenyl)-2-benzoyloximinobenzoát

ve vzorci III: $R_1' = \text{COOCH}_3$, $R_2 =$ 40 $R_4' = \text{OCH}_3$, $R_5' = \text{OCH}_3$, $R_6' = \text{H}$

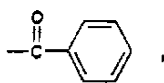
Tato sloučenina se připraví z ethylesteru kyseliny (3,4-dimethoxyfenyl)hydroxyiminoctové reakcí s benzoylchloridem tak, jak je popsáno v příkladu 25. Pevný produkt se rekrystalizuje z toluenu za získání čistého (E) izomeru jako bílé pevné látky, teplota tání 98 až 99 °C (výtěžek: 49 %). Po odpaření matečných louhů se získá 43 % žluté kapaliny, která je podle $^1\text{H-NMR}$ spektra surovou směsí 55:45 (E) a (Z) izomeru. $^1\text{H-NMR}$ spektrum (deuteriochloroform) (E)-izomer, δ [ppm]: 8,02 (d, 1H), 7,57, 7,49 (d), 7,48 (t, 3H), 7,13 (d, 1H), 6,87 (d, 2H), 4,49 (kv, 2H), 3,94 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 1,39 (t, 3H).

50

Elementární analýza:	%C	%H	%N
vypočteno	63,86	5,36	3,92
nalezeno	63,95	5,37	3,75

Příklad 28

O-benzoát oximu 1-(4-methylsulfanylfenyl)butan-1-onu

5 ve vzorci III: $R_1' = C_3H_7$, $R_2 =$  $R_4', R_6' = H$, $R_5' = SCH_3$

10 Tato sloučenina se připraví tak, jak je popsáno v příkladu 22b, za použití benzoylchloridu místo acetylchloridu. Produkt se získá ve formě oleje, který tuhne stáním při teplotě místnosti (teplota tání 48 až 53 °C). Struktura se potvrdila pomocí 1H -NMR spektra (deuteriochloroform). δ [ppm]: 1,04 (t, 3H), 1,71 (dt, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,94 (t, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,51 (t, 2H), 7,62 (t, 1 H), 7,74 (d, 2H), 8,11 (d, 2H).

15

Příklad 29

O-acetát oximu 1-(4-fenylsulfanylfenyl)oktan-1-onu

20 ve vzorci III: $R_1' = C_7H_{15}$, $R_2 = COCH_3$, $R_4', R_6' = H$, $R_5' = SC_6H_5$

20

Tato sloučenina se připraví tak, jak je popsáno v příkladu 22b z odpovídajícího ketonu. Produkt se získá ve formě oleje. Struktura se potvrdila pomocí 1H -NMR spektra. δ [ppm]: 0,87 (t, 3H), 1,20 – 1,39 (m, 8H), 1,49 – 1,60 (m, 2H), 2,25 (s, 3H), 2,79 (t, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,31 – 7,38 (m, 3H), 7,42 (d, 2H), 7,61 (d, 2H).

25

Příklad 30

O-benzoát oximu 1-(4-fenylsulfanylfenyl)oktan-1-onu

30 ve vzorci III: $R_1' = C_7H_{15}$, $R_2 = CO-C_6H_5$, $R_4', R_6' = H$, $R_5' = SC_6H_5$

Tato sloučenina se připraví tak, jak je popsáno v příkladu 29 za použití benzoylchloridu místo acetylchloridu. Struktura se potvrdila pomocí 1H -NMR spektra δ [ppm]: 0,85 (t, 3H), 1,25 – 1,44 (m, 8H), 1,65 (t, 2H), 2,94 (t, 2H), 7,20 – 7,45 (m, 7H), 7,50 (t, 2H), 7,62 (t, 1H), 7,69 (d, 2H), 8,10 (d, 2H).

35

Příklad 31

O-acetát oximu 2,2,2-trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)ethanonu

40

ve vzorci III: $R_1' = CF_3$, $R_2 = COCH_3$, $R_4' = R_6' = H$, $R_5' = SCH_3$

31.1 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)ethanon

45 K 50,0 g (403 mmol) thioanisolu a 49,2 g (403 mmol) 4-dimethylaminopyridinu v 500 ml dichlormethanu se při 0 °C opatrně přidá 84,6 g (403 mmol) anhydridu kyseliny trifluoroctové a potom 123 g (926 mmol) chloridu hlinitého. Reakční směs se míchá při teplotě místnosti přes noc a potom se nalije do ledu. Po extrakci dichlormethanem se organická vrstva promyje vodou, vodným roztokem chloridu amonného a solankou, potom se suší nad síranem hořečnatým. Po 50 filtraci a odpaření rozpouštědla se získá 50,0 g žluté pevné látky (56 %). Tato pevná látka se použije v následujícím kroku bez čištění. Struktura se potvrdila pomocí 1H -NMR spektra (deuteriochloroform, ppm): δ 2,55 (s, 3H), 7,32 (d, 2H), 7,97 (d, 2H).

31.2 Oxim 2,2,2-trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)ethanonu

49,3 g (224 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)ethanonu se rozpustí v 250 ml horkého ethanolu. K tomuto roztoku se přikape roztok hydroxylamoniumchloridu (16,3 g, 235 mmol) a octanu sodného (31,2 g, 381 mmol) v 125 ml vody a reakční roztok se míchá 6,5 hodiny za varu. Reakční směs se odpaří na rotační odparce a nalije se do směsi led/voda. Vyloučená žlutá pevná látka se odfiltruje a promyje se vodou. Po sušení za sníženého tlaku, rekrystalizaci ze směsi hexan-ethylacetát se získá 28,4 g bílé pevné látky (54 %). Struktura se potvrdila pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektra (deuteriochloroform, ppm): δ 2,51 (s, 3H), 7,31 (d, 2H), 7,49 (d, 2H), 8,80 (broad s, 1H).

31.3 O-acetát oximu 2,2,2-trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)ethanonu

K roztoku oximu 2,2,2-trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)ethanonu (2,00 g, 8,50 mmol) a acetylchloridu (0,734 g, 9,35 mmol) v 30 ml tetrahydrofuranu se při 0 °C přikape triethylamin (1,29 g, 12,8 mmol). Po 3 hodinách míchání při 0 °C se reakční směs nalije na směs led/voda. Produkty se extrahují ethylacetátem a organická vrstva se promyje vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného a solankou, potom se suší nad bezvodým síranem hořečnatým. Po filtraci a odpařené rozpouštědla se požadovaný produkt čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsi ethylacetát-hexan (1:9). Získá se 1,20 g bezbarvého oleje (51 %). Struktura se potvrdila pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektra (deuteriochloroform, ppm): δ 2,11 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 7,24 (d, 2H), 7,32 (d, 2H).

25 Příklad 32

O-acetát oximu 2,2,2-trifluor-1-(4-fenylsulfanylfenyl)ethanonu

ve vzorci III: $R_1' = \text{CF}_3$, $R_2 = \text{COCH}_3$, $R_3' = R_6' = \text{H}$, $R_5' = \text{SC}_6\text{H}_5$

30 32.1 2,2,2-Trifluor-1-(4-fenylsulfanylfenyl)ethanon

K 37,3 g (200 mmol) difenylsulfidu a 36,7 g (300 mmol) 4-dimethylaminopyridinu v 500 ml dichlormethanu se při 0 °C opatrně přidá 63,0 g (300 mmol) anhydridu kyseliny trifluoroctové a potom 92,0 g (690 mmol) chloridu hlinitého. Reakční směs se míchá při teplotě místnosti přes noc a potom se nalije do ledu. Po extrakci dichlormethanem se organická vrstva promyje vodou, vodným roztokem chloridu amonného a solankou, potom se suší nad síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla se získá 54,1 g hnědého oleje. 10 g tohoto produktu se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsi dichlormethan-hexan (1:4). Získá se 7,40 g žlutého oleje (13 %). $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform, ppm): δ 7,19 (d, 2H), 7,45 – 7,49 (m, 3H), 7,54 – 7,58 (m, 2H), 7,90 (d, 2H).

40 32.2 Oxime 2,2,2-trifluor-1-(4-fenylsulfanylfenyl)ethanonu

6,21 g (22,0 mmol) 2,2,2-trifluor-1-(4-fenylsulfanylfenyl)ethanonu se rozpustí v 25 ml horkého ethanolu. K tomuto roztoku se přikape roztok hydroxylamoniumchloridu (1,61 g, 23,1 mmol) a octanu sodného (3,07 g, 37,4 mmol) v 12,5 ml vody a reakční směs se míchá 6 hodin za varu. Reakční směs se odpaří a nalije na směs led/voda. Vyloučená bílá pevná látka se odfiltruje a promyje vodou. Po sušení za sníženého tlaku, rekrystalizaci ze směsi hexan-dichlormethan se získá 4,1 g bílé pevné látky (63 %). Struktura se potvrdila pomocí $^1\text{H-NMR}$ spektra (deuteriochloroform, ppm): δ 7,26 (d, 2H), 7,36 – 7,44 (m, 5H), 7,48 – 7,51 (m, 2H), 8,78 (s, 1H).

50 32.3 O-acetát oximu 2,2,2-trifluor-1-(4-fenylsulfanyl-fenyl)ethanonu

K roztoku oximu 2,2,2-trifluor-1-(4-fenylsulfanylfenyl)ethanonu (1,50 g, 5,05 mmol) a acetylchloridu (0,436 g, 5,56 mmol) v tetrahydrofuranu (25 ml) se při 0 °C přikape triethylamin (0,766 g, 7,57 mmol). Reakční směs se míchá 3 hodiny při 0 °C, potom se nalije na směs

led/voda. Produkt se extrahuje ethylacetátem a organická vrstva se promyje vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a solankou, potom se suší nad bezvodým síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla se požadovaný produkt čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí dichlormethanhexan (1:1). Získá se 0,91 g bílé pevné látky (53 %) ve formě izomerní směsi syn a anti. Poměr izomerů je podle 87:13. $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,18 a 2,28 (s, 3H), 7,24 (d, 2H), 7,34 – 7,53 (m, 7H). Signály převládajícího izomeru jsou následující: δ 2,18 (s, 3H), 7,34 (d, 2H), 7,53 (dd, 2H). Teplota tání pevné látky je 76 až 80 °C.

10 Příklad 33

O-pentafluorbenzoát oximu 1-(4-fenylsulfanylfenyl)dekan-1-onu

ve vzorci III: $\text{R}_1' = \text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{R}_2 = \text{COC}_6\text{F}_5$, $\text{R}_4' = \text{R}_6' = \text{H}$, $\text{R}_5' = \text{SC}_6\text{H}_5$

15 K roztoku oximu 1-(4-fenylsulfanylfenyl)dekan-1-onu (2,00 g, 5,63 mmol) a pentafluorbenzoylchloridu (1,43 g, 6,19 mmol) v tetrahydrofuranu (25 ml) se při 0 °C přikape triethylamin (0,85 g, 8,45 mmol). Po 1 hodině míchání při 0 °C se reakční směs nalije do směsi led/voda. Produkt se extrahuje ethylacetátem a organická vrstva se promyje vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a solankou, suší se nad síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla se požadovaný produkt čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:4). Získá se 2,08 g bílé pevné látky o teplotě tání 56 až 59 °C (67 %). $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ [ppm]: 0,86 (t, 3H), 1,2 – 1,4 (m, 12H), 1,56 (široký s, 2H), 2,84 (t, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,35 – 7,38 (m, 3H), 7,45 (dd, 2H), 7,64 (d, 2H).

25 Příklad 34

O-acetát oximu 3,3,3-trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)propan-1-onu

ve vzorci III: $\text{R}_1' = \text{CF}_3\text{CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_4' = \text{R}_6' = \text{H}$, $\text{R}_5' = \text{SCH}_3$

30 34.1 N,N-Dimethyl-N'-(4-methylsulfanylbenzyliden)hydrazin

7,44 g (48,9 mmol) 4-methylthiobenzaldehydu a 4,0 ml (52,7 mmol) 1,1-dimethylhydrazinu se rozpustí v toluenu (50 ml) a 2,5 hodiny se zahřívá k varu. Po ochlazení se k reakční směsi přidá solanka a produkt se extrahuje toluenem. Toluénová vrstva se odpaří a zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí aceton-hexan (1:20). Získá se, 9,07 g světle žlutého oleje (96 %). $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,48 (s, 3H), 2,96 (s, 6H), 7,20 (s, 1H), 7,21 (d, 2H), 7,49 (d, 2H).

34.2 3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanylfenyl)propan-1-on

64 ml (453 mmol) anhydridu kyseliny trifluorocetové se při 0 °C během 20 minut přikape k 8,68 g (44,7 mmol) N,N-dimethyl-N'-(4-methylsulfanylbenzyliden)hydrazinu v pyridinu. Potom se reakční směs nechá ohřát na teplotu místnosti a míchá se přes noc. Přebytek anhydridu kyseliny octové a pyridinu se odpaří ve vakuu. Zbytek se rozpustí v 200 ml acetonitrilu a 200 ml 6N roztoku kyseliny chlorovodíkové. Směs se míchá přes noc při teplotě místnosti, potom se neutralizuje hydrogenuhličitanem sodným. Po odstranění acetonitrilu se získá bílá pevná látka, která se odfiltruje a promyje vodou. Produkt se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí dichlormethan-hexan (1:1). Získá se 3,18 g bílé pevné látky o teplotě tání 118 až 120 °C (30 %). $^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,54 (s, 3H), 3,75 (kv, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,84 (d, 2H).

50 34.3 Oxim 3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanyl-fenyl)propan-1-onu

Hydroxylamoniumchlorid (1,07 g, 15,4 mmol) a octan sodný (1,85 g, 22,5 mmol) se rozpustí v 10 ml vody. K tomuto roztoku se přidá 2,35 g (10,0 mmol) 3,3,3-trifluor-1-(4-methylsulfanyl-

fenyl)propan-1-onu v 30 ml ethanolu. Reakční směs se zahřívá 6,5 hodiny k varu. Reakční směs se odpaří na rotační odparce a nalije do vody. Produkt se extrahuje dichlormethanem a organická vrstva se promyje vodou, potom se suší nad bezvodým síranem hořečnatým. Po odstranění rozpouštědla se produkt čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí dichlormethan-hexan (2:1). Získá se 1,48 g bílé pevné látky o teplotě tání 106 až 107 °C (59 %). ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,51 (s, 3H), 3,73 (kv, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,57 (d, 2H), 8,23 (s, 1 H).

34.4 O-acetát oximu 3,3,3-trifluor-1-(4-methylsulfonylfenyl)propan-1-onu

K roztoku oximu 3,3,3-trifluor-1-(4-methylsulfonylfenyl)propan-1-onu (1,12 g, 4,50 mmol) a acetylchloridu (0,35 ml, 4,92 mmol) v tetrahydrofuranu (10 ml) se při 0 °C přikape pyridin (0,40 ml, 4,95 mmol). Reakční směs se míchá přes noc a potom se nalije do vody. Produkt se extrahuje tetrahydrofuranem a organická vrstva se promyje vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného a solankou, potom se suší nad bezvodým síranem hořečnatým. Po filtraci a odpaření rozpouštědla se požadovaný produkt čistí pomocí chromatografie na silikagelu za eluce směsí dichlormethan-hexan (2:1). Získá se 0,997 g světle žluté pevné látky o teplotě tání 70 až 71 °C (76 %). ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,28 (s, 3H), 2,51 (s, 3H), 3,75 (q, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,69 (d, 2H).

Příklad 35

O-acetát oximu 1-(4-methylsulfonylfenyl)-2-fenylethanonu

ve vzorci III: R₁' = C₆H₅CH₂, R₂ = COCH₃, R₄' = R₆' = H, R₅' = SCH₃

35.1 1-(4-Methylsulfonylfenyl)-2-fenylethanon

Thioanisol (6,22 g, 50 mmol) zředěný dichlormethanem (5 ml) se přidá k suspenzi chloridu hliníového (6,8 g, 51 mmol) v 45 ml dichlormethanu. Během 5 minut se při 0 °C přikape fenylacetylchlorid (7,73 g, 50,0 mmol) v dichlormethanu (15 ml). Reakční směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a míchá se přes noc. Reakční roztok se nalije do ledu. Vzniklá bílá sraženina se extrahuje dichlormethanem a organická vrstva se promyje vodou a vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného, suší se nad bezvodým síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla se zbytek čistí pomocí rekrystalizace ze směsi hexan-dichlormethan. Získá se 10,4 g bílé pevné látky (86 %). ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,50 (s, 3H), 4,23 (s, 2H), 7,227,27 (m, 5H), 7,32 (t, 2H), 7,91 (d, 2H).

35.2 Oxim 1-(4-methylsulfonylfenyl)-2-fenylethanonu

Hydroxylamoniumchlorid (4,19 g, 60,2 mmol) a octan sodný (7,42 g, 90,4 mmol) se rozpustí v 20 ml vody. K tomuto roztoku se přidá 9,72 g (40,1 mmol) 1-(4-methylsulfonylfenyl)-2-fenylethanonu v 60 ml ethanolu. Reakční směs se zahřívá 18,5 hodiny k varu. Reakční směs se odpaří na rotační odparce a nalije se do vody. Vyloučená pevná látka se odfiltruje a promyje vodou. Po sušení za sníženého tlaku a rekrystalizaci ze směsi hexan-dichlormethan se získá 7,32 g bílé pevné látky (71 %). ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,45 (s, 3H), 4,20 (s, 2H), 7,16 – 7,20 (m, 3H), 7,24 – 7,27 (m, 4H), 7,54 (d, 2H), 9,03 (s, 1H).

35.3 O-acetát oximu 1-(4-methylsulfonylfenyl)-2-fenylethanonu

K roztoku oximu 1-(4-methylsulfonylfenyl)-2-fenylethanonu (2,64 g, 10,3 mmol) a acetylchloridu (0,8 ml, 11,3 mmol) v tetrahydrofuranu (20 ml) se při 0 °C přikape pyridin (1,0 ml, 12,4 mmol). Po míchání při teplotě místnosti přes noc se reakční směs nalije do vody. Produkt se extrahuje tetrahydrofuranem a organická vrstva se promyje vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného a solankou, potom se suší nad bezvodým síranem hořečnatým. Po filtraci a

odpaření rozpouštědla se požadovaný produkt čistí pomocí chromatografie na silikagelu za eluce dichlormethanem. Získá se 2,79 g bílé pevné látky o teplotě tání 57 až 59 °C (91 %). ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 2,20 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 4,20 (s, 2H), 7,16 – 7,23 (m, 5H), 7,26 (dd, 2H), 7,67 (d, 2H).

5

Příklad 36

Di(O-acetát) 2,8-dioximu 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,2,8,9-tetraonu

10 ve vzorci II: M = -(CH₂)₅-; R₂ = -COCH₃; R₃, R₄, R₆, R₇ = H; R₅ = -SCH₃

36.1 1,9-Bis-(4-methylsulfanylfenyl)-nonan-1,9-dion

15 Thioanisol (23,5 ml, 0,20 mol) se přidá k suspenzi (27,3 g, 0,205 mol) v 200 ml dichlormethanu. Za chlazení v ledové lázni se pomalu přikape azelaoylchlorid (19,7 ml, 0,10 mol) a potom se reakční směs míchá 19 hodin při teplotě místnosti. Potom se reakční roztok nalije na směs led/voda. Vyloučená bílá sraženina se odfiltruje a surový produkt se extrahuje z filtrátu dichlormethanem, promyje se solankou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí rekrystalizací ze směsi diizopropylether-chloroform. Získá se produkt ve formě bílé pevné látky.

20 ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,35 – 1,43 (m, 6H), 1,72 (t, 4H), 2,52 (s, 6H), 2,91 (t, 4H), 7,26 (d, 4H), 7,87 (d, 4H)

36.2 2,8-Dioxim 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,2,8,9-tetraonu

25 5,0 g (12,5 mmol) 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,9-dionu se rozpustí ve 120 ml t-butylmethyletheru a 200 ml dichlormethanu. Reakční směs se 0,5 hodiny probublává plynný chlorovodík a potom plynný methylnitrit. Když se bubláni ukončí, reakční směs se nalije do vody. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se vodou a solankou a suší se nad bezvodým síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí rekrystalizací z methanolu. Získá se produkt ve formě nažloutlé pevné látky. ¹H-NMR (perdeuterodimethylsulfoxid), δ [ppm]: 1,25 (m, 2H), 1,41 (m, 4H), 2,45 (s, 6H), 2,50 (t, 4H), 7,24 (d, 4H), 7,69 (d, 4H).

30

36.3 Di(O-acetát) 2,8-dioximu 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,2,8,9-tetraonu

35 Acetyلهlorid (0,33 ml, 4,58 mmol) a triethylamin (0,91 ml, 6,54 mmol) se přidají k roztoku 2,8-dioximu 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,2,8,9-tetraonu (1,0 g, 2,18 mmol) v 35 ml tetrahydrofuranu. Po 3 hodinách míchání při 0 °C se vyloučená pevná látka odfiltruje. Surový produkt se odpaří a čistí se pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:4 až 2:3). Získá se produkt ve formě viskózního oleje. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,40 – 1,49 (m, 2H), 1,52 – 1,64 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 2,52 (s, 6H), 2,76 (t, 4H), 7,26 (d, 4H), 7,98 (d, 4H).

40

Příklad 37

Di(O-acetát) dioximu 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,9-dionu

45

ve vzorci IV: M = -(CH₂)₇-; R₂ = -COCH₃; R₄', R₆' = H; R₅' = -SCH₃

37.1 Dioxim 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,9-dion

50 8,0 g (20 mmol) 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,9-dionu se rozpustí ve 400 ml horkého ethanolu a 70 ml horkého tetrahydrofuranu. Potom se přidá roztok hydroxylamoniumchloridu (2,9 g, 42 mmol) a octanu sodného (5,6 g, 68 mmol) v 70 ml vody a reakční směs se míchá 3 hodiny při 100 °C. Po ochlazení a odpaření se přidá voda. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se solankou, suší se nad bezvodým síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí rekrystalizací z methanolu. Získá se produkt ve formě bílé pevné látky. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,35 – 1,43 (m, 6H), 1,72 (t, 4H), 2,52 (s, 6H), 2,91 (t, 4H), 7,26 (d, 4H), 7,87 (d, 4H)

ochloroform), δ [ppm]: 1,30 – 1,40 (m, 6H), 1,48 – 1,58 (m, 4H), 2,50 (s, 6H), 2,75 (t, 4H), 7,23 (d, 4H), 7,52 (d, 4H).

37.2 Di(O-acetát) dioximu 1,9-bis-(4-methylsulfanylfenyl)nonan-1,9-dionu

5 Acetylchlorid (0,69 ml, 9,74 mmol) a triethylamin (1,9 ml, 13,9 mmol) se přidají k roztoku dioximu 1,9-bis-(4-methylsulfanyl-fenyl)nonane-1,9-dionu (2,0 g, 4,64 mmol) v 20 ml tetrahydrofuranu. Po 30 minutách míchání při 0 °C se vyloučená pevná látka odfiltruje. Surový produkt se odpaří a čistí se pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát hexan (1:4 až 2:3). Získá se produkt ve formě viskózního oleje. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,27 – 1,40 (m, 6H), 1,48 – 1,58 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 2,50 (s, 6H), 2,80 (t, 4H), 7,24 (d, 4H), 7,63 (d, 4H).

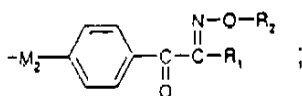
Příklad 38

O-acetát 2-oximu 1-{4-[4-(2-acetoximinobutyryl)fenylsulfanyl]fenyl}butan-1,2-dionu

15

ve vzorci I: R₁ = C₂H₅; R₂ = -COCH₃; R₃, R₄, R₆, R₇ = H; R₅ = SR₉;

R₉ =



M₂ – přímá vazba

20

38.1 1-[4-(4-Butyrylfenylsulfanyl)fenyl]butan-1-on

Difenylsulfid (33,3 ml, 0,20 mol) se přidá k suspenzi chloridu hlinitého (54,7 g, 0,41 mmol) v 350 ml dichlormethanu. Za chlazení v ledové lázni se přikape n-butyrylchlorid (41,4 ml, 0,40 mol) a reakční roztok se míchá 15 hodin při teplotě místnosti. Potom se reakční směs nalije do směsi led-voda. Surový produkt se extrahuje dichlormethanem, promyje se 1N roztokem hydroxidu sodného a solankou, suší se nad bezvodým síranem hořečnatým a odpaří se. Získá se produkt ve formě bílé pevné látky. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,00 (t, 6H), 1,77 (tkv, 4H), 2,92 (t, 4H), 7,40 (d, 4H), 7,90 (d, 4H).

25

38.2 2-Oxim 1-{4-[4-(2-hydroxyiminobutyryl)fenylsulfanyl]fenyl}butan-1,2-dionu

20 g (61 mmol) 1-[4-(4-butyrylfenylsulfanyl)fenyl]butan-1-onu se rozpustí v 300 ml t-butylmethyletheru a 50 ml dichlormethanu. Reakční směs se půl hodiny probublává plynný chlorovodík a potom plynný methylnitrit. Když se bubláni dokončí, reakční směs se nalije do vody. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se vodou a solankou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:8 až 1:3). Získá se produkt ve formě žluté pevné látky. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,15 (t, 6H), 2,73 (kv, 4H), 7,35 (d, 4H), 7,84 (d, 4H), 8,40 (šs, 2H).

35

38.3 O-acetát 2-oximu 1-{4-[4-(2-acetoximinobutyryl)-fenylsulfanyl]fenyl}butan-1,2-dionu

40 Acetylchlorid (2,0 ml, 28,6 mmol) a triethylamin (5,7 ml, 40,8 mmol) se přidají k roztoku 2-oximu 1-{4-[4-(2-hydroxyiminobutyryl)-fenylsulfanyl]fenyl}butan-1,2-dionu (5,0 g, 13,6 mmol) v 20 ml tetrahydrofuranu. Po 30 minutách míchání při 0 °C se vyloučená pevná látka odfiltruje. Surový produkt se odpaří a čistí se pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:8 až 1:3). Produkt se získá ve formě světle žlutého oleje. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,18 (t, 6H), 2,27 (s, 6H), 2,80 (kv, 4H), 7,44 (d, 4H), 8,04 (d, 4H).

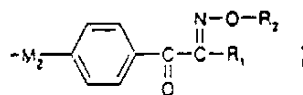
45

Příklad 39

O-benzoát 2-oximu 1-{4-[4-(2-benzoximinobutyryl)fenylsulfanyl]fenyl}butan-1,2-dionu

50

ve vzorci I: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = -CO-fenyl$; $R_3, R_4, R_6, R_7 = H$; $R_5 = SR_9$;
 $R_9 =$



$M_2 =$ přímá vazba

5

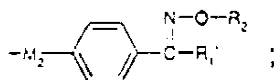
Benzoylchlorid (4,72 ml, 40,7 mmol) a triethylamin (8,5 ml, 61 mmol) se přidá k roztoku 2-oximu 1-[4-[4-(2-hydroxyiminobutyryl)fenylsulfanyl]fenyl]butan-1,2-dionu (7,45 g, 20,3 mmol) v 40 ml tetrahydrofuranu. Po 50 minutách míchání při 0 °C se reakční roztok nalije do vody. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se vodou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan-dichlormethan (1:9:0 až 1:3:1). Získá se produkt ve formě světle žluté pevné látky o teplotě tání 110 až 113 °C. ^1H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,28 (t, 6H), 2,93 (kv, 4H), 7,45 – 7,56 (m, 8H), 7,65 (t, 2H), 8,08 – 8,18 (m, 8H).

15

Příklad 40

O-acetát oximu 1-[4-[4-(1-acetoxyiminobutyl)fenylsulfanyl]fenyl]butan-1-onu

ve vzorci III: $R_1' = C_3H_7$; $R_2 = -COCH_3$; $R_4', R_6' = H$; $R_5' = SR_9$;
 $R_9 =$



20

$M_2 =$ přímá vazba

40.1 Oxim 1-[4-[4-(1-hydroxyiminobutyl)fenylsulfanyl]fenyl]butan-1-onu

20 g (61,3 mmol) 1-[4-[4-(1-hydroxyiminobutyl)fenylsulfanyl]fenyl]butan-1-onu se rozpustí ve 140 ml horkého ethanolu. Potom se přidá roztok hydroxylamoniumchloridu (8,55 g, 123 mmol) a octanu sodného (17,1 g, 208 mmol) v 70 ml vody a reakční směs se míchá 2 hodiny při 100 °C. Po ochlazení a odpaření se přidá voda. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se solankou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí rekrystalizace z methanolu. Produkt (izomerní směs) se získá ve formě bílé pevné látky. ^1H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 0,98 (t, 6H), 1,61 (tkv, 4H), 2,76 (t, 4H), 7,34 (d, 4H), 7,55 (d, 4H).

30

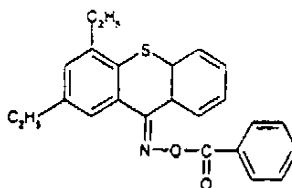
40.2 O-acetát oximu 1-[4-[4-(1-acetoxyiminobutyl)fenylsulfanyl]fenyl]butan-1-onu

Acetylchlorid (2,1 ml, 29,4 mmol) a triethylamin (5,9 ml, 42 mmol) se přidají k roztoku oximu 1-[4-[4-(1-hydroxyiminobutyl)fenylsulfanyl]fenyl]butan-1-onu (5,0 g, 14,0 mmol) v 40 ml tetrahydrofuranu. Po 30 minutách míchání při 0 °C se vyloučená pevná látka odfiltruje. Surový produkt se odpaří a čistí se pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:4 až 2:5). Produkt se získá ve formě bezbarvého oleje. ^1H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 0,99 (t, 6H), 1,60 (tkv, 4H), 2,26 (s, 6H), 2,81 (t, 4H), 7,35 (d, 4H), 7,66 (d, 4H).

40

Příklad 41

O-benzoát oximu 2,4-diethylthioxanthen-9-onu



(R_1' je SR_9 tvořící kruh přes zbytek R_9 s atomem uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' a R_6')

45

41.1 Oxim 2,4-Diethylthioxanthen-9-onu

7,0 g (26 mmol) diethylthioxanthen-9-onu se rozpustí v 15 ml horkého ethanolu a 15 ml pyridinu. Potom se přidá hydroxylamoniumchlorid (3,6 g, 52 mmol) a reakční směs se zahřívá 21 hodin na 115 °C. Po ochlazení se přidá voda. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se vodou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:30 až 1:10). Produkt (izomerní směs) se získá ve formě nažloutlé pevné látky. ¹H-NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,23 – 1,32 (m, 6H), 2,65 – 2,72 (m, 2H), 2,77 – 2,86 (m, 2H), 7,12 (s, 1 H), 7,30 – 7,36 (m, 2H), 7,45 (dd, 1/2H), 7,53 – 7,55 (m, 1 H), 7,80 (dd, 1/2H), 8,03 (d, 1/2H), 8,09 – 8,48 (šs, 1H), 8,34 (dd, 1/2H), kde 1/2H znamená 1 H každého izomeru.

41.2 O-benzoát oximu 2,4-diethylthioxanthen-9-onu

Benzoylchlorid (1,1 ml, 9,9 mmol) a triethylamin (1,9 ml, 13,5 mmol) se přidají k roztoku oximu 2,4-diethylthioxanthen-9-onu (2,56 g, 9,0 mmol) v 10 ml tetrahydrofuranu. Reakční směs se míchá 70 minut při 0 °C a potom se nalije do vody. Surový produkt se extrahuje ethylacetátem, promyje se vodou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie na silikagelu za eluce směsí ethylacetát-hexan (1:20 až 1:8). Produkt (izomerní směs) se získá ve formě žluté pevné látky. ¹H NMR (deuteriochloroform), δ [ppm]: 1,24 – 1,36 (m, 6H), 2,71 – 2,76 (kv, 2H), 2,81 – 2,90 (m, 2H), 7,20 (d, 1/2H), 7,23 (d, 1/2H), 7,38 – 7,54 (m, 4H + 1/2H), 7,59 – 7,65 (m, 1H + 1/2H), 7,87 (m, 1/2H), 7,94 (m, 1/2H), 8,08 (t, 2H), 8,16 (dd, 1/2H), 8,22 (dd, 1/2H), kde 1/2H znamená 1 H každého izomeru.

25 Příklad 42

Fototvrditelný prostředek se připraví smísením následujících složek:

- 200,0 hmotnostního dílu akrylovaného akrylkopolymeru (^{RM}ACA-200M, od Daicel Industries, Ltd.),
- 30 15,0 hmotnostního dílu dipentaerythritolhexaakrylátu ((DPHA), od UCB Chemicals),
- 2,3 hmotnostního dílu testovaného fotoinicátoru.

Všechny operace se provádějí pod žlutým světlem. Prostředky se nanesou na hliníkovou desku. Rozpouštědlo se odstraní zahříváním 15 minut na 80 °C v konvekční peci. Tloušťka suchého filmu je 25 μm. Na tento nátěr se nanese acetátový film, nad který se umístí standardizovaný testový negativ s 21 kroky různé optické hustoty (Stoufferův stupňový klín). Vzorek se překryje druhým UV průhledným filmem a přitiskne se na kovovou desku pomocí vakua. Expozice se provádí v první sérii testů 40 sekund, v druhé sérii 80 sekund a ve třetí sérii 160 sekund, za použití 3 kW lampy na bázi halogenidu kovu (ORC, model SMX 3000) ze vzdálenosti 60 cm. Po expozici se krycí filmy a maska odstraní a exponovaný film se vyvine 1% vodným roztokem uhličitanu sodného po dobu 180 sekund při 30 °C za použití vývojky sprejového typu (Walter Lemmen model T21). Citlivost použitého iniciačního systému se charakterizuje označením čísla nejvyššího stupně, který zůstal (tj. zpolymeroval) po expozici. Čím vyšší je číslo stupně, tím citlivější je testovaný systém.

45 Další série testů se provedla přidáním 0,23 hmotnostního dílu směsi 2-izopropylthioxanthonu a 4-izopropylthioxanthonu (^{RM}QUANTACURE ITX, International Biosynthetics) k výše popsanému prostředku.

50 Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

Fotoiniciátor z příkladu	Senzibilátor	Počet kroků reprodukovanych po expozici		
		40 sek.	80 sek.	160 sek.
1	-	15	17	19
2	-	11	13	15
3	-	10	12	14
5	-	14	16	19
7	-	12	14	17
7	Quantacure ITX	13	15	17
8	-	12	14	17
10	-	15	17	20
11	-	12	14	16
12	-	12	14	15
13	-	12	14	15
14	-	15	17	19
15	-	12	14	16
18	-	10	12	14
19	-	10	12	14
20	-	11	13	15
29	Quantacure ITX	10	12	14
21	-	12	14	16

Příklad 43

5

Fototvrditelné prostředky, které slouží jako model suchých filmů pro ochranu proti leptání, se připraví smísením následujících složek:

- 45,1 hmotnostního dílu ^{RIM}SCRIPSET 540 (kopolymer styrenu a anhydridu kyseliny maleinové od Monsanto),
- 10 48,3 hmotnostního dílu trimethylolpropantriakrylátu
- 6,6 hmotnostního dílu pentaethylenglykoldiakrylátu,
- 105,2 hmotnostního dílu acetonu.

- 15 K této směsi se přidá 0,25 % (vzhledem k obsahu pevných složek) ^{RIM}QUANTACURE ITX, 0,14 % (vzhledem k obsahu pevných složek) bis(diethylamino)benzofenonu a 3 % (vzhledem k obsahu pevných složek) iniciátoru, který se má testovat a směs se míchá. Všechny operace se provádějí za podmínek žlutého světla. Vzorek, ke kterému se přidá iniciátor, se nanese na hliníkovou fólii. Rozpouštědlo se odstraní sušením 15 minut při 60 °C v konvekční peci. Po sušení je tloušťka filmu 35 až 40 μm. Na suchý film se laminuje 76 μl silný polyesterový film a na
- 20 povrch se umístí standardizovaný testový negativ s 21 stupni různé optické hustoty (Stoufferův klín). Vzorek se pokryje druhým UV průhledným filmem a pomocí vakua se přitiskne na kovovou desku. Expozice se provádí v první sérii testů 10 sekund, v druhé sérii testů 20 sekund a ve třetí sérii testů 40 sekund za použití 5 kW lampy na bázi halogenidu kovu (MO61, Staub AG) ve vzdálenosti 30 cm. Po expozici se krycí film a maska odstraní a exponovaný film se vyvine
- 25 0,58% vodným roztokem uhličitanu sodného 8 minut při 35 °C pomocí vývojnice sprejového typu (Walter Lemmen, model T21). Citlivost použitého iniciačního systému se charakterizuje

označením čísla nejvyššího stupně, který zůstal (tj. zpolymeroval) po vyvinutí. Čím vyšší číslo stupně, tím citlivější je testovaný systém.

5 Tabulka 3

Fotoiniciátor z příkladu	Číslo stupně reprodukováného po expozici		
	10 sekund	20 sekund	40 sekund
29	12	14	16
21	13	15	17
23	12	14	16

Příklad 44

Příprava poly(benzylmethakrylát–ko–methakrylové kyseliny)

10

24 g benzylmethakrylátu, 6 g methakrylové kyseliny a 0,525 g azobisisobutyronitrilu (AIBN) se rozpustí v 90 ml propylenglykol–1–monomethylether–2–acetátu (PGMEA). Vzniklá reakční směs se umístí do olejové lázně předehřáté na 80 °C. Po 5 hodinách míchání pod dusíkem při 80 °C se vzniklý viskózní roztok ochladí na teplotu místnosti a použije se bez dalšího čištění.

15

Obsah pevné látky je 25 %.

Fototvrditelný prostředek se připraví smísením následujících složek:

20

200,0 hmotnostního dílu kopolymeru benzylmethakrylátu a kyseliny methakrylové (benzylmethakrylát:methakrylová kyselina = 80:20 hmotnostně) 25 % roztoku propylenglykol–1–monomethylether–2–acetátu (PGMEA), připraveného tak, jak je popsáno výše:

50,0 hmotnostního dílu dipentaerythritolhexaakrylátu ((DPHA) od UCB Chemicals):

4,0 hmotnostního dílu fotoiniciátorů; a

150,0 hmotnostního dílu PGMEA.

25

Všechny operace se provádějí pod žlutým světlem. Prostředky se nanesou na hliníkovou desku pomocí elektrického aplikátoru s tyčí ovinutou drátem. Rozpouštědlo se odstraní zahříváním 2 minuty na 100 °C v konvenční peci. Tloušťka suchého filmu je přibližně 2 μm. Na tento nátěr se nanese acetátový film, přes který se umístí standardizovaný testový negativ s 21 stupni o různé optické hustotě (Stoufferův stupňový klín). Vzorek se pokryje druhým UV–průhledným filmem a pomocí vakua se přitiskne na kovovou desku. Aby se oddělila vlnová délka při 365 nm a 405 nm, umístí se na povrch interferenční filtry. Expozice se provádí za použití 250W super vysokotlaké rtuťové lampy (USHIO, USH–250–BY) ze vzdálenosti 15 cm. Po expozici se krycí film a maska odstraní a exponovaný film se vyvine 1% vodným roztokem uhličitanu sodného 200 sekund při 30 °C pomocí vývojnice sprejového typu (Walter Lemmen, model T21). Citlivost použitého iniciačního systému se charakterizuje minimální dávkou potřebnou pro tvrzení po ozáření při každé vlnové délce, která se vypočte z transmitance stupně s nejvyšším číslem, který se vytvrdil. Čím menší dávka, tím citlivější je testovaný iniciační systém při oddělené vlnové délce. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

40

Tabulka 4

Fotoiniciátor z příkladu	Senzibilátor	Citlivost [mJ/cm ²]	
		při 365 nm	při 405 nm
2	-	4	161
2	S-1	4	29
4	-	129	>1000
4	S-1	129	323
6	-	6	161
6	S-1	6	20
9	-	46	>1000
9	S-1	8	29
13	-	4	57
13	S-1	11	29
25	-	523	>1000
25	S-1	182	645
27	-	>1000	>1000
27	S-1	65	114
28	-	>1000	>1000
28	S-1	8	14
30	-	182	>1000
30	S-1	6	14
21	-	4	114
21	S-1	4	14

S-1 je 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon (přidaný v množství 2,4 hmotnostního dílu).

5

Příklad 45

Fototvrditelný prostředek se připraví smísením následujících složek:

200,0 hmotnostního dílu kopolymeru benzylmethakrylátu a kyseliny methakrylové (benzylmethakrylát:methakrylová kyselina = 80:20 hmotnostně) 25 % roztoku propylenglykol-1-monomethylether-2-acetátu (PGMEA), připraveného tak, jak je popsáno v příkladu 33;

10

50,0 hmotnostního dílu dipentaerythritolhexaakrylátu ((DPHA) od UCB Chemicals);

2,0 hmotnostního dílu fotoiniciátoru; a

150,0 hmotnostního dílu PGMEA.

15

Všechny operace se provádějí pod žlutým světlem. Prostředky se nanesou na hliníkovou desku pomocí elektrického aplikátoru s tyčí ovinutou drátem. Rozpouštědlo se odstraní zahříváním 2 minuty na 100 °C v konvekční peci. Tloušťka suchého filmu je přibližně 2 μm. Umístí se standardizovaný testový negativ s 21 stupni o různé optické hustotě (Stoufferův stupňový klín) se vzduchovou mezerou asi 100 μm mezi filmem a chráničem. Na povrch se umístí interferenční filtr, čímž se oddělí vlnová délka při 365 nm. Expozice se provádí za použití 250W super vysokotlaké rtuťové lampy (USHIO, USH-250-BY) ze vzdálenosti 15 cm. Po expozici se krycí film a maska odstraní a exponovaný film se vyvine 1% vodným roztokem uhličitanu sodného 200 sekund při 30 °C pomocí vývojnice sprejového typu (Walter Lemmen, model T21). Citlivost

20

použitého iniciačního systému se charakterizuje minimální dávkou potřebnou pro tvrzení po ozáření při každé vlnové délce, která se vypočte z transmittance stupně s nejvyšším číslem, který se vytvrdil. Čím menší dávka, tím citlivější je testovaný iniciační systém při oddělené vlnové délce. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

5

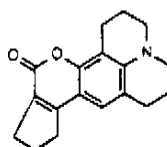
Tabulka 5

Fotoiniciátor z příkladu	Senzibilátor	Citlivost [mJ/cm ²] při 365 nm
21	-	57
21	S-1	114
21	S-2	57

S-1 je 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon (přidaný v množství 1,2 hmotnostního dílu);

10

S-2 je Kumarin 106



(přidaný v množství 1,2 hmotnostního dílu).

15

Příklad 46

Ester polyamové kyseliny se připraví z dianhydridu kyseliny oxydifthalové, 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové a 4,4'-diaminodifenyletheru podle příkladu 1.1. z EP 624826. Vnitřní viskozita je 0,3 dl/g a průměrné molární hmotnosti jsou $M_w = 2550$ g/mol a $M_n = 3800$ g/mol. Prostředek se připraví rozpuštěním 16,97 g výše uvedeného prekurzoru, 2,545 g tetraethylenglykoldimethakrylátu (SR 209, Cray Valley) a 0,85 g sloučeniny z příkladu 21 v 29,52 g N-methylpyrrolidonu. Prostředek se odstředivě nanáší na keramickou desku 5 sekund při 1500 otáčkách za minutu, potom 30 sekund při 5000 otáčkách za minutu. Potažená deska se suší 5 minut při 100 °C na horké desce. Získá se fotocitlivý zaschlý film o tloušťce 6 μm. Deska se potom exponuje přes stupňový klín pomocí ORIEL (Model 87532) expozičního nástroje vybaveného 350 W rtuťovou obloukovou lampou buď přes 365 nm úzkou pásmovou propust, nebo přes celé spektrum obloukové lampy. Za použití polyesterové fólie kryjící substrát a stupňovou klínovou masku se získá vakuový spoj stupňové klínové masky na vakuové desce. Intenzita se měří za použití OA1 měřidla energie vybaveného 365 nm čidlem. Exponovaný film se vyvíjí za ponoření v cyklopentanonu 60 sekund, dvakrát se promývá směsí cyklopentanon/izopropanol 1:1 po dobu 10 sekund a nakonec čistým izopropanolem 10 sekund.

Při monochromatické expozici při 365 nm je pro dostatečné zesílení filmu tak, aby se stal nerozpustný ve vývojce, nutná dávka 28 mJ/cm².

Při použití celého spektra rtuťové obloukové lampy je pro dostatečné zesílení filmu tak, aby se stal nerozpustný ve vývojce nutná dávka 38 mJ/cm².

40

Příklad 47

Prostředek se připraví smísením 16,97 g polyimidového prekurzoru popsaného v příkladu A, 2,545 g tetraethylenglykoldimethakrylátu (^{RM}SR 209, Cray Valley), 0,85 g iniciátoru z příkladu

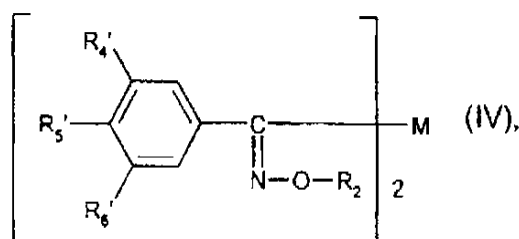
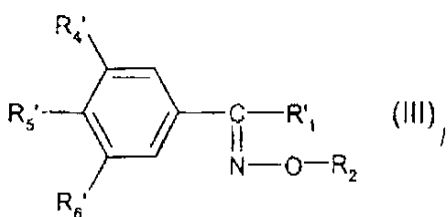
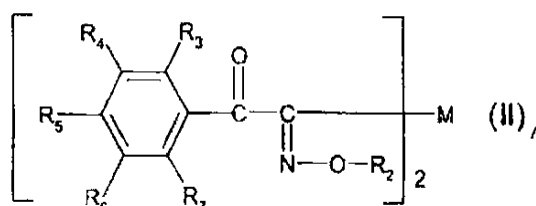
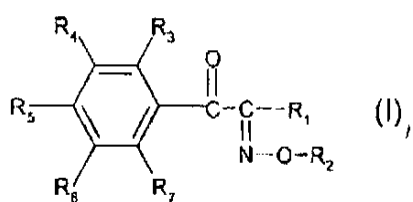
29, 0,17 g Michlerova ketonu a 29,52 g N-methylpyrrolidonu. Prostředek se odstředivě potáhne na křemíkovou desku 5 sekund při 1500 otáčkách za minutu, potom 30 sekund při 5000 otáčkách za minutu. Potažená deska se suší 5 minut při 100 °C na horké desce. Získá se fotocitlivý zaschlý film o tloušťce 6 μm. Deska se potom exponuje přes stupňový klín pomocí ORIEL (Model 87532) expozičního nástroje vybaveného 350 W rtuťovou obloukovou lampou buď přes 365 nm úzkou pásmovou propust, nebo přes celé spektrum obloukové lampy. Za použití polyesterové fólie kryjící substrát a stupňovou klínovou masku se získá vakuový spoj stupňové klínové masky na vakuové desce. Intenzita se měří za použití OAI měřidla energie vybaveného 365 nm čidlem. Exponovaný film se vyvíjí za ponoření v cyklopentanonu 60 sekund, dvakrát se promývá směsí cyklopentanon/izopropanol 1:1 po dobu 10 sekund a nakonec čistým izopropanolem 10 sekund.

Při monochromatické expozici při 365 nm je pro dostatečné zesílení filmu tak, aby se stal nerozpustný ve vývojce, nutná dávka 36 mJ/cm².

Při použití celého spektra rtuťové obloukové lampy je pro dostatečné zesílení filmu tak, aby se stal nerozpustný ve vývojce, nutná dávka 75 mJ/cm².

PATENTOVÉ NÁROKY

1. O-acyloximové sloučeniny vzorců I, II, III a IV



kde

R₁ je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, atomy halogenu, skupinami OR₈, skupinami SR₉ nebo skupinami NR₁₀R₁₁; nebo R₁ je alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo alkylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku popřípadě přerušená jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R₁ je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku; nebo benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, skupinami OR₈, skupinami SR₉ nebo skupinami NR₁₀R₁₁; nebo R₁ je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R₁ je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, atomem halogenu, fenylovou skupinou, skupinou OR₈

nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1 je skupina $-CONR_{10}R_{11}$, kyanoskupina, nitroskupina, halogenalkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, $S(O)_m$ alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; nesubstituovaná nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku substituovaná $S(O)_m$ -arylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku; SO_2O -alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku. SO_2O -arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku nebo difenylfosfinoylová skupina;

m je 1 nebo 2;

R_1' je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_1' je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, fenylovými skupinami, skupinami OR_8 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_1' je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, skupina $-CONR_{10}R_{11}$, kyanoskupina; nebo fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR_9 , kde popřípadě vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh přes skupinu R_9 vytvořením spojky k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' , R_5' a R_6' ; nebo, pokud nejméně jedna skupina R_4' , R_5' nebo R_6' je skupina $-SR_9$, R_1' dále je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, hydroxylovými skupinami, skupinami OR_8 , fenylovými skupinami, halogenovanými fenylovými skupinami nebo fenylovými skupinami substituovanými skupinou SR_9 , a kde alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku je popřípadě přerušena atomem kyslíku nebo skupinou $-NH-(CO)-$;

R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu nebo kyanoskupinou; nebo R_2 je alkenoylová skupina obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, pod podmínkou, že dvojná vazba není konjugovaná s karbonylovou skupinou; nebo R_2 je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, kyanoskupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_2 je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku; nebo fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo atomem halogenu;

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou fenoxycarbonylová skupina nebo skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8 , SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu;

pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_3 , R_4 , R_5 , R_6 nebo R_7 je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

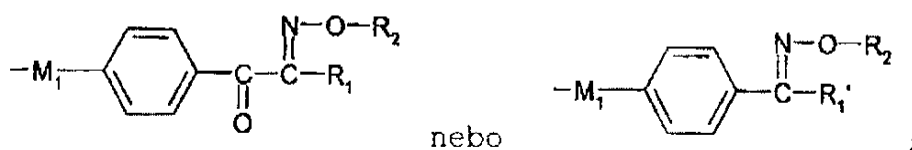
R_4' , R_5' a R_6' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná skupinou OR_8 , skupinou SR_9 nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_4' , R_5' a R_6' jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více

hydroxylovými skupinami; nebo R_4' , R_5' a R_6' jsou fenoxycarbonylová skupina; nebo jsou skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 , skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8 , SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku fenylového kruhu;

pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_4' , R_5' a R_6' je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

a pod podmínkou, že, pokud R_5' je methoxyskupina a R_4' a R_6' jsou oba současně atom vodíku a R_1' je kyanoskupina, R_2' není benzoylová skupina nebo 4 (alkyl)benzoylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 10 atomů uhlíku;

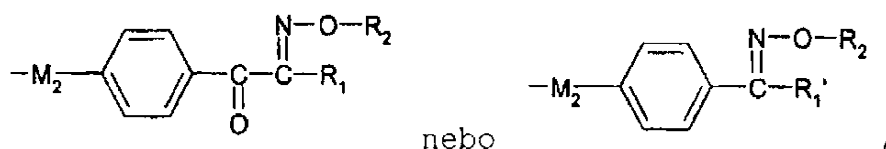
R_8 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku; nebo alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxyskupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)$ fenylovou skupinou, skupinou $-(CO)OH$ nebo skupinou $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je přerušena jedním nebo více atomy kyslíku; nebo R_8 je skupina $-(CH_2CH_2O)_nH$, alkanoylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je fenylnalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku, skupina $Si(\text{alkyl})_r(\text{fenyl})_3-r$ obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku nebo skupina



n je 1 až 20;

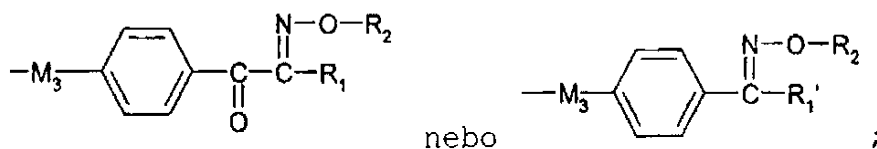
r je 1, 2 nebo 3;

R_9 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxyskupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ fenylovou skupinou, skupinou $-(CO)OH$ nebo skupinou $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je alkylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je přerušena jednou nebo více skupinami $-O$ nebo S ; nebo R_9 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je fenylnalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku nebo skupina



R_{10} a R_{11} jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až

10 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 12 atomů uhlíku, fenylylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R₁₀ a R₁₁ jsou alkanoylová skupina obsahující 2 až 3 atomy uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina; nebo R₁₀ a R₁₁ jsou společně alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku popřípadě přerušená skupinou -O- nebo skupinou -NR₈- a/nebo popřípadě substituovaná hydroxylovou skupinou, alkoxy skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoyloxyskupinou obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo benzoyloxyskupinou; nebo, pokud R₁₀ je atom vodíku, R₁₁ může být skupina vzorce



M je alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylenová skupina, fenylenová skupina, skupina -(CO)O(alkylen)-O(CO)- obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku, skupina -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- nebo skupina -(CO)(alkylen)-(CO) obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku;

M₁ je přímá vazba; nebo alkylenoxyskupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušená jednou až pěti skupinami -O-, -S- a/nebo -NR₁₀-;

M₂ je přímá vazba; nebo skupina alkylen-S- obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušená jednou až pěti skupinami -O-, -S- a/nebo -NR₁₀-;

M₃ je přímá vazba, piperazinoskupina; nebo alkylen-NH- obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jednou až pěti skupinami -O-, -S- a/nebo -NR₁₀-;

pod podmínkou, že

(i) pokud R₅ je methakryloylaminoskupina a R₁ je methylová skupina, potom R₂ není benzoylová skupina;

(ii) pokud, ve vzorci III, R₁' je methylová skupina, R₅' je fenylylthioskupina, a R₄' a R₆' jsou obě atomy vodíku, potom R₂ není 4-chlorbenzoylová skupina.

2. O-acyloximové sloučeniny obecného vzorce I a III podle nároku 1, kde

R₁ je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovou skupinou, skupinou OR₈, skupinou SR₉ nebo skupinou NR₁₀R₁₁; nebo R₁ je alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku popřípadě přerušená jednou nebo více skupinami -O- a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R₁ je halogenalkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;

R₁' je fenoxycarboxylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, atomem halogenu, fenylovou skupinou, skupinou OR₈, skupinou NR₁₀R₁₁; nebo R₁' je skupina -CONR₁₀R₁₁; nebo, pokud nejméně jedna skupina R₄', R₅' nebo R₆' je skupina -SR₉, R₁' dále je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, hydroxylovou skupinou, skupinou OR₂, fenylovou skupinou, halogenovanou fenylovou skupinou nebo fenylovou skupinou substituovanou skupinou SR₉, a kde alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku je popřípadě přerušená skupinou -O- nebo skupinou -NH-(CO)-;

R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu; nebo R_2 je alkenoylová skupina obsahující 4 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že dvojná vazba není konjugovaná s karbonylovou skupinou; nebo R_2 je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku nebo atomy halogenu;

R_3 a R_7 jsou atom vodíku;

R_4 , R_6 , R_4' a R_6' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo skupina SR_9 , kde substituenty SR_9 popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 a/nebo R_9 s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku fenylového kruhu; a

R_5 a R_5' jsou skupina SR_9 .

3. O-acyloximové sloučeniny obecného vzorce I nebo III podle nároku 1, kde R_3 , R_4 a R_7 nebo R_4' a R_6' jsou atom vodíku a R_5 nebo R_5' je skupina SR_9 .

4. O-acyloximové sloučeniny obecného vzorce III podle nároku 1, kde R_1' je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu nebo fenylovou skupinou.

5. O-acyloximové sloučeniny podle nároku 1 obecného vzorce I, II, III nebo IV, kde

R_1 je fenylová skupina, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku;

R_1' je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR_9 , kde vzniká pětičlenný nebo šestičlenný kruh přes skupinu R_9 vytvořením vazby k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' , R_5' a R_6' ; nebo, pokud nejméně jedna skupina R_4' , R_5' nebo R_6' je skupina $-SR_9$, R_1' je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná fenylovou skupinou nebo jedním nebo více atomy fluoru;

R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomy halogenu;

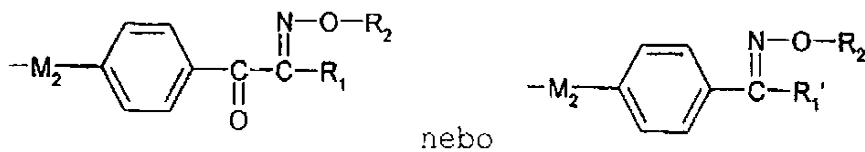
R_3 , R_6 a R_7 jsou atom vodíku;

R_4 a R_5 jsou nezávisle na sobě atom vodíku nebo skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

R_4' a R_5' jsou nezávisle na sobě atom vodíku nebo skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

R_6' je atom vodíku;

R_8 a R_9 jsou alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, fenylová skupina nebo a skupina



R_{10} a R_{11} jsou methylová skupina nebo ethylová skupina nebo R_{10} a R_{11} společně jsou alkylenová skupina, která je přerušena skupinou $-O-$;

M je alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku: a

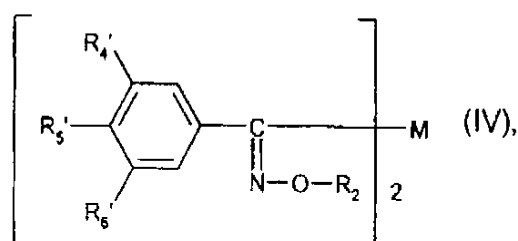
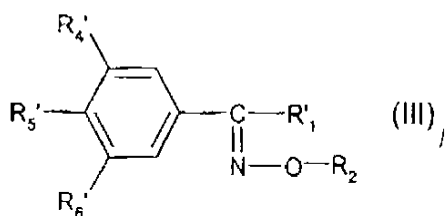
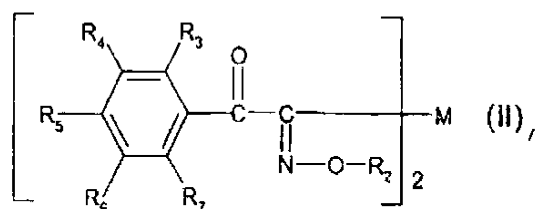
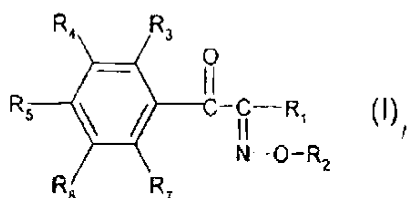
M₂ je přímá vazba.

5

6. Fotopolymerovatelný prostředek, vyznačující se tím, že obsahuje

(a) nejméně jednu ethylenicky nenasycenou fotopolymerovatelnou sloučeninu a

(b) jako fotoiniciátor nejméně jednu O-acyloximovou sloučeninu vzorce I, II, III a/nebo IV



10 kde

R₁ je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, atomy halogenu, skupinami OR₈, skupinami SR₉ nebo skupinami NR₁₀R₁₁; nebo R₁ je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku popřípadě přerušená jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R₁ je alkanoylová skupina obsahující 2 až 20 atomů uhlíku; nebo je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, fenylovými skupinami, skupinami OR₈, skupinami SR₉ nebo skupinami NR₁₀R₁₁; nebo R₁ je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R₁ je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, atomem halogenu, fenylovou skupinou, skupinou OR₈ nebo skupinou NR₁₀R₁₁; nebo R₁ je skupina -CONR₁₀R₁₁, kyanoskupina, nitroskupina, halogenalkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, S(O)_malkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; nesubstituovaná nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku substituovaná S(O)_m-arylová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku; SO₂O-alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, SO₂O-arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku nebo difenylfosfinoxylová skupina;

30

m je 1 nebo 2;

35

R₁' je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušená jednou nebo více skupinami -O- a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R₁' je fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, fenylovými skupinami, skupinami OR₈ nebo skupinami NR₁₀R₁₁; nebo R₁' je cykloalkylová skupina obsahující 5 až 8 atomů uhlíku, skupina -CONR₁₀R₁₁, kyanoskupina; nebo fenylová skupina, která je substituovaná skupinou SR₉, kde popřípadě vzniká pětičlenný nebo šestičlenný

kruh přes skupinu R_9 vytvořením vazby k atomu uhlíku fenylového kruhu nesoucího skupiny R_4' , R_5' a R_6' ; nebo, pokud alespoň jedna ze skupin R_4' , R_5' nebo R_6' je skupina $-SR_9$, R_1' dále je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu, hydroxylovými skupinami, skupinami OR_2 , fenylovými skupinami, halogenovanými fenylovými skupinami nebo fenylovými skupinami substituovanými skupinou SR_9 , a kde alkylová skupina je popřípadě přerušena skupinou $-O-$ nebo skupinou $-NH-(CO)-$;

R_2 je alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jedním nebo více atomy halogenu nebo kyanoskupinou; nebo R_2 je alkenoylová skupina obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, pod podmínkou, že dvojná vazba není konjugovaná s karbonylovou skupinou; nebo R_2 je benzoylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 6 atomů uhlíku, atomy halogenu, kyanoskupinami, skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_2 je alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku; nebo fenoxycarbonylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo atomem halogenu;

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo více skupinami OR_8 , skupinami SR_9 nebo skupinami $NR_{10}R_{11}$; nebo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 a R_7 jsou fenoxycarbonylová skupina nebo skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8 , SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu;

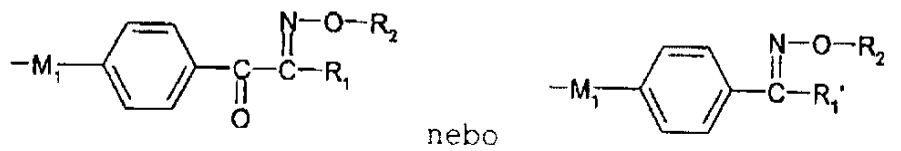
pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_3 , R_4 , R_5 , R_6 nebo R_7 je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

R_4' , R_5' a R_6' jsou nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkylová skupin obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná skupinou OR_8 , skupinou SR_9 nebo skupinou $NR_{10}R_{11}$; nebo R_4' , R_5' a R_6' jsou benzylová skupina, benzoylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku; alkoxykarbonylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušena jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jedním nebo více atomy kyslíku a/nebo popřípadě substituovaná jednou nebo více hydroxylovými skupinami; nebo R_4' , R_5' a R_6' jsou fenoxycarbonylová skupina; nebo jsou skupina OR_8 , skupina SR_9 , skupina SOR_9 , skupina SO_2R_9 , skupina $NR_{10}R_{11}$, kde substituenty OR_8 , SR_9 a $NR_{10}R_{11}$ popřípadě tvoří pětičlenné nebo šestičlenné kruhy přes zbytky R_8 , R_9 , R_{10} a/nebo R_{11} s dalšími substituenty na fenylovém kruhu nebo s jedním z atomů uhlíku na fenylovém kruhu;

pod podmínkou, že alespoň jedna skupina R_4' , R_5' a R_6' je skupina SR_9 nebo skupina $NR_{10}R_{11}$;

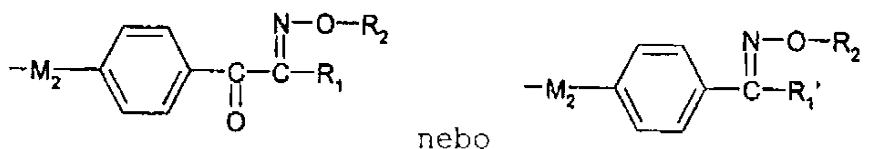
R_8 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku; nebo alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxyskupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ fenylovou skupinou, skupinou $-(CO)OH$ nebo skupinou

5 $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je přerušena jedním nebo více atomy kyslíku; nebo R_8 je skupina $-(CH_2CH_2O)_nH$, alkanoylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; nebo fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_8 je fenylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku, skupina $Si(\text{alkyl})_r(\text{fenyl})_{3-r}$ obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku nebo skupina

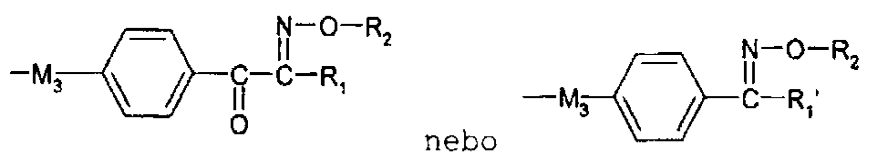


10 n je 1 až 20;
r je 1, 2 nebo 3;

15 R_9 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, cyklohexylová skupina; alkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, která je substituovaná hydroxylovou skupinou, thioskupinou, kyanoskupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkenoxykupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, skupinou $-OCH_2CH_2CN$, skupinou $-OCH_2CH_2(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $-O(CO)-$ fenylovou skupinou, skupinou $-(CO)OH$ nebo skupinou $-(CO)O(\text{alkyl})$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je alkylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, která je přerušena jednou nebo více skupinami $-O-$ nebo $-S-$; nebo R_9 je fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná atomem halogenu, alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_9 je fenylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku nebo skupina



30 R_{10} a R_{11} jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 12 atomů uhlíku, fenylalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku; fenylová skupina, která je nesubstituovaná nebo substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; nebo R_{10} a R_{11} jsou alkanoylová skupina obsahující 2 až 3 atomy uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 6 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina; nebo R_{10} a R_{11} jsou společně alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku popřípadě přerušena skupinou $-O-$ nebo skupinou $-NR_8-$ a/nebo popřípadě substituovaná hydroxylovou skupinou, alkoxykupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoyloxyskupinou obsahující 2 až 4 atomy uhlíku nebo benzoyloxyskupinou; nebo, pokud R_{10} je atom vodíku, R_{11} může být skupina vzorce



M je alkylenová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku cyklohexylenová skupina, fenylenová skupina, skupina $-(CO)O-(alkylen)-O(CO)-$ obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku, skupina $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ nebo skupina $-(CO)-(alkylen)-(CO)-$ obsahující v alkylenové části 2 až 12 atomů uhlíku;

5

M_1 je přímá vazba; nebo alkylenoxyskupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušovaná jednou až pěti skupinami $-O-$, $-S-$ a/nebo $-NR_{10}-$;

10

M_2 je přímá vazba; nebo skupina alkylen-S- obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, popřípadě přerušovaná jednou až pěti skupinami $-O-$, $-S-$ a/nebo $-NR_{10}-$;

M_3 je přímá vazba, piperazinoskupina; nebo alkylen-NH- obsahující 1 až 12 atomů uhlíku popřípadě přerušovaná jednou až pěti skupinami $-O-$, $-S-$ a/nebo $-NR_{10}-$;

15

pod podmínkou, že

(i) pokud R_3 je methakryloylaminoskupina a R_1 je methylová skupina, potom R_2 není benzoylová skupina.

20

7. Fotopolymerovatelný prostředek podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že kromě fotoiniciátoru (b) obsahuje nejméně jeden další fotoiniciátor (c) a/nebo další přísady (d).

25

8. Fotopolymerovatelný prostředek podle nároku 6 nebo 7, **vyznačující se tím**, že obsahuje 0,05 až 20 % hmotnostních fotoiniciátoru (b) nebo fotoiniciátorů (b) a (c) vzhledem k hmotnosti prostředku.

30

9. Fotopolymerovatelný prostředek podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že jako další přísadu (d) obsahuje fotosensibilátor, zejména sloučeninu vybranou ze skupiny, kterou tvoří benzofenon a jeho deriváty, thioxanthon a jeho deriváty, anthrachinon a jeho deriváty nebo kumarin a jeho deriváty.

35

10. Fotopolymerovatelný prostředek podle kteréhokoli z nároků 6 až 9, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje polymerní pojivo (e), zejména kopolymer methakrylátu a kyseliny methakrylové.

40

11. Způsob fotopolymerace sloučenin obsahujících ethylenicky nenasycené dvojně vazby, **vyznačující se tím**, že zahrnuje ozáření prostředku podle nároku 6 elektromagnetickým zářením v rozsahu 190 až 600 nm, svazkem elektronů nebo rentgenovým zářením.

45

12. Použití prostředku podle nároku 6 pro výrobu pigmentovaných a nepigmentovaných barev a laků, práškových nátěrových prostředků, tiskařských inkoustů, tiskových desek, adhesiv, zubních prostředků, ochranných materiálů, včetně plastů, jejichž tvrdost se mění působením světla, materiálů pro barevné filtry, jako prostředků pro opouzdření elektrických a elektronických prvků, pro výrobu magnetických záznamových materiálů, mikromechanických dílů, vlnovodů, optických spínačů, masek pro pokovování, masek pro leptání, systémů odolných proti barvám, povlaků pro kabely ze skelných vláken, šablon pro filmový tisk, pro výrobu trojrozměrných objektů pomocí stereolitografie a jeho materiálů pro záznam obrazu, zejména pro holografický záznam, mikroelektronické obvody, odbarvovací materiály, odbarvovací materiály pro materiály pro záznam obrazu, pro materiály pro záznam obrazu pomocí mikrokapslí.

50

13. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že je určen pro výrobu pigmentovaných a nepigmentovaných barev a laků, práškových nátěrových prostředků, tiskařských inkoustů, tiskových desek, adhesiv, zubních prostředků, ochranných materiálů, včetně plastů, jejichž tvrdost se mění působením světla, materiálů pro barevné filtry, jako prostředků pro opouzdření elektrických a elektronických prvků, pro výrobu magnetických záznamových mate-

riálů, mikrochemických dílů, vlnovodů, optických spínačů, masek pro pokovování, masek pro leptání, systémů odolných proti barvám, povlaků pro kabely ze skelných vláken, šablon pro filmový tisk, pro výrobu trojrozměrných objektů pomocí stereolitografie a jeho materiálů pro záznam obrazu, zejména pro holografický záznam, mikroelektronické obvody, odbarvovací materiály, odbarvovací materiály pro materiály pro záznam obrazu, pro materiály pro záznam obrazu pomocí mikrokapslí.

14. Potažený substrát, **vyznačující se tím**, že je potažen na nejméně jednom povrchu prostředkem podle nároku 6.

15. Způsob pro fotografickou výrobu plastických obrazů, **vyznačující se tím**, že potažený substrát podle nároku 14 se exponuje přes šablonu a potom se neexponované části odstraní vývojkou.

16. Barevný filtr, **vyznačující se tím**, že se připraví nanesením červených, zelených a modrých obrazových prvků a černé matrice, přičemž všechny tyto složky obsahují fotocitlivou pryskyřici a pigment, na průhledný substrát a nanesením průhledné elektrody buď na povrch substrátu, nebo na povrch vrstvy barevného filtru, kde jmenovaná fotocitlivá pryskyřice obsahuje monomer polyfunkčního akrylátu, organické polymerní pojivo a iniciátor fotopolymerace vzorce I, II, III nebo IV podle nároku 1.

25

Konec dokumentu
