



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 694 095 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

51 Int. Cl.⁷: C 08 F 002/50
C 07 C 251/64
C 07 C 323/47
C 08 K 005/33

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 01154/99

22 Anmeldungsdatum: 21.06.1999

30 Priorität: 26.06.1998 EP DE 98810595.3

24 Patent erteilt: 15.07.2004

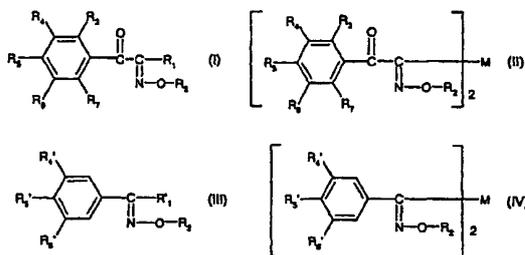
45 Patentschrift veröffentlicht: 15.07.2004

73 Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel (CH)

72 Erfinder:
Hisatoshi Kura, 5-3-15-205, Obayashi
Takarazuka, Hyogo 665 (JP)
Hidetaka Oka, 18-27, Suenari-cho
Takarazuka, Hyogo 665 (JP)
Akira Matsumoto,
B-102, 56, Higashiura-machi, Ichijiyoi
Sakyo-ku, Kyoto City 606 (JP)
Jean-Luc Birbaum, Bruderholzstrasse 17
4102 Binningen (CH)
Kurt Dietliker, Baselmattweg 132
4123 Allschwil (CH)
Ohwa, Masaki, 1-1-4, Kotoku-cho, Nada-Ku
Kobe City 657 (JP)

54 Neue O-Acyloxim-Fotostarter.

57 Oximesterverbindungen der Formeln I, II, III und IV



worin

R₁ Phenyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, gegebenenfalls durch -O- unterbrochen, C-C₂₀-Alkanoyl oder Benzoyl, darstellt, oder R₁ C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl oder Phenoxycarbonyl darstellt; R₁' C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl darstellt oder R₁' Phenoxycarbonyl darstellt, oder R₁'-CONR₁₀R₁₁ oder CN darstellt; R₂ C₂-C₁₂-Alkanoyl, C₄-C₆-Alkenoyl, Benzoyl, C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl oder Phenoxycarbonyl darstellt; R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phen-

oxycarbonyl oder eine Gruppe OR₈, SR₉, SOR₉, SO₂R₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellen; R₄, R₅ und R₆ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl darstellen, oder eine Gruppe OR₈, SR₉, SOR₉, SO₂R₉, NR₁₀R₁₁ darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₄', R₅' und R₆' OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellt; R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ beispielsweise Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, darstellen, sind als Starter für die Fotopolymerisation von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen geeignet.



Beschreibung

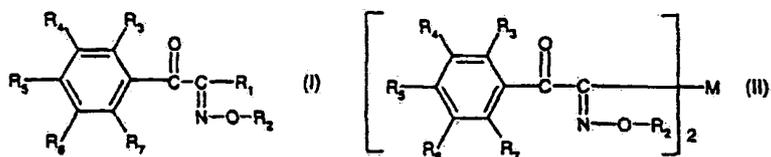
Die Erfindung betrifft neue O-Acyloxim-Verbindungen und deren Verwendung als Fotostarter in fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

5 Aus US-A-3 558 309 ist bekannt, dass bestimmte Oximesterderivate Fotostarter darstellen. In US-A-4 255 513 werden Oximesterverbindungen offenbart. In US-A-4 590 145 werden verschiedene p-Dimethyl- und p-Diethylamino-substituierte Oximesterverbindungen offenbart. US-A-4 202 697 offenbart Acrylamino-substituierte Oximester. In Chemical Abstract Nr. 96:52 526c, J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964), J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41(5), 573-8 (1994), JP-62-273 259-A (= Chemical Abstract 109:83 463w), JP-62-286 961-A (= Derwent Nr. 88-025 703/04), JP-62-201 859-A (= Derwent Nr. 87-288 481/41), JP-62-184 056-A (= Derwent Nr. 87-266 739/38), US-A-5 019 482 und J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997) werden einige p-Alkoxyphenyloximesterverbindungen be-

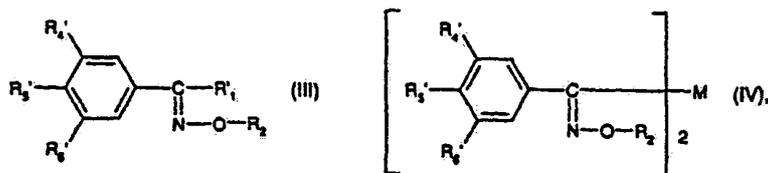
15 In der Fotopolymerisationstechnologie gibt es noch einen Bedarf für hochreaktive, leicht herzustellende und leicht zu handhabende Fotostarter. Ausserdem müssen solche neuen Fotostarter den hohen Anforderungen der Industrie bezüglich Eigenschaften, wie beispielsweise thermische Stabilität und Lagerungsstabilität, genügen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Verbindungen der Formeln I, II, III und IV

20



30



worin

R_1 Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Halogen, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{20} -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_1 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_2 - C_{20} -Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_1 Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_8 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 - $CONR_{10}R_{11}$, CN, NO_2 , C_1 - C_4 -Halogenalkyl, $S(O)_mC_1$ - C_6 -Alkyl; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl-substituiertes $S(O)_mC_6$ - C_{12} -Aryl; SO_2O - C_1 - C_6 -Alkyl, SO_2O - C_6 - C_{10} -Aryl oder Diphenylphosphinoyl dar-

stellt;

m 1 oder 2 ist,

50 R_1 C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_1 Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_8 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, - $CONR_{10}R_{11}$, CN; oder Phenyl, das mit SR_9 substituiert ist, wobei gegebenenfalls ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R_9 durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R_4 , R_5 und R_6 trägt, gebildet wird, darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R_4 , R_5 oder R_6 - SR_9 darstellt, R_1 zusätzlich C_1 - C_{12} -Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR_2 , Phenyl, oder Phenyl, substituiert mit Halogen oder SR_9 , substituiert ist und wobei das C_1 - C_{12} -Alkyl gegebenenfalls durch -O- oder -NH-(CO)- unterbrochen ist, darstellt;

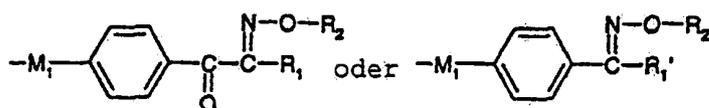
60 R_2 C_2 - C_{12} -Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder CN substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_4 - C_6 -Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist oder R_2 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, CN, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_2 - C_6 -Alkoxy-carbonyl; oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen substituiert ist, dar-

65

R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_8, SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellen; oder R_3, R_4, R_5, R_6 und R_7 Phenoxycarbonyl oder eine Gruppe $OR_8, SR_9, SOR_9, SO_2R_9$ oder $NR_{10}R_{11}$, worin die Substituenten OR_8, SR_9 und $NR_{10}R_{11}$ gegebenenfalls über die Reste R_8, R_9, R_{10} und/oder R_{11} mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens eine der Gruppen R_3, R_4, R_5, R_6 oder R_7 OR_8, SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ darstellt;

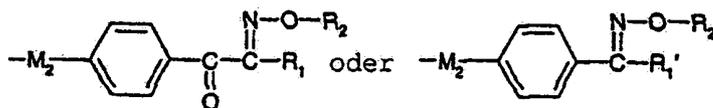
R_4, R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit OR_8, SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellen; oder R_4, R_5 und R_6 Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_4, R_5 und R_6 Phenoxycarbonyl; oder eine Gruppe $OR_8, SR_9, SOR_9, SO_2R_9, NR_{10}R_{11}$, worin die Substituenten OR_8, SR_9 und $NR_{10}R_{11}$ gegebenenfalls über die Reste R_8, R_9, R_{10} und/oder R_{11} mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R_4, R_5 und R_6 OR_8, SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ darstellt; und mit der Massgabe, dass, wenn R_5 Methoxy darstellt und R_4 und R_6 beide gleichzeitig Wasserstoff darstellen, und R_1 CN darstellt, R_2 nicht Benzoyl oder 4-(C_1 - C_{10} -Alkyl)benzoyl darstellt;

R_8 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl; oder C_2 - C_6 -Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, - OCH_2CH_2CN , - $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ -Alkyl), - $O(CO)-C_1-C_4$ -Alkyl, - $O(CO)$ -Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C_1 - C_4 -Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_8 C_2 - C_6 -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_8 -(CH_2CH_2O) $_n$ H, C_2 - C_8 -Alkanoyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkenoyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellt, oder R_8 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, $Si(C_1-C_8$ -Alkyl) $_1$ (phenyl) $_{3-r}$ oder eine Gruppe



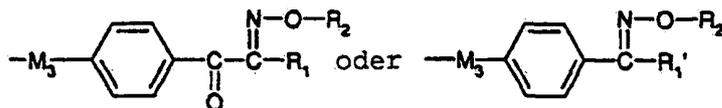
darstellt,
n 1-20 ist,
r 1, 2 oder 3 ist,

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl; C_2 - C_6 -Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, - OCH_2CH_2CN , - $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ -Alkyl), - $O(CO)-C_1-C_4$ -Alkyl, - $O(CO)$ -Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C_1 - C_4 -Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_9 C_2 - C_{12} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R_9 Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_9 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl oder eine Gruppe



darstellt;

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxy-alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellen; oder R_{10} und R_{11} C_2 - C_3 -Alkanoyl, C_3 - C_6 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellen; oder R_{10} und R_{11} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen, gegebenenfalls durch -O- oder - NR_8 - unterbrochen, und/oder gegebenenfalls mit Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy substituiert sind, darstellen, oder wenn R_{10} Wasserstoff darstellt, R_{11} eine Gruppe der Formel



sein kann;

M C_1 - C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, -(CO)O-(C_2 - C_{12} -Alkylen)-O(CO)-, (CO)O-(CH_2CH_2O) $_n$ -(CO)- oder -(CO)-(C_2 - C_{12} -Alkylen)-(CO)-darstellt;

M_1 eine direkte Bindung; oder C_1 - C_{12} -Alkylenoxy, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

M_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_{12} -Alkylen-S-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

5 M_3 eine direkte Bindung, eine Piperazinogruppe; oder C_1 - C_{12} -Alkylen-NH-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt; mit der Massgabe, dass

(i) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_2 Benzoyl oder Acetyl darstellt, R_1 dann kein Phenyl darstellt;

(ii) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_1 Ethoxycarbonyl darstellt, R_2 dann kein Benzoyl oder Ethoxycarbonyl darstellt;

10 (iii) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_1 4-Methoxybenzoyl darstellt, R_2 dann kein Ethoxycarbonyl darstellt;

(iv) wenn R_5 Methacryloylamino darstellt und R_1 Methyl darstellt, R_2 dann kein Benzoyl darstellt;

(v) wenn beide, R_5 und R_4 oder R_5 und R_6 OR_8 darstellen, und diese Gruppen OR_8 zusammen über R_8 einen Ring bilden und dadurch -O- CH_2 -O- ergeben und R_1 Methyl darstellt, R_2 dann kein Acetyl dar-

15 stellt;

(vi) wenn R_4 , R_5 und R_6 gleichzeitig Methoxy darstellen und R_1 Ethoxycarbonyl darstellt, R_2 dann kein Acetyl darstellt;

(vii) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_4 oder R_6 gleichzeitig Acetoxy darstellen und R_1 Ethyl darstellt, R_2 dann kein Acetyl darstellt;

20 (viii) wenn in Formel III R_1 Methyl darstellt, R_5 Phenylthio darstellt und R_4 und R_6 beide H darstellen, R_2 dann kein 4-Chlorbenzoyl darstellt, eine unerwartet gute Leistung bei Fotopolymerisationsreaktionen zeigen.

Die Verbindungen der Formeln I, II, III und IV sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylamino-substituenten enthalten, der direkt an die an das Kohlenstoffatom der Oximinofunktion gebundene Phenyl- oder Benzoylgruppe gebunden

25 ist.

Die substituierten Phenylreste sind ein- bis viermal, beispielsweise ein-, zwei- oder dreimal, insbesondere zweimal, substituiert. Substituenten an dem Phenylring liegen vorzugsweise in Stellungen 4 oder in 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- oder 2,4,6-Konfiguration an dem Phenylring, insbesondere in 4- oder 3,4-Stellung,

30 vor.

C_1 - C_{20} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_1 - C_{18} -, C_1 - C_{14} -, C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkyl oder C_4 - C_{12} - oder C_4 - C_8 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Eicosyl. C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkyl,

35 C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkyl weisen die gleichen wie vorstehend für C_1 - C_{20} -Alkyl bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen angegebenen Bedeutungen auf.

C_2 - C_{20} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, 1-5, 1-3 oder ein- oder zweimal durch -O- unterbrochen. Zwei O-Atome sind z.B. durch mindestens zwei Methylen-

40 gruppen, nämlich Ethylen, getrennt. Die Alkylgruppen sind linear oder verzweigt. Beispielsweise kommen die nachstehenden Struktureinheiten vor - CH_2 - CH_2 -O- CH_2 CH₃, -[CH_2 CH₂O]_y-CH₃, worin y = 1-9, -(CH_2 - CH_2 -O)₇- CH_2 CH₃, - CH_2 -CH(CH₃)-O- CH_2 - CH_2 CH₃, oder - CH_2 -CH(CH₃)-O- CH_2 -CH₃. C_2 - C_6 -Alkyl, das durch 1 oder 2 -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise - CH_2 CH₂-O- CH_2 CH₂-OCH₂CH₃ oder - CH_2 CH₂-O- CH_2 CH₃.

C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet C_2 - C_4 -Alkyl, das durch ein oder zwei O-Atome substituiert ist. Der Alkyl-

45 rest ist linear oder verzweigt. Beispiele sind 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl, 2,3-Dihydroxypropyl oder 2,4-Dihydroxybutyl.

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

50 C_1 - C_4 -Alkoxy ist linear oder verzweigt, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, Isobutyloxy, tert-Butyloxy.

C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl ist C_2 - C_{10} -Alkyl, das durch ein O-Atom unterbrochen ist. C_2 - C_{10} -Alkyl weist die gleichen wie vorstehend für C_1 - C_{20} -Alkyl angegebenen Bedeutungen bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen auf. Beispiele sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxymethyl, Ethoxy-

55 ethyl, Ethoxypropyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl.

C_2 - C_{20} -Alkanoyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_2 - C_{18} -, C_2 - C_{14} -, C_2 - C_{12} -, C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - oder C_2 - C_4 -Alkanoyl oder C_4 - C_{12} - oder C_4 - C_8 -Alkanoyl. Beispiele sind Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Isobutanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Dodecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl und Icosanoyl, vorzugsweise Acetyl. C_2 - C_{12} -Alkanoyl, C_2 - C_8 -Alkanoyl, C_2 - C_6 -Alkanoyl und C_2 - C_4 -Alkanoyl weisen die gleichen wie vorstehend für

60 C_2 - C_{20} -Alkanoyl bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen angegebenen Bedeutungen auf.

C_2 - C_4 -Alkanoyloxy ist linear oder verzweigt, beispielsweise Acetyloxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Isobutanoyloxy, vorzugsweise Acetyloxy.

C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbo-

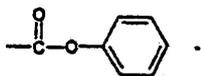
65 nyl, Propoxycarbonyl, n-Butyloxy-carbonyl, Isobutyloxy-carbonyl, 1,1-Dimethylpropoxycarbonyl, Pentyloxy-

carbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl, Decyloxycarbonyl oder Dodecyloxycarbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, n-Butyloxycarbonyl oder Isobutyloxycarbonyl, vorzugsweise Methoxycarbonyl.

5 C_2 - C_6 -Alkoxycarbonyl und C_2 - C_4 -Alkoxycarbonyl weisen die gleichen wie vorstehend für C_2 - C_{12} -Alkoxycarbonyl zu der entsprechenden Anzahl der C-Atome angegebenen Bedeutungen auf.

C_2 - C_{12} -Alkoxycarbonyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, ist linear oder verzweigt. Zwei O-Atome sind z.B. durch mindestens zwei Methylengruppen, nämlich Ethylen getrennt. Phenoxycarbonyl ist

10



15 Substituierte Phenoxycarbonylreste sind ein- bis viermal, beispielsweise ein-, zwei- oder dreimal, insbesondere zwei- oder dreimal, substituiert. Substituenten am Phenylring sind vorzugsweise in Stellungen 4 oder in 3,4-, 3,4,5-, 2,6-, 2,4- oder 2,4,6-Stellung am Phenylring, insbesondere in 4- oder 3,4-Stellung.

Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

20 C_3 - C_{12} -Alkenylreste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl, 7-Octenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl.

C_3 - C_6 -Alkenoxyreste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Allyloxy, Methallyloxy, Butenyloxy, Pentenoxy, 1,3-Pentadienyloxy, 5-Hexenyloxy.

25 C_3 - C_6 -Alkenoylreste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und sind beispielsweise Propenoyl, 2-Methylpropenoyl, Butenoyl, Pentenoyl, 1,3-Pentadienoyl, 5-Hexenoyl.

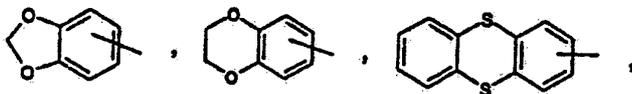
Methylsulfanyl ist $-SCH_3$.

Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Fluor und Chlor.

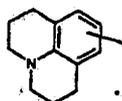
30 C_6 - C_{12} -Aryl ist beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, vorzugsweise Phenyl.

Wenn die Substituenten OR_8 , SR_9 und $NR_{10}R_{11}$ an einem Phenylring über die Reste R_8 , R_9 , R_{10} und/oder R_{11} mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, werden Strukturen, die zwei oder vier Ringe umfassen, (einschliesslich des Phenylrings) erhalten. Beispiele sind

35



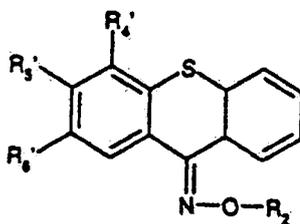
40



45

50 Wenn R_1 Phenyl ist, das mit SR_9 substituiert ist, wobei gegebenenfalls ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R_9 durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R_4 , R_5 und R_6 trägt, gebildet wird, kann beispielsweise die nachstehende Struktur gebildet werden

50



60

Verbindungen der Formel III, worin R_9 Phenyl darstellt und R_2 mit Halogen substituiertes Benzoyl darstellt, sind vorzugsweise aus der vorstehend erwähnten Definition ausgenommen.

65 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und III, worin R_1 Phenyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt, oder R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl, gegeb-

nenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert, darstellt; oder R_1 C₁-C₄-Halogenalkyl darstellt;

5 R_1 Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₈, NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R_1 -CONR₁₀R₁₁ darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R₄, R₅ und R₆-SR₉ darstellt, R_1 weiterhin C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR₂, Phenyl, halogeniertem Phenyl oder Phenyl, substituiert mit SR₉, substituiert ist und wobei das C₁-C₁₂-Alkyl gegebenenfalls durch -O- oder -NH-(CO)- unterbrochen ist, darstellt;

10 R_2 C₂-C₁₂-Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit Halogen substituiert ist, darstellt; oder R_2 C₄-C₆-Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R_2 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

R_3 und R_7 Wasserstoff darstellen;

15 R_4 , R_6 , R_4' und R_6' unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, -C₁-C₁₂-Alkyl, OR₈ oder SR₉, wobei die Substituenten OR₈ und SR₉ gegebenenfalls über die Reste R₈ und/oder R₉ mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; und

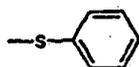
R_5 und R_5' OR₈ oder SR₉ darstellen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder III, worin mindestens einer der Reste R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ oder R_{4'}, R_{5'} oder R_{6'} SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellt.

20 Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel I sind jene, worin in Formel I R₃ und R₇ Wasserstoff darstellen und R₄ und R₅ beide OR₈ darstellen.

Insbesondere Verbindungen der Formel I oder III sind bevorzugt, worin R₃, R₄ und R₇ oder R_{4'} und R_{6'} Wasserstoff darstellen und R₅ oder R_{5'} SR₉ darstellt. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R₉ Phenyl darstellt, das heisst Verbindungen, worin R₅ oder R_{5'}

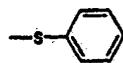
25



darstellt.

30 Verbindungen der Formel III, worin R_1 C₁-C₁₂-Alkyl darstellt, das unsubstituiert oder mit Halogen oder Phenyl substituiert ist, sind bevorzugt, insbesondere jene, worin R₅ SR₉, insbesondere

35



darstellt.

Besonderes Interesse gilt den Formeln I, II, III oder IV, worin

40 R_1 Phenyl, C₁-C₁₂-Alkyl darstellt;

R_1 C₂-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl, das mit SR₉ substituiert ist, wobei ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R₉ durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R₄, R₅ und R₆ trägt, gebildet wird, darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R₄, R₅ oder R₆ -SR₉ darstellt, R_1 C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit Phenyl oder einem oder mehreren Fluor substituiert ist, darstellt;

45 R_2 C₂-C₄-Alkanoyl oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

R_3 , R₆ und R₇ Wasserstoff darstellen;

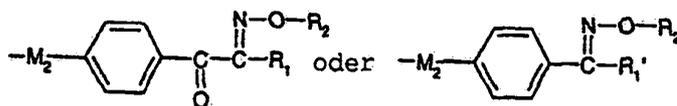
R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellen;

50 R_{4'} und R_{5'} unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellen;

R_{6'} Wasserstoff darstellt;

R₈ und R₉ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe

55



60 darstellen;

R₁₀ und R₁₁ Methyl oder Ethyl darstellen oder R₁₀ und R₁₁ zusammen C₂-C₆-Alkylen, das durch -O- unterbrochen ist, darstellen;

M C₁-C₁₂-Alkylen darstellt; und

65 M₂ eine direkte Bindung darstellt.

Von weiterem Interesse sind Verbindungen der Formel III, worin R₄· und R₆· Wasserstoff darstellen und R₅· SR₉ darstellt.

R₁ ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Halogen, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, oder R₁ ist vorzugsweise C₁-C₂₀-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin mindestens eine der Gruppen R₃-R₇ SR₉, OR₈ darstellt, oder insbesondere jene, worin mindestens eine der Gruppen R₃-R₇ NR₁₀R₁₁ oder SR₉, insbesondere SR₉, darstellt.

R₅ ist vorzugsweise SR₉, OR₈ oder NR₁₀R₁₁, insbesondere SR₉, oder NR₁₀R₁₁, besonders bevorzugt SR₉. Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I und III.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, worin R₃ und R₇ Wasserstoff darstellen.

R₁ ist vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl.

R₂ ist vorzugsweise Benzoyl, Methylbenzoyl, Dimethylbenzoyl oder Acetyl.

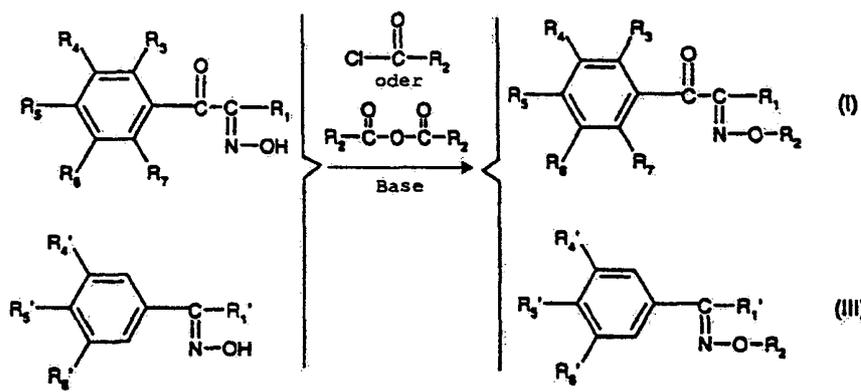
R₆ ist vorzugsweise Wasserstoff.

R₁ ist vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl oder 4-(C₁-C₄-Alkylthio)phenyl.

R₅ ist vorzugsweise C₁-C₄-Alkylthio oder Phenylthio.

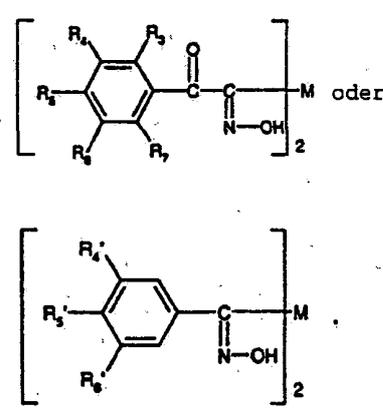
Bevorzugte, erfindungsgemässe Verbindungen sind 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)butan-1,2-dion-2-oxim-O-benzoesäureester, 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)octan-1,2-dion-2-oxim-O-benzoesäureester, 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)octan-1-on-oxim-O-essigsäureester, 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)butan-1-on-oxim-O-essigsäureester, insbesondere 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)-octan-1,2-dion-2-oxim-O-benzoesäureester.

Oximester der Formeln I, II, III und IV werden durch in der Literatur beschriebene Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden Oxime (R₂ = H) mit einem Acylchlorid oder einem Anhydrid in einem inerten Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid, in Anwesenheit einer Base, beispielsweise einem tertiären Amin, wie Triethylamin, oder in einem basischen Lösungsmittel, wie Pyridin, hergestellt.



Solche Reaktionen sind dem Fachmann bekannt und werden im Allgemeinen bei Temperaturen von -15 bis +50°C, vorzugsweise 0 bis 20°C, ausgeführt.

Die Verbindungen der Formeln II und IV können analog durch Verwenden der geeigneten Oxime als Ausgangsmaterialien erhalten werden



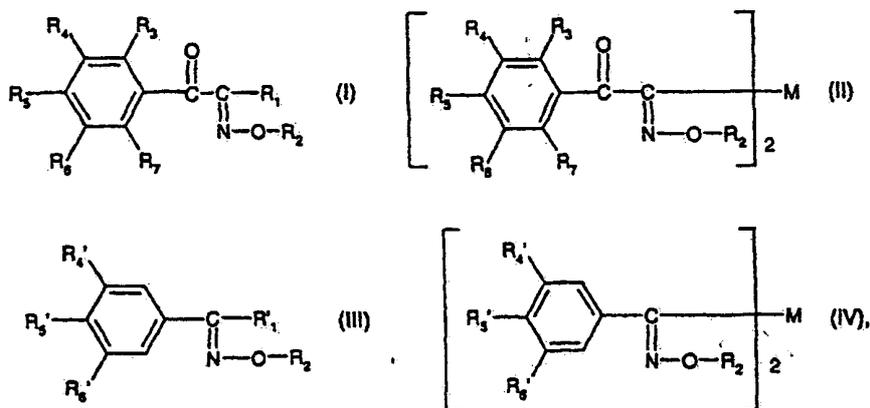
R₁-R₇ und R₁·, R₄·, R₅·, R₆· und M weisen die vorstehend angegebenen Bedeutungen auf.

Als Ausgangsmaterialien erforderliche Oxime können durch eine Vielzahl von Verfahren, die in den üblichen Chemielehrwerken (beispielsweise in J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Ausgabe, Wiley Interscience, 1992) oder in spezielleren Monografien, z.B. S.R. Sandler und W. Karo, *Organic functional group preparations*, Band 3, Academic Press, beschrieben werden, erhalten werden. Eines der zweckmässigsten Verfahren ist beispielsweise die Reaktion von Ketonen mit Hydroxylamin oder dessen Salz in polaren Lösungsmitteln, wie Ethanol oder wässrigem Ethanol. In dem Fall wird eine Base, wie Natriumacetat, zugegeben, um den pH-Wert des Reaktionsgemisches zu steuern. Es ist auch bekannt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion pH-Wert-abhängig ist und die Base am Beginn oder kontinuierlich während der Reaktion zugegeben werden kann. Basische Lösungsmittel, wie Pyridin, können ebenfalls als Base und/oder Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel angewendet werden. Die Reaktionstemperatur ist im Allgemeinen die Rückflusstemperatur des Gemisches, gewöhnlich 60–120°C. Eine weitere geeignete Synthese für Oxime ist die Nitrosierung von «aktiven» Methylengruppen mit salpetriger Säure oder einem Alkylnitrit. Sowohl alkalische Bedingungen, wie beispielsweise in *Organic Syntheses* Sammelband VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), Seiten 199 und 840, beschrieben, als auch saure Bedingungen, wie beispielsweise in *Organic Syntheses* Sammelband V, Seiten 32 und 373, Sammelband III, Seiten 1991 und 513, Sammelband II, Seiten 202, 204 und 363 beschrieben, sind für die Herstellung der als Ausgangsmaterialien der Erfindung verwendbaren Oxime geeignet. Salpetrige Säure wird im Allgemeinen aus Natriumnitrit erzeugt. Das Alkylnitrit kann beispielsweise Methylnitrit, Ethylnitrit, Isopropylnitrit, Butylnitrit oder Isoamylnitrit sein.

Jede Oximestergruppe kann in zwei Konfigurationen, (Z) oder (E), vorliegen. Es ist möglich, die Isomeren durch herkömmliche Verfahren zu trennen, jedoch ist es auch möglich, das Isomergemisch als fotostartende Spezies einzusetzen. Deshalb betrifft die Erfindung ebenfalls Gemische von Konfigurationsisomeren der Verbindungen der Formeln I, II, III und IV.

Gemäss der Erfindung können die Verbindungen der Formeln I, II, III und IV als Fotostarter für die Fotopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder von Gemischen verwendet werden, die solche Verbindungen umfassen.

Die Erfindung betrifft deshalb fotopolymerisierbare Zusammensetzungen, umfassend
(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte, fotopolymerisierbare Verbindung und
(b) als Fotostarter, mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III und/oder IV



worin

R₁ Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Halogen, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₁ C₂-C₂₀-Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₁ Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₈ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ -CONR₁₀R₁₁, CN, NO₂, C₁-C₄-Halogenalkyl, S(O)_mC₁-C₆-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes S(O)_m-C₆-C₁₂-Aryl; SO₂O-C₁-C₆-Alkyl, SO₂O-C₆-C₁₀-Aryl oder Diphenylphosphinoyl darstellt;

m 1 oder 2 ist,

R₁ C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₁ Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₈ oder NR₁₀R₁₁ sub-

stituiert ist, darstellt; oder R_1 -C₅-C₈-Cycloalkyl, --CONR₁₀R₁₁, CN; oder Phenyl, das mit SR₉ substituiert ist, wobei gegebenenfalls ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R_g durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R₄, R₅ und R₆ trägt, gebildet wird/darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R₄, R₅ oder R₆ -SR₉ darstellt, R₁ zusätzlich

5 C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR₂, Phenyl, halogeniertem Phenyl oder mit SR₉ substituiertem Phenyl substituiert ist und wobei das C₁-C₁₂-Alkyl gegebenenfalls durch -O- oder -NH-(CO)- unterbrochen ist, darstellt;

R₂ C₂-C₁₂-Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder CN substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₄-C₆-Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist oder R₂ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Halogen, CN, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl; oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl oder Halogen substituiert ist, dar-

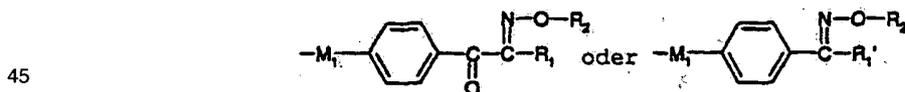
10 stellt;

R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl; C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellen; oder R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Phenoxy-carbonyl; eine Gruppe OR₈ SR₉, SO₂R₉ oder NR₁₀R₁₁, worin die Substituenten OR₈, SR₉ und NR₁₀R₁₁ gegebenenfalls über die Reste R₈, R₉, R₁₀ und/oder R₁₁ mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens eine der Gruppen R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ dar-

15 stellt;

R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellen; oder R₄, R₅ und R₆ Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl; C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₄, R₅ und R₆ Phenoxy-carbonyl; oder eine Gruppe OR₈, SR₉, SO₂R₉, NR₁₀R₁₁, worin die Substituenten OR₈, SR₉ und NR₁₀R₁₁ gegebenenfalls über die Reste R₈, R₉, R₁₀ und/oder R₁₁ mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R₄, R₅ und R₆ OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellen; und mit der Massgabe, dass, wenn R₅ Methoxy darstellt und R₄ und R₆ beide gleichzeitig Wasserstoff darstellen, und R₁ CN darstellt, R² nicht Benzoyl oder 4-(C₁-C₁₀-Alkyl) benzoyl darstellt;

20 25 30 35 40 R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl; oder C₂-C₆-Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄-Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄-Alkyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄-Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₈ C₂-C₆-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R₈ -(CH₂CH₂O)_nH, C₂-C₈-Alkanoyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₆-Alkenoyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, darstellt, oder R₈ Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Si(C₁-C₈-Alkyl)_r (phenyl)_{3-r} oder eine Gruppe



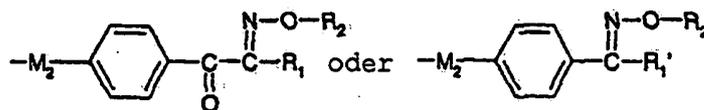
darstellt,

n 1-20 ist,

r 1, 2 oder 3 ist,

50 R₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, Cyclohexyl; C₂-C₆-Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenoxy, -OCH₂CH₂CN, -OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄-Alkyl), -O(CO)-C₁-C₄-Alkyl, -O(CO)-Phenyl, -(CO)OH oder -(CO)O(C₁-C₄-Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R₉ C₂-C₁₂-Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R₉ Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R₉ Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder eine Gruppe

55

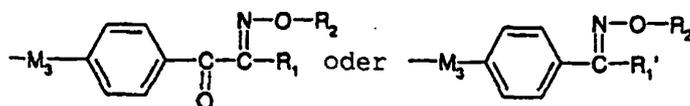


darstellt;

R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, Phenyl -C₁-C₃-alkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit

65

C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, darstellen; oder R₁₀ und R₁₁ C₂-C₃-Alkanoyl, C₃-C₆-Alkenoyl oder Benzoyl darstellen; oder R₁₀ und R₁₁ zusammen C₂-C₆-Alkylen, gegebenenfalls durch -O- oder -NR₈- unterbrochen, und/oder gegebenenfalls mit Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoyloxy oder Benzoyloxy substituiert, sind, darstellen, oder wenn R₁₀ Wasserstoff darstellt, R₁₁ eine Gruppe der Formel



sein kann;

M C₁-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, -(CO)O-(C₂-C₁₂-Alkylen)-O(CO)-, -(CO)O-(CH₂CH₂O)_n-(CO)- oder -(CO)-(C₂-C₁₂-Alkylen)-(CO)- darstellt;

M₁ eine direkte Bindung; oder C₁-C₁₂-Alkylenoxy, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₁₀- unterbrochen, darstellt;

M₂ eine direkte Bindung oder C₁-C₁₂-Alkylen-S-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₁₀- unterbrochen, darstellt;

M₃ eine direkte Bindung, eine Piperazinogruppe; oder C₁-C₁₂-Alkylen-NH-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder -NR₁₀- unterbrochen, darstellt;

mit der Massgabe, dass

(i) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₂ Benzoyl oder Acetyl darstellt, R₁ dann kein Phenyl darstellt;

(ii) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₁ Ethoxycarbonyl darstellt, R₂ dann kein Benzoyl oder Ethoxycarbonyl darstellt;

(iii) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₁ 4-Methoxybenzoyl darstellt, R₂ dann kein Ethoxycarbonyl darstellt;

(iv) wenn R₅ Methacryloylamino darstellt und R₁ Methyl darstellt, R₂ dann kein Benzoyl darstellt;

(v) wenn beide, R₅ und R₄ oder R₅ und R₆ OR₈ darstellen, und diese Gruppen OR₈ zusammen über R₈ einen Ring bilden und dadurch -O-CH₂-O-ergeben und R₁ Methyl darstellt, R₂ dann kein Acetyl darstellt;

(vi) wenn R₄, R₅ und R₆ gleichzeitig Methoxy darstellen und R₁ Ethoxycarbonyl darstellt, R₂ dann kein Acetyl darstellt.

Die Zusammensetzung kann zusätzlich zu der Komponente (b) mindestens einen weiteren Fotostarter (c) und/oder weitere Costarter (d) und/oder andere Zusätze umfassen.

Die ungesättigten Verbindungen (a) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen einschließen. Sie können von niederer (monomerer) oder höherer (oligomerer) Molekülmasse sein. Beispiele für Monomere, die eine Doppelbindung enthalten, sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat Silikonacrylate sind auch vorteilhaft. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere, die zwei oder mehrere Doppelbindungen enthalten, sind die Diacrylate von Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol oder von Bisphenol A, und 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für polyungesättigte (mehrfach ungesättigte) Verbindungen mit relativ hoher Molekülmasse (Oligomere) sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte Polyester, Polyester, die Vinylether- oder Epoxygruppen enthalten, und ebenfalls Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die gewöhnlich aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen mit Molekulargewichten von etwa 500 bis 3000 hergestellt werden. Ausserdem ist es auch möglich, Vinylethermonomere und -oligomere und auch Maleat-endständige Oligomere mit Polyester, Polyurethan, Polyether, Polyvinylether und Epoxyhauptketten einzusetzen. Besonders geeignet sind Kombinationen von Oligomeren, die Vinylethergruppen tragen, und Polymeren, wie in WO 90/01512 beschrieben. Copolymere von Vinylether- und Maleinsäure-funktionalisierten Monomeren sind jedoch auch geeignet. Ungesättigte Oligomere dieser Art können ebenfalls als Prepolymere bezeichnet werden.

Besonders geeignete Beispiele sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in den Seitengruppen, beispielsweise ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere davon, Polymere und Copolymere, die (Meth)acrylgruppen in Seitenketten enthalten, und auch Gemische von einem oder mehreren solcher Polymere.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure und ungesättigte Fettsäuren, wie Linolensäure oder Ölsäure. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt.

Geeignete Polyole sind aromatische und insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan und auch Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind jene, die auf vorstehend erwähnten Polyolen basieren, insbesondere die aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Andere geeignete Polyole sind Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten; Beispiele sind Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polyhydroxyalkylmethacrylate oder Copolymere davon. Weitere Polyole, die geeignet sind, sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von vorzugsweise 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer Carbonsäure oder mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein und Teilester der freien Hydroxylgruppen können modifiziert werden, wie beispielsweise verethert oder verestert mit anderen Carbonsäuren.

Beispiele der Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolethantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrylat, Pentaerythrittriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat, Dipentaerythritdiacyrylat, Dipentaerythrittriacyrylat, Dipentaerythrittetraacyrylat, Dipentaerythritpentaacyrylat, Dipentaerythrithexaacyrylat, Tripentaerythritoctaacyrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythritsitacrat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacyrylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, 1,4-Butandiol diitaconat, Sorbittriacyrylat, Sorbittetraacyrylat, Pentaerythrit-modifiziertes Triacyrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrylat, Sorbithexaacyrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindiacyrylat und -triacyrylat, 1,4-Cyclohexandiacyrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Ebenfalls geeignet als Komponenten (a) sind die Amide von gleichen oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Aminogruppen. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, vorzugsweise mit weiteren Aminogruppen in der Seitenkette, und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrismethacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)ethan, Methacrylsäure- β -methacrylamidoethylester und N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich beispielsweise von Maleinsäure und von Diolen oder Diaminen ab. Etwas von der Maleinsäure kann durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Styrol, verwendet werden. Polyester und Polyamide können ebenfalls von Dicarbonsäuren und von ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, insbesondere von jenen mit relativ langen Ketten, beispielsweise 6 bis 20 C-Atomen, abgeleitet sein. Beispiele für Polyurethane sind jene, bestehend aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten oder ungesättigten bzw. gesättigten Diolen.

Polymere mit (Meth)acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Diese können beispielsweise Reaktionsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)acrylsäure sein oder können Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol oder Hydroxyalkylderivaten davon, die mit (Meth)acrylsäure verestert wurden, sein oder können Homopolymere und Copolymere von (Meth)acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert wurden, sein.

Die fotopolymerisierbaren Verbindungen können einzeln oder in beliebigen gewünschten Gemischen verwendet werden. Es ist bevorzugt, Gemische von Polyol(meth)acrylaten zu verwenden.

Beispiele für die Komponente (a) als Polymere oder Oligomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen und mit mindestens einer Carbonsäurefunktion in der Molekülstruktur sind säuremodifizierte Epoxyacrylate (beispielsweise EB9696; UCB Chemicals, KAYARAD TCR1025; NIPPON KAYAKU CO., LTD.) und acrylierte Acrylcopolymere (beispielsweise ACA200M; Daicel Chemical Industries, Ltd.).

Als Verdünnungsmittel können eine mono- oder multifunktionelle, ethylenisch ungesättigte Verbindung oder Gemische verschiedener solcher Verbindungen ebenfalls in die vorstehend genannte Zusammensetzung bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf den festen Teil der Zusammensetzung, einbezogen sein.

Zu diesen neuen Zusammensetzungen können auch Bindemittel (e) gegeben werden. Dies ist besonders zweckmässig, wenn die fotopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge des Bindemittels kann beispielsweise 2%–98%, vorzugsweise 5%–95% und insbeson-

dere 20% bis 90%, auf das Gewicht des Gesamtfeststoffanteils bezogen, sein. Die Auswahl des Bindemittels wird in Abhängigkeit von dem Anwendungsgebiet und der auf diesem Gebiet erforderlichen Eigenschaften getroffen, wie dem Vermögen zur Entwicklung von Anhaftung an Substraten in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff.

5 Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5000 bis 1 000 000. Beispiele für alkalisch entwickelbare Bindemittel sind Acryl-
 10 polymer mit Carbonsäurefunktion als Seitengruppe, wie üblicherweise bekannte Copolymere, die durch Copolymerisieren einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie (Meth)acrylsäure, 2-Carboxyethyl(meth)acrylsäure, 2-Carboxypropyl(meth)acrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und
 15 Fumarsäure, mit einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Estern von (Meth)acrylsäure, wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurepropylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäurehydroxyethyl-
 20 ester, (Meth)acrylsäurehydroxypropylester, (Meth)acrylsäurebenzylester; Vinyl-aromatischen Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Chlorstyrol; ungesättigte Verbindungen vom Amidtyp, (Meth)acrylamid, Diacetonacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Butoxymethacrylamid; und Verbindungen vom
 25 Polyolefintyp, wie Butadien, Isopren, Chloropren und dergleichen; Methacrylnitril, Methylisopropenylketon, Essigsäurevinylester, Propionsäurevinylester oder Pivalonsäurevinylester erhalten werden. Beispiele für Copolymere sind Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und
 30 mit Styrol oder substituiertem Styrol, Phenolharzen, beispielsweise Novolak, (Poly)hydroxystyrol und Copolymere von Hydroxystyrol mit Acrylsäurealkylestern, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Bevorzugte Beispiele für Copolymere sind Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäure, Copolymere
 35 von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Acrylsäureethylester/Methacrylsäure; Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Styrol, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Methacrylsäurehydroxyethylester, Copolymere von (Meth)-
 40 acrylsäuremethylester/Methacrylsäurebutylester/Methacrylsäure/Styrol, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Methacrylsäurehydroxyphenylester
 Beispiele für in Lösungsmittel entwickelbare Bindemittelpolymere sind Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester), Poly(benzylmethacrylat-Co-hydroxyethylmethacrylat-Co-methacrylsäure), Poly(benzylmethacrylat-Co-methacrylsäure); Celluloseester und Celluloseether, wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose, Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk,
 45 Polyether, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinyliden-Copolymere, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere, wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid) und Polyester, wie Poly(ethylenglycolterephthalat) und Poly(hexamethylenglycolsuccinat) und Polyimidbindemittelharze.

Das Polyimidbindemittelharz der vorliegenden Erfindung kann entweder ein in Lösungsmittel lösliches Polyimid oder eine Polyimidvorstufe sein, beispielsweise eine Poly(amidsäureester)Verbindung (Poly(säureamidsäureester)Verbindung), gegebenenfalls mit fotopolymerisierbaren Seitengruppen, die entweder an das Gerüst oder an die Estergruppen in dem Molekül gebunden sind, oder es kann beispielsweise eine Poly(aminsäure) sein, an die vorzugsweise ein Acrylat oder Methacrylat mit mindestens einer basischen Gruppe in ihrem Molekül in Lösung addiert wurde, beispielsweise ein Aminoacrylat oder Aminomethacrylat.

Bevorzugt ist eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung, die als ein Bindemittelpolymer (e) ein Copolymer von Methacrylat und Methacrylsäure umfasst.

45 Von Interesse sind weiterhin polymere Bindemittelkomponenten, wie beispielsweise in JP-10-171 119-A beschrieben, insbesondere zur Verwendung in Farbfiltern.

Die ungesättigten Verbindungen können auch als ein Gemisch von nicht fotopolymerisierbaren Film-bildenden Komponenten verwendet werden. Diese können beispielsweise physikalisch trocknende Polymere oder Lösungen davon in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat, sein. Sie können jedoch auch chemisch und/oder thermisch härtbare (Wärme-härtbare) Harze sein. Beispiele sind Polyisocyanate, Polyepoxide und Melaminharze sowie Polyimidvorstufen. Die gleichzeitige Verwendung in der Wärme härtbarer Harze ist zur Verwendung in Systemen, die als Hybridsysteme bekannt sind, von Bedeutung, wobei in einer ersten Stufe fotopolymerisiert wird und in einer zweiten Stufe Vernetzung mithilfe thermischer Nachbehandlung stattfindet.

55 Die fotopolymerisierbaren Gemische können zusätzlich zu dem Fotostarter verschiedene Additive (d) enthalten. Beispiele davon sind thermische Inhibitoren, die die vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, beispielsweise Hydrochinon, Hydrochininderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderten Phenole, wie 2,6-Di(tert-butyl)-p-cresol. Zur Erhöhung der Lagerungsstabilität im Dunkeln können beispielsweise Kupferverbindungen, wie Kupfernaphtenat, Kupferstearat oder Kupferoctanoat, Phosphorverbindungen, beispielsweise Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid oder Hydroxylaminderivate, beispielsweise N-Diethylhydroxylamin, eingesetzt werden. Um den Atmosphärensauerstoff von der Polymerisation auszuschließen, können Paraffin oder ähnliche wachsähnliche Substanzen zugegeben werden; diese wandern am Anfang der Polymerisation auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in dem Polymer an die Oberfläche und bil-
 65

den eine durchsichtige Oberflächenschicht, die den Eintritt von Luft verhindert. Es ist auch möglich, eine für Sauerstoff undurchlässige Schicht oben auf der Beschichtung, z.B. Poly(vinylalkohol-Co-vinylacetat) aufzutragen. Lichtstabilisatoren, die in geringen Mengen zugegeben werden können, sind UV-Absorptionsmittel, beispielsweise jene vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenylbenzophenon-, Oxalanilid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ. Diese Verbindungen können einzeln oder als Gemische, mit oder ohne Verwendung von sterisch gehinderten Aminen (HALS), angewendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3', 5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amy-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α , α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, Gemisch von 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylenbis [4-(1,1,3, 3-tetramethylbutyl) -6-benzotriazol-2-ylphenol], Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3+]$, wobei R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4, 2', 4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.
3. Ester von substituierten oder unsubstituierten Benzoesäuren, zum Beispiel Salicylsäure-4-tert-butylphenylester, Salicylsäurephenylester, Salicylsäureoctylphenylester, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäureoctadecylester und 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, zum Beispiel α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureethylester oder α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureisooctylester, α -Carbomethoxyzimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxyzimtsäurebutylester oder α -Cyano- β -methyl-p-methoxyzimtsäuremethylester, α -Carbomethoxy-p-methoxyzimtsäuremethylester und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.
5. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis (2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat. Bis (2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat. Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrioltriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiy)bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy- 3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]-decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, das Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion und 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.
6. Oxalamide, zum Beispiel 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butylloxanilid und Gemische von o- und p-Methoxy- und von δ - und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 2,4,6- Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3, 5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-Dodecyl/Tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)-oxy-2-hydroxyphenyl]- 4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
8. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythryl-di-

phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythryldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bisisodecyl-
 5 loxypentaerythryldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Tristearylsorbityltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-
 4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-di-benzo[d, g] -1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d, g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

Weitere, im Stand der Technik bekannte Additive können als Komponente (d) zugegeben werden, wie z.B. Fließverbesserer, Haftkraftverstärker, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl-
 10 tris(2-methoxyethoxy)silan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyl-dimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxy-silan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyl-dimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyl-methyl-dimethoxy-
 silan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxy-
 silan. Tenside, Aggregationsverhinderer, Antioxidantien, Fotosensibilisatoren oder Füllstoffe sind weitere
 15 Beispiele für Additive (d).

Um die Fotopolymerisation zu beschleunigen, ist es möglich, Amine, wie beispielsweise Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminobenzoat oder Michler's Keton zuzugeben. Die Wirkung der Amine kann durch die Zugabe von aromatischen Ketonen vom Benzophenontyp verstärkt werden. Die Wirkung
 20 der Amine, die als Sauerstofffänger verwendet werden können, sind substituierte N,N-Dialkyl-aniline, wie in EP-A-339 841 beschrieben. Andere Beschleuniger, Co-Starter und Autooxidationsmittel sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphoniumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie beispielsweise in EP-A-438 123, in GB-A-2 180 358 und in JP-Kokai Hei 6-68309 beschrieben.

Es ist weiterhin möglich, Kettenübertragungsmittel, die üblicherweise im Stand der Technik zugegeben werden, zu den Zusammensetzungen der Erfindung zuzugeben. Beispiele sind Mercaptane, Amine
 25 und Benzothiazol.

Die Fotopolymerisation kann ebenfalls durch Zugabe von Fotosensibilisatoren oder Costartern (als Komponente (d)) zusätzlich beschleunigt werden, die die Spektralempfindlichkeit verschieben oder verbreitern. Diese sind insbesondere aromatische Verbindungen, wie Benzophenon und Derivate davon, Thioxanthon und Derivate davon, Anthrachinon und Derivate davon und Cumarin und Derivate davon,
 30 und Phenothiazin und Derivate davon und auch 3-(Aroylmethylen)thiazoline, Rhodanin-, Campherchinon-, aber auch Eosin-, Rhodamin-, Erythrosin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Acridin-, z.B. 9-Phenylacridin-, 1,7-Bis(9-acridinyl)heptan-, 1,5-Bis(9-acridinyl)pentan-, Cyanin- und Merocyaninfarbstoffe.

Spezielle Beispiele für solche Verbindungen sind

1. Thioxanthone

35 Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorthioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorthioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy) ethoxycarbonyl]thioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)thioxanthon, 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-carbonsäurepolyethylenglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N, N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;
 45

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloridmonohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethylbenzolmethanaminiumchlorid;
 55

3. Cumarine

Cumarin 1, Cumarin 2, Cumarin 6, Cumarin 7, Cumarin 30, Cumarin 102, Cumarin 106, Cumarin 138, Cumarin 152, Cumarin 153, Cumarin 307, Cumarin 314, Cumarin 314T, Cumarin 334, Cumarin 337, Cumarin 500, 3-Benzoylcumarin, 3-Benzoyl-7-methoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dipropoxycumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorcumarin, 3-Benzoyl-6-chlorcumarin, 3,3'-Carbonylbis[5,7-di(propoxy)cumarin], 3,3'-Carbonylbis(7-methoxycumarin), 3,3'-Carbonylbis(7-diethylaminocumarin), 3-Isobutyrylcumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)cumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminocumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminocumarin, 3-Isobutyryl-7-dimethylaminocumarin- 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)cumarin, 5,7-Diethoxy-3-(1-naphthoyl)cumarin, 3-Benzoylbenzo[ff]cumarin, 7-Diethyl-
 65

amino-3-thienoyl-cumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxycumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dipropoxycumarin, 7-Dimethylamino-3-phenylcumarin, 7-Diethylamino-3-phenylcumarin, die Cumarinderivate, die in JP-09-179 299-A und JP-09-325 209-A offenbart sind, beispielsweise 7-[[4-Chlor-6-(diethylamino)-S-triazin-2-yl]amino]-3-phenylcumarin;

5 4. 3-(Aroylmethylen)thiazoline

3-Methyl-2-benzoylmethylen- β -naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylenbenzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen- β -naphthothiazolin;

5. Rhodanine

10 4-Dimethylaminobenzalrhodanin, 4-Diethylaminobenzalrhodanin, 3-Ethyl-5-(3-octyl-2-benzothiazolinyli-
den)rhodanin, die Rhodaninderivate der Formeln [1], [2], [7], die in JP 08-305 019-A offenbart sind;

6. Andere Verbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, Dansylsäurederivate, 9,10-Anthrachinon, Anthracen, Pyren, Aminopyren, Perylen, Phenanthren, Phenanthrenchinon, 9-Fluorenol, Dibenzosuberone, Curcumin, Xanthon, Thio-Michler's-Keton, α -(4-Dimethylaminobenzyliden)ketone, beispielsweise 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanon, 2-(4-Dimethylaminobenzyliden)indan-1-on, 3-(4-Dimethylaminophenyl)-1-indan-5-ylpropenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)phthalimid, Phenothiazin, Methylphenothiazin, Amine, beispielsweise N-Phenylglycin, 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester, 4-Dimethylaminobenzoesäurebutoxyethylester, 4-Dimethylaminoacetophenon, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylaminoethanol, Benzoesäure-2-(dimethylamino)ethylester.

Eine fotopolymerisierbare Zusammensetzung, die als Fotosensibilisator (d) eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenon und dessen Derivaten, Thioxanthon und dessen Derivaten, Anthrachinon und dessen Derivaten, oder Cumarinderivaten enthält, ist bevorzugt.

25 Das Härtingsverfahren kann beispielsweise durch Zusatz von Fotosensibilisatoren, insbesondere bei Zusammensetzungen, die pigmentiert sind (z.B. mit Titandioxid) unterstützt werden und ebenfalls durch Zugabe einer Komponente, die unter thermischen Bedingungen freie Radikale bildet, beispielsweise eine Azoverbindung, wie 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), ein Triazen, Diazosulfid, Pentaazadien oder eine Peroxyverbindung, wie ein Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, beispielsweise t-Butylhydroperoxid, wie in EP-A-245 639 beschrieben.

30 Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weiteres Additiv (d) einen fotoreduzierbaren Farbstoff, beispielsweise Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe und/oder Trihalogenmethylverbindungen, die durch Bestrahlung gespalten werden kann, enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen werden beispielsweise in EP-A-445 624 beschrieben.

35 Weitere übliche Additive sind in Abhängigkeit von der vorgesehenen Anwendung optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel, Egalisierungshilfen, Dispergierhilfen und Haftkraftverstärker, z.B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Zum Härten von dicken und pigmentierten Beschichtungen ist es geeignet, Glasmikrokugeln oder pulverisierte Glasfasern, wie beispielsweise in US-A-5 013 768 beschrieben, zuzugeben.

40 Die Auswahl des/der Additivs/e (d) erfolgt in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet und den auf diesem Gebiet erforderlichen Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive sind im Stand der Technik üblich und werden folglich in Mengen zugesetzt, die in der entsprechenden Anwendung üblich sind.

45 Die Erfindung stellt ebenfalls Zusammensetzungen bereit, die als Komponente (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte, fotopolymerisierbare Verbindung, die in Wasser emulgiert oder gelöst wird, umfasst. Viele Varianten solcher strahlungshärtbarer, wässriger Prepolymerdispersionen sind kommerziell erhältlich. Eine Prepolymerdispersion ist als eine Dispersion von Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymer zu verstehen. Die Wasserkonzentration in diesen Systemen ist beispielsweise 5 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 60 Gewichtsprozent. Die Konzentration an strahlungshärtbarem Prepolymer oder Prepolymergemisch ist beispielsweise 95 bis 20 Gewichtsprozent, insbesondere 70 bis 40 Gewichtsprozent. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der Prozentsätze, die für Wasser und Prepolymer angegeben werden, in jedem Fall 100, wobei die Hilfsmittel und Additive in unterschiedlichen Mengen in Abhängigkeit von der vorgesehenen Verwendung zugegeben werden.

55 Die strahlungshärtbaren, filmbildenden Prepolymere, die in Wasser dispergiert werden und die häufig auch gelöst werden, sind wässrige Prepolymerdispersionen von monofunktionellen oder polyfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Prepolymeren, die an sich bekannt sind, können mithilfe von freien Radikalen gestartet werden und enthalten beispielsweise 0,01 bis 1,0 Mol polymerisierbare Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer und weisen ein mittleres Molekulargewicht von beispielsweise mindestens 400, insbesondere 500 bis 10 000, auf. In Abhängigkeit von der vorgesehenen Anwendung können jedoch 60 Prepolymere mit höheren Molekulargewichten ebenfalls geeignet sein. Beispielsweise werden Polyester, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten und eine Säurezahl von nicht mehr als 10 aufweisen, Polyether, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten, Hydroxyl-enhaltende Reaktionsprodukte eines Polyepoxids, das mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthält, mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)acrylate und α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylcopolymere, die Acrylreste enthalten, wie in EP-A-12 339 beschrieben, verwendet. Gemi- 65

sche dieser Prepolymere können auch angewendet werden. Ebenfalls geeignet sind die polymerisierbaren Prepolymere, beschrieben in EP-A-33 896, die Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppenanteil von 0,2 bis 15% und einem Anteil von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer, darstellen. Andere geeignete wässrige Dispersionen, basierend auf speziellen Alkyl(meth)acrylatpolymeren, werden in EP-A-41 125 beschrieben, und geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere von Urethanacrylaten, werden in DE-A-2 936 039 beschrieben.

Diese strahlungshärtbaren, wässrigen Prepolymerdispersionen können als weitere Additive Dispersionshilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, z.B. 2,2-Thiobis(4-methyl-6-t-butylphenol) oder 2,6-Di-t-butylphenol, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, beispielsweise Talkum, Gips, Siliciumdioxid, Rutil, Russ, Zinkoxid und Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Egalisierungsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Antischaumbildungsmittel und andere Hilfsmittel, die in der Oberflächenbeschichtungstechnologie üblich sind, enthalten. Geeignete Dispersionshilfsmittel sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, die polare Gruppen enthalten, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon und Celluloseether. Emulgatoren, die verwendet werden können, sind nichtionische Emulgatoren und gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehreren der neuen Fotostarter anzuwenden. Es ist natürlich auch möglich, Gemische mit bekannten Fotostartern (c) anzuwenden, beispielsweise Gemische mit Campherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten, Acetophenon, Acetophenonderivaten, z.B. α -Hydroxycycloalkylphenylketonen oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-Aroyl-1,3-dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, z.B. Dimethylbenzylketal, Phenylglyoxalsäureestern und Derivaten davon, dimeren Phenylglyoxalsäureestern, Diacetyl, Perestern, z.B. Benzophenontetracarbonsäureperestern, wie z.B. in EP-A-126 541 beschrieben, Monoacylphosphinoxiden, z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Halogenmethyltriazine, z.B. 2-[2-(4-Methoxyphenyl)viny]-4,6-bistrichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bistrichlormethyl [1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-(p-N,N-Di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl)-4,6-di(trichlormethyl) [1,3,5]-triazin, 2-(4-Methoxynaphthyl)-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-4,6-bistrichlormethyl [1,3,5]triazin, 2-[2-(4-(Pentyloxy)phenyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-[2-(Methyl-2-furanyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-[2-(5-Methyl-2-furanyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl [1,3,5]triazin, 2-[2-(2,4-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-[2-(2-Methoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-[2-(4-Isopropoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl [1,3,5]triazin, 2-[2-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)ethenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-(2-Brom-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl)-4,6-bistrichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-[2-Chlor-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-[3-Brom-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin, 2-[3-Chlor-4-N,N-di(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl]-4,6-bistrichlormethyl[1,3,5]triazin oder anderen Halogenmethyltriazinen, wie beispielsweise in G. Buhr, R. Dammel und C. Lindley, Polym. Mater. Sci. Eng. 61,269 (1989) und EP-A-0 262 788 beschrieben; Halogenmethyloxazol-Fotostarter, wie in US-A-4 371 606 und US-A-4 371 607 beschrieben; 1,2-Disulfone, wie in E.A. Bartmann, Synthesis 5, 490 (1993) beschrieben; Hexaarylbisimidazol und Hexaaryl-bisimidazol/Co-Starter-Systeme, beispielsweise ortho-Chlorhexaphenylbis-imidazol, kombiniert mit 2-Mercaptobenzthiazol, Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, beispielsweise Bis(cyclopentadienyl)bis(2,6-difluor-3-pyrrylphenyl)titanium.

Wenn die neuen Fotostarterssysteme in Hybridsystemen angewendet werden, werden zusätzlich zu den erfindungsgemässen radikalischen Härtern kationische Fotostarter, Peroxidverbindungen, wie Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide werden in US-A-4 950 581 Spalte 19, Zeilen 17-25, beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Jodoniumsalze, wie beispielsweise in US-A-4 950 581, Spalte 18, Zeile 60, bis Spalte 19, Zeile 10, beschrieben, oder Cyclopentadienylaren-Eisen(II)komplexsalze, beispielsweise (Δ^6 -Isopropylbenzol)(Δ^5 -Cyclopentadienyl)-Eisen(II)hexafluorophosphat sowie Oximsulfonsäureestern, wie beispielsweise in EP-A-780 729 beschrieben, eingesetzt. Auch Pyridinium- und (Iso)chinoliniumsalze, wie beispielsweise in EP-A-497 531 und EP-A-441 232 beschrieben, können in Kombination mit den neuen Fotostartern verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die neben der Verbindung der Formel I, II, III oder IV mindestens ein α -Aminoketon, insbesondere (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, umfassen.

Die fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen umfassen im Allgemeinen 0,005 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,01 bis 5 Gewichtsprozent des Fotostarters, bezogen auf die feste Zusammensetzung. Die Menge betrifft die Summe von allen zugegebenen Fotostartern, wenn Gemische von Startern angewendet werden. Folglich betrifft die Menge entweder Fotostarter (b) oder die Fotostarter (b)+(c).

Die fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedenste Zwecke verwendet wer-

den, beispielsweise als Druckfarben, Lacke für klare Deckschichten, als weisse Anstrichstoffe, beispielsweise für Holz oder Metall, als Pulverbeschichtung, als Beschichtungsstoffe, unter anderem für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als bei Tageslicht härtbare Beschichtungen für Gebäude und zur Fahrbahnmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holografische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln oder wässrigen alkalischen Medien entwickelt werden können, zur Herstellung von Masken für Siebdruck, als dentale Füllmaterialien, als Klebstoff, als Haftklebstoff, als laminierbare Harze, wie Ätzresists, Elektroplattierungsresists oder Permanentresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, als fotostrukturierbares Dielektrikum und als Lötmasken für Leiterplatten und elektronische Schaltkreise, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigevorrichtungen oder zur Erzeugung von Strukturen beim Herstellungsverfahren von Plasmaanzeigevorrichtungen und elektrolumineszente Anzeigevorrichtungen (z.B. beschrieben in US-A-5 853 446, EP-A-0 863 534, JP-A-09-244 230, JP-A-10-062 980, JP-A-08-171 863, US-A-5 840 465, EP-A-0 855 731, JP-A-05-271 576, JP-A-05-067 405) zur Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzfilter), Lichtschaltkreise, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massehärtung (UV-Härtung in durchsichtigen Formen) oder durch das Stereolithografieverfahren, wie beispielsweise in US-A-4 575 330 beschrieben, zur Herstellung von Verbundstoffen (beispielsweise Styrolpolyester, die, falls erwünscht, Glasfasern und/oder andere Fasern oder andere Hilfsstoffe enthalten können) und für andere dickschichtige Zusammensetzungen, zur Beschichtung oder Einkapselung von elektronischen Komponenten und integrierten Schaltkreisen oder als Beschichtungen für optische Fasern oder zur Herstellung von optischen Linsen, z.B. Kontaktlinsen oder Fresnel-Linsen. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind weiterhin für die Herstellung von medizinischer Ausrüstung, Hilfsmitteln oder Implantaten geeignet. Ausserdem sind die erfindungsgemässen Zusammensetzungen auch für die Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften, wie beispielsweise in DE-A-19 700 064 und EP-A-678 534 beschrieben, geeignet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können ausserdem als Starter für Emulsionspolymerisationen, Perlpolymerisationen oder Emulsionspolymerisationen, als Polymerisationsstarter zum Fixieren des geordneten Zustands von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Starter zum Fixieren von Farbstoffen für organische Materialien und für härtende Pulverbeschichtungen verwendet werden.

In Beschichtungsmaterialien werden häufig Gemische von Prepolymer mit polyungesättigten Monomeren verwendet, die ausserdem auch ein monoungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymer ist hier vordringlich für die Eigenschaften des Beschichtungsfilms verantwortlich und Änderungen davon gestattet dem Fachmann die Einflussnahme auf die Eigenschaften des gehärteten Films. Das polyungesättigte Monomer dient als Vernetzungsmittel, das den Beschichtungsfilm unlöslich gestaltet. Das monoungesättigte Monomer dient als Reaktivverdünnungsmittel, auf Grund dessen die Viskosität ohne die notwendige Verwendung eines Lösungsmittels vermindert wird.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zwei-Komponenten-Systemen im Zusammenhang mit einem monoungesättigten Monomer, vorzugsweise Styrol, verwendet. Für Fotoresists werden häufig spezielle Einkomponenten-Systeme angewendet, beispielsweise Polymaleimide, Polychalcone oder Polyimide, wie in DE-A-2 308 830 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Gemische davon können auch zur Polymerisation von strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen verwendet werden. Die Pulverbeschichtungen können auf festen Harzen und Monomeren, die reaktive Doppelbindungen enthalten, wie Maleate, Vinylether, Acrylate, Acrylamide und Gemische davon, beruhen. Eine über freie Radikale UV-härtbare Pulverbeschichtung kann durch Vermischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (beispielsweise Methacrylamidoglycolsäuremethylester) und mit erfindungsgemässigem radikalischem Fotostarter, wie beispielsweise in dem Artikel "Radiation Curing of Powder Coating, Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel, wie beispielsweise in DE-A-4 228 514 oder EP-A-636 669 beschrieben, enthalten. Freie radikalische, UV-härtbare Pulverbeschichtungen können durch Vermischen ungesättigter Polyesterharze mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und mit einem erfindungsgemässen Fotostarter (oder Fotostartergemisch) formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel, wie beispielsweise in DE-A-4 228 514 und in EP-A-636 669 beschrieben, umfassen. Die UV-härtbaren Pulverbeschichtungen können ausserdem weisse oder gefärbte Pigmente umfassen. Somit kann für eine gehärtete Pulverbeschichtung mit guter Deckkraft beispielsweise vorzugsweise Rutiltitanoxid in Konzentrationen bis zu 50 Gew.-% verwendet werden. Das Verfahren umfasst normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Sprühen des Pulvers auf das Substrat, z.B. Metall oder Holz, Schmelzen des Pulvers durch Erhitzen und nach Bildung eines glatten Films, Strahlungshärten der Beschichtung unter Verwendung von Ultraviolett- und/oder sichtbarem Licht, beispielsweise mit Mitteldruck-Quecksilberlampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen gegenüber ihren wärmehärtbaren Gegenstücken besteht darin, dass die Fliesszeit nach dem Schmelzen der Pulverteilchen selektiv ausgedehnt werden kann, damit die Bildung einer glatten, stark glänzenden Oberfläche gewährleistet ist. Im Gegensatz zu wärmehärtbaren Systemen können strahlungshärtbare Pulverbeschichtungen ohne unerwünschte Wirkungen auf die Verminderung ihrer Standzeit formuliert werden, sodass sie bei relativ geringen Temperaturen schmel-

zen. Aus diesem Grund sind sie auch als Beschichtung für wärmeempfindliche Substrate, wie Holz oder Kunststoff, geeignet. Zusätzlich zu den erfindungsgemässen Fotostartern können die Pulverbeschichtungsformulierungen auch UV-Absorptionsmittel enthalten. Geeignete Beispiele wurden vorstehend unter Punkten 1–8 aufgeführt.

5 Die fotohärtbaren, erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind beispielsweise als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art geeignet, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe, wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Folien und auch Metalle, wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf die eine Schutzbeschichtung aufgetragen werden soll oder durch bildmässige Belichtung ein Bild aufgetragen werden soll.

10 Die Substrate können durch Auftragen einer flüssigen Zusammensetzung, einer Lösung oder Suspension auf das Substrat beschichtet werden. Die Wahl des Lösungsmittels und der Konzentration hängt vordringlich von der Art der Zusammensetzung und des Beschichtungsverfahrens ab. Das Lösungsmittel sollte inert sein: in anderen Worten, es sollte mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und sollte in der Lage sein, nach dem Beschichtungsvorgang bei dem Trockenverfahren wieder entfernt zu werden. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Ketone, Ether und Ester, wie Methyläthylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester 2-Methoxypropylacetat, Methyl-3-methoxypropionat, 2-Heptanon, 2-Pentanon und Essigsäureethylester.

20 Unter Verwendung bekannter Beschichtungsverfahren wird die Lösung gleichmässig auf das Substrat aufgetragen, beispielsweise durch Schleuderbeschichten, Tauchbeschichten, Messerbeschichten, Fallstrombeschichten, Pinseln, Aufsprühen, insbesondere elektrostatisches Aufsprühen und Umkehrwalzenbeschichtung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, biegsamen Träger aufzutragen und dann das Endsubstrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, durch Schichtübertragung mittels Laminierung zu beschichten.

25 Die aufgetragene Menge (Schichtdicke) und die Beschaffenheit des Substrats (Schichtträger) sind Funktionen der gewünschten Anwendung. Der Bereich der Schichtdicken umfasst im Allgemeinen Werte von etwa 0,1 µm bis mehr als 100 µm, z.B. 0,1 µm bis 1 cm, vorzugsweise 1 µm bis 1000 µm.

30 Die strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen gemäss der Erfindung finden als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen, Verwendung und können in einem wässrig-alkalischen Medium ohne Aufquellen entwickelt werden. Sie sind als Fotoresists für elektronische Bauteile, wie Elektroplattierungsresist, Ätzresist, sowohl flüssige als auch trockene Filme, Lötresist, als Resist zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigeanwendungen oder zur Erzeugung von Strukturen bei Herstellungsverfahren von Plasma-Anzeigeschirmen und Elektrolumineszenzanzeigen, der Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckplatten, zur Herstellung von Druckformen zum Hochdruck, Flachdruck, Fotogravüre oder von Siebdruckformen, zur Herstellung von Reliefkopien, beispielsweise für die Herstellung von Texten in Blindenschrift, für die Herstellung von Briefmarken, zur Verwendung beim Konturenätzen oder als ein Mikroresist bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen, anwendbar. Die Zusammensetzungen können weiterhin als dielektrische, durch mit Muster versehbare Schicht oder Beschichtung, Einkapselungsmaterial und isolierende Beschichtung für die Herstellung von Computerchips, Leiterplatten und anderen elektrischen oder elektronischen Komponenten verwendet werden. Die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der Beschichtungssubstrate sind ebenso vielfältig.

45 Weil die fotohärtbaren Zusammensetzungen gemäss der Erfindung eine gute thermische Stabilität aufweisen und gegen Inhibierung durch Sauerstoff ausreichend beständig sind, sind sie besonders zur Herstellung von Farbfiltern oder Farbmosaiksystemen, wie beispielsweise in EP-A-320 264 beschrieben, geeignet. Farbfilter werden gewöhnlich bei der Herstellung von LCD-Anzeigen, Projektionsystemen und Bildsensoren angewendet. Die Farbfilter können beispielsweise für Anzeige- und Bildabtastvorrichtungen in Fernsehempfängern, Videomonitoren oder Computern, in der Flachbildschirm-Anzeigetechnologie, usw. angewendet werden.

50 Bei einem Verfahren zur Herstellung eines Farbfilters werden die gefärbten Stoffe, Farbstoffe und Pigmente von roter, grüner und blauer Farbe zu der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung gegeben, wodurch eine lichtempfindliche Harzzusammensetzungsschicht beliebiger Farbe auf einem transparenten Substrat bereitgestellt wird. Diese wird dann Verfahren, wie Belichten, Entwickeln und gegebenenfalls Erwärmen, unter Erzeugung eines Bildes unterzogen.

55 Die Entwicklung erfolgt mit einer geeigneten Alkalientwicklungslösung durch Auswaschen der Flächen, die nicht polymerisiert wurden. Dieses Verfahren wird unter Erzeugung des Bildes mit einer Vielzahl an Farben wiederholt.

60 In der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können die vorstehenden Bildelemente als eine das Licht abschirmende Maske eingesetzt werden, z.B. bei einem Verfahren, bei dem mindestens ein oder mehrere Bildelemente auf einem transparenten Substrat gebildet werden und anschliessend eine Belichtung von einer Seite des transparenten Substrats erfolgt, auf der die vorstehenden Bildelemente nicht gebildet sind. In diesem Fall ist beispielsweise nach einer Totalbelichtung eine Einstellung der Position einer Maske nicht erforderlich und es besteht keine Besorgnis mehr, dass die Position verrutscht ist. Und es ist möglich, alles von dem Teil, auf dem die vorstehend genannten

Bildelemente nicht gebildet wurden, zu härten. Des Weiteren ist es in diesem Fall ebenso gut möglich, einen Teil des Bereichs, auf dem die vorstehend genannten Bildelemente nicht gebildet wurden, unter teilweiser Verwendung einer das Licht abschirmenden Maske zu entwickeln und zu entfernen.

Da in jedem Fall kein Spalt zwischen den Bildelementen, die vorher gebildet wurden und jenen, die später gebildet werden, entsteht, ist die erfindungsgemässe Zusammensetzung beispielsweise ein Herstellungsmaterial für einen Farbfilter. Es werden also die färbenden Stoffe, Farbstoffe und Pigmente von roter, grüner und blauer Farbe zu der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung gegeben und die Bilderzeugungsverfahren werden unter Erzeugung der Bildelemente von roter, grüner und blauer Farbe wiederholt. Dann wird die lichtempfindliche Harzzusammensetzung, zu der beispielsweise die schwarz färbenden Materialien, Farbstoffe und Pigmente gegeben werden, auf einer gesamten Fläche aufgetragen. Eine Totalbelichtung (oder eine Teilbelichtung über eine das Licht abschirmende Maske) können darauf angewendet werden zur Erzeugung der Bildelemente mit einer schwarzen Farbe über allen Zwischenräumen (oder alles, ausgenommen einen Teilbereich der das Licht abschirmenden Maske) zwischen den Bildelementen von roter, grüner und blauer Farbe.

Zusätzlich zu einem Verfahren, bei dem die lichtempfindliche Harzzusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet wird, kann die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ebenso für ein Schicht-Transfermaterial verwendet werden. Das heisst, die lichtempfindliche Harzzusammensetzung wird schichtweise direkt auf einem temporären Träger, vorzugsweise einer Polyethylenterephthalatfolie oder auf einer Polyethylenterephthalatfolie, auf der eine den Sauerstoff abschirmende Schicht und eine Abschälschicht oder die Abschälschicht und die den Sauerstoff abschirmende Schicht bereitgestellt werden, bereitgestellt. Gewöhnlich wird eine entfernbare Deckfolie, die aus synthetischem Harz hergestellt ist, für den Schutz bei der Handhabung darauf laminiert. Des Weiteren kann ebenso eine Schichtstruktur, bei der eine Alkali-lösliche, thermoplastische Harzschicht und eine Zwischenschicht auf einem temporären Träger bereitgestellt werden und weiterhin eine lichtempfindliche Harzzusammensetzungsschicht darauf bereitgestellt wird (JP-A-5-173 320), verwendet werden.

Die vorstehende Deckschicht wird beim Gebrauch entfernt und die lichtempfindliche Harzzusammensetzungsschicht wird auf einen permanenten Träger laminiert. Anschliessend wird Abschälen zwischen jenen Schichten und einem temporären Träger, wenn eine den Sauerstoff abschirmende Schicht und eine Abschälschicht bereitgestellt werden, zwischen der Abschälschicht und der den Sauerstoff abschirmenden Schicht, wenn die Abschälschicht und die den Sauerstoff abschirmende Schicht bereitgestellt werden, zwischen dem temporären Träger und der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht, wenn entweder die Abschälschicht oder die den Sauerstoff abschirmende Schicht nicht bereitgestellt werden, ausgeführt und der temporäre Träger wird entfernt.

Ein Metallträger, Glas, Keramiken und ein synthetischer Harzfilm können als Träger für einen Farbfilter angewendet werden. Glas und ein synthetischer Harzfilm, die transparent sind und eine ausgezeichnete Masshaltigkeit aufweisen, sind besonders bevorzugt.

Die Dicke der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht ist gewöhnlich 0,1 bis 50 Mikrometer, insbesondere 1 bis 5 Mikrometer.

Eine verdünnte wässrige Lösung einer alkalischen Substanz wird als Entwicklungslösung für die lichtempfindliche Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung angewendet und weiterhin ist eine Lösung, die durch Zugabe einer kleinen Menge eines mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittels dazu hergestellt wird, ebenfalls eingeschlossen.

Beispiele für geeignete alkalische Materialien schliessen Alkalimetallhydroxide (z.B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid), Alkalimetallcarbonate (z.B. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat), Alkalimetallbicarbonate (z.B. Natriumbicarbonat und Kaliumbicarbonat), Alkalimetallsilikate (z.B. Natriumsilikat und Kaliumsilikat), Alkalimetallmetasilikate (z.B. Natriummetasilikat und Kaliummetasilikat), Triethanolamin, Diethanolamin, Monoethanolamin, Morpholin, Tetraalkylammoniumhydroxide (z.B. Tetramethylammoniumhydroxid) oder Trinatriumphosphat ein. Die Konzentration der alkalischen Substanz ist 0,01 bis 30 Gewichtsprozent und der pH-Wert ist vorzugsweise 8 bis 14.

Geeignete organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, schliessen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Benzylalkohol, Aceton, Methylglykylketon, Cyclohexanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidon ein. Die Konzentration des organischen Lösungsmittels, das mit Wasser mischbar ist, ist 0,1 bis 30 Gewichtsprozent.

Weiterhin kann ein allgemein bekanntes Tensid zugegeben werden. Die Konzentration des Tensids ist vorzugsweise 0,001 bis 10 Gewichtsprozent.

Die Entwicklungslösung kann z.B. als Badlösung oder Sprühlösung verwendet werden. Um den nicht gehärteten Teil der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht zu entfernen, können Verfahren, wie Reiben mit einer Rotationsbürste und Reiben mit einem feuchten Schwamm, kombiniert werden. Gewöhnlich ist die Temperatur der Entwicklungslösung vorzugsweise bei und um Raumtemperatur bis 40°C. Die Entwicklungszeit richtet sich nach der speziellen Art der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, der Alkalinität und der Temperatur der Entwicklerlösung und der Art und Konzentration des gegebenenfalls zugegebenen organischen Lösungsmittels. Gewöhnlich liegt sie bei 10 Sekunden bis 2 Minuten. Es ist möglich, nach dem Entwicklungsarbeiten einen Spülschritt auszuführen.

Nach der Entwicklung erfolgt vorzugsweise eine letzte Wärmebehandlung. Folglich wird ein Träger mit einer Schicht (nachstehend als eine fotogehärtete (fotochemisch gehärtete) Schicht bezeichnet), die durch Belichten fotopolymerisiert wurde, in einem Elektroofen und einem Trockner erhitzt oder die fotogehärtete Schicht wird mit einer Infrarotlampe bestrahlt oder auf einer Heizplatte erhitzt. Die Heiztemperatur und die Zeit hängen von der verwendeten Zusammensetzung und der Dicke der gebildeten Schicht ab. Im Allgemeinen wird das Erhitzen vorzugsweise bei etwa 120°C bis etwa 250°C für etwa 5 bis etwa 60 Minuten durchgeführt.

Die lichtempfindliche Zusammensetzung der vorliegende Erfindung kann geeigneterweise zum Erzeugen eines Farbfilter verwendet werden, ist jedoch auf diese Anwendung nicht begrenzt. Sie ist ebenso für ein Aufzeichnungsmaterial, eine Anzeige, ein Anzeigeelement, einen Anstrichstoff und eine Druckfarbe anwendbar.

Weil die fotohärtbaren (fotochemisch härtbaren) Zusammensetzungen gemäss der Erfindung eine gute thermische Stabilität aufweisen und gegen Inhibierung von Sauerstoff ausreichend beständig sind, sind sie für die Herstellung von Farbfiltern oder Farbmosaiksystemen, wie beispielsweise in EP-A-320 264 beschrieben, besonders geeignet. Farbfilter werden gewöhnlich bei der Herstellung von LCD-Anzeigen, Projektionssystemen und Bildsensoren angewendet. Die Farbfilter werden gewöhnlich durch Erzeugen von roten, grünen und blauen Pixeln und einer schwarzen Matrix auf einem Glassubstrat hergestellt. In diesen Verfahren können fotohärtbare Zusammensetzungen gemäss der Erfindung angewendet werden. Ein besonders bevorzugtes Verwendungsverfahren umfasst die Beschichtung des Substrats mit der erfindungsgemässen Zusammensetzung, Trocknen der Beschichtung mit einer kurzen Wärmebehandlung, mustermässiges Belichten der Beschichtung mit aktinischer Strahlung und anschliessend Entwicklung der Muster in einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung und gegebenenfalls eine Wärmebehandlung. Somit kann durch anschliessendes Auftragen jeweils einer rot, grün und blau pigmentierten Beschichtung in beliebig gewünschter Reihenfolge auf die Oberfläche mit diesem Verfahren eine Farbfiltererschicht mit roten, grünen und blauen Farbpixeln hergestellt werden. Die Farbfilter können beispielsweise für Anzeige- und Bildabtastvorrichtungen in Fernsehempfängern, Videomonitoren oder Computern oder in der Flachbildanzeigetechnologie usw. angewendet werden.

Das Pigment, das in der erfindungsgemässen Zusammensetzung, einschliesslich einer pigmentierten Farbfilter-Resistzusammensetzung, enthalten sein kann, ist vorzugsweise ein verarbeitbares Pigment, beispielsweise ein pulverförmiges oder pastenförmiges Produkt, hergestellt durch feines Dispergieren eines Pigments in mindestens einem Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylharz, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer, Maleinsäureharz und Ethylcelluloseharz.

Das rote Pigment umfasst beispielsweise ein Pigment vom Anthrachinontyp allein, ein Pigment vom Perylentyp allein oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem davon und einem gelben Pigment vom Diazotyp oder einem gelben Pigment vom Isoindolintyp, insbesondere C.I. Pigment Red 177 allein, C.I. Pigment Red 155 allein oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem Mitglied von C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 155 und C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Yellow 139 («C.I.» bedeutet Color Index, was dem Fachmann bekannt ist und öffentlich verfügbar ist). Weitere geeignete Beispiele für das Pigment sind C.I. Pigment Red 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 und C.I. Pigment Yellow 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 und C.I. Pigment Orange 43.

Das grüne Pigment umfasst beispielsweise ein Pigment vom halogenierten Phthalocyanintyp allein oder dessen Gemisch mit einem gelben Pigment vom Disazotyp oder einem gelben Pigment vom Isoindolintyp, insbesondere C.I. Pigment Green 7 allein, C.I. Pigment Green 36 allein, C.I. Pigment Green 37 allein oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem Mitglied von C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36, C.I. Pigment Green 37, C.I. Pigment Green 136 und C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Yellow 139. Andere geeignete grüne Pigmente sind C.I. Pigment Green 15 und 25.

Beispiele für geeignete blaue Pigmente sind Pigmente vom Phthalocyanintyp, die entweder einzeln oder in Kombination mit einem violetten Pigment vom Dioxazintyp verwendet werden, beispielsweise eine Kombination von C.I. Pigment Blue 15:3 und C.I. Pigment Violet 23. Weitere Beispiele für blaue Pigmente sind jene von C.I. Blue 15:3, 15:4, 15:6, 16 und 60, das heisst Phthalocyanin C.I. Pigment Blue 15:3 oder Phthalocyanin C.I. Pigment Blue 15:6. Andere geeignete Pigmente sind jene von C.I. Pigment Blue 22, 28, C.I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 und C.I. Orange 73.

Das Pigment der fotopolymeren schwarzen Matrixzusammensetzung umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Titanschwarz und Eisenoxid. Jedoch kann ebenfalls ein Gemisch von anderen Pigmenten, die insgesamt ein schwarzes Aussehen ergeben, angewendet werden. Beispielsweise können ebenfalls C.I. Pigment Black 1 und 7 einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Für eine beliebige Farbe können Kombinationen von mehr als zwei Pigmenten angewendet werden. Besonders geeignet in Farbfilteranwendungen sind pulverförmig verarbeitete Pigmente, die durch feines Dispergieren der vorstehend erwähnten Pigmente in ein Harz hergestellt werden.

Die Konzentration des Pigments in der gesamten, festen Komponente (Pigmente von verschiedenen Farben und Harz) liegt beispielsweise im Bereich von 5% bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere im Bereich von 20% bis 40 Gewichtsprozent.

Die Pigmente in der Farbfilter-Resistzusammensetzung weisen vorzugsweise einen mittleren Teil-

chendurchmesser auf, der kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) ist. Besonders bevorzugt ist ein mittlerer Pigmentdurchmesser von < 100 nm.

Die Konzentration des Pigments in der gesamten festen Komponente in jeder Farbe liegt im Bereich von 5 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise im Bereich von 20% bis 45%.

5 Falls erforderlich, können die Pigmente in der lichtempfindlichen Zusammensetzung durch Vorbehandlung der Pigmente mit einem Dispergiermittel stabilisiert werden, um die Dispersionsstabilität des Pigments in der flüssigen Formulierung zu verbessern.

10 Beispiele für Farbfilterresists der Zusammensetzung solcher Resists und Verarbeitungsbedingungen werden von T. Kudo et al., Japan. J. Appl. Phys. Band 37 (1998) 3594, T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Band 9 (1996) 109, K. Kobayashi, Solid State Technol. November 1992, Seite S15-S18, US-A-5 368 976, US-A-5 800 952, US-A-5 882 843, US-A-5 879 855, US-A-5 866 298, US-A-5 863 678, JP 06-230 212-A, EP-A-320 264, JP 09-269 410-A, JP 10-221 843-A, JP 01-090 516-A, JP 10-171 119-A, US-A-5 821 016, US-A-5 847 015, US-A-5 882 843, US-A-5 719 008, EP-A-881 541 oder EP-A-902 327 angegeben.

15 Die erfindungsgemässen Fotostarter können in Farbfilterresists, beispielsweise jene, die in den vorstehenden Beispielen angegeben werden, verwendet werden oder können teilweise oder vollständig die bekannten Fotostarter in solchen Resists ersetzen. Es ist für den Fachmann verständlich, dass die Verwendung von neuen, erfindungsgemässen Fotostartern nicht auf die speziellen Bindemittelharze, Vernetzungsmittel und Formulierungen der Farbfilterresistbeispiele, die vorstehend angegeben werden, begrenzt ist, sondern diese auch in Verbindung mit einer beliebigen radikalisch polymerisierbaren Komponente in Kombination mit einem Farbstoff oder Farbpigment oder latentem Pigment unter Bildung einer lichtempfindlichen Farbfilterdruckfarbe oder eines lichtempfindlichen Farbfilterresists angewendet werden können.

20 Folglich ist ein Farbfilter, hergestellt durch Bereitstellen von roten, grünen und blauen (RGB) Farbelementen und gegebenenfalls einer schwarzen Matrix ebenfalls Gegenstand der Erfindung, wobei alle ein lichtempfindliches Harz und ein Pigment auf einem transparenten Substrat umfassen und entweder auf der Oberfläche des Substrats oder auf der Oberfläche der Farbfilterschicht eine transparente Elektrode bereitstellen, wobei das lichtempfindliche Harz ein polyfunktionelles Acrylatmonomer, ein organisches Polymerbindemittel und einen Fotopolymerisationsstarter der Formel I, II, III oder IV, wie vorstehend beschrieben, umfasst. Die Monomer- und Bindemittelkomponenten sowie die geeigneten Pigmente sind wie vorstehend beschrieben. Bei der Herstellung der Farbfilter der transparenten Elektrodenschicht können sie entweder auf die Oberfläche des transparenten Substrats aufgetragen werden oder können auf der Oberfläche der roten, grünen und blauen Bildelemente und der schwarzen Matrix bereitgestellt werden. Das transparente Substrat ist beispielsweise ein Glassubstrat, das zusätzlich eine Elektrodenschicht auf ihrer Oberfläche aufweisen kann. Es ist bevorzugt, eine schwarze Matrix zwischen den Farbflächen unterschiedlicher Farbe aufzutragen, um den Kontrast eines Farbfilters zu verbessern.

25 An Stelle des Erzeugens einer schwarzen Matrix unter Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung und fotolithografischer Musterbildung mit der schwarzen, lichtempfindlichen Zusammensetzung durch mustermässiges Belichten (das heisst durch eine geeignete Maske) unter Bildung des schwarzen Musters, das die rot, grün und blau gefärbten Flächen auf dem transparenten Substrat trennt, ist es alternativ möglich, eine anorganische, schwarze Matrix zu verwenden. Solche anorganische, schwarze Matrix kann aus abgeschiedenem (das heisst aufgesputtertem) Metall- (das heisst Chrom)-Film auf das transparente Substrat durch ein geeignetes Bilderzeugungsverfahren, beispielsweise unter Anwendung von fotolithografischer Musterbildung mithilfe eines Ätzresists, Ätzen der anorganischen Schicht in den Flächen, die nicht von dem Ätzresist geschützt sind und anschliessend Entfernen des verbleibenden Ätzresists, erzeugt werden.

30 Es gibt unterschiedliche Verfahren, von denen bekannt ist, wie und bei welchem Schritt in dem Farbfilterherstellungsverfahren die schwarze Matrix aufgetragen werden kann. Sie kann entweder direkt auf das transparente Substrat vor der Bildung des roten, grünen und blauen (RGB) Farbfilters, wie bereits vorstehend erwähnt, aufgetragen werden oder sie kann, nachdem der RGB-Farbfilter auf dem Substrat gebildet wurde, aufgetragen werden.

35 Bei einer von einem Farbfilter für eine Flüssigkristallanzeige, gemäss US-A-5 626 796, verschiedenen Ausführungsform kann die schwarze Matrix ebenfalls auf dem Substrat gegenüber dem RGB-Farbfilterelement-tragenden Substrat aufgetragen werden, das von dem Vorangehenden durch eine Flüssigkristallschicht getrennt ist.

40 Wenn die transparente Elektrodenschicht nach Auftragen der RGB-Farbfilterelemente und – gegebenenfalls – der schwarzen Matrix abgeschieden ist, kann ein weiterer Überzugsfilm vor der Abscheidung der Elektrodenschicht, wie beispielsweise in US-A-5 650 263 beschrieben, als eine Schutzschicht auf die Farbfilterschicht aufgetragen werden.

45 Es ist für den Fachmann einleuchtend, dass die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Zusammensetzungen zum Erzeugen von roten, grünen und blauen Farbpixeln und einer schwarzen Matrix zur Herstellung eines Farbfilters, ungeachtet der vorstehend beschriebenen Unterschiede beim Verarbeiten, ungeachtet von weiteren Schichten, die aufgetragen werden können und ungeachtet von Unterschieden im Aufbau des Farbfilters, angewendet werden können. Die Verwendung einer erfindungsgemässen Zusammensetzung zur Bildung von gefärbten Elementen sollte nicht als durch unterschiedlichen Aufbau und unterschiedliche Herstellungsverfahren solcher Farbfilter begrenzt angesehen werden.

Vorzugsweise umfasst das organische Polymerbindemittel in der Farbfilterresistenzzusammensetzung ein in Alkali lösliches Copolymer, das als zusätzliche, polymerisierbare Monomereinheiten mindestens eine ungesättigte, organische Säureverbindung, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen, umfasst. Es ist bevorzugt, als ein weiteres Comonomer für das polymere Bindemittel eine ungesättigte organische Säureesterverbindung, wie Acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, Styrol und dergleichen anzuwenden, um die Eigenschaften, wie Alkalilöslichkeit, Anhaftung, Steifigkeit, chemische Beständigkeit usw., auszugleichen.

Das organische Polymerbindemittel kann entweder ein statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer, wie beispielsweise in US-A-5 368 976 beschrieben, sein.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemässe Farbfilterresistenzzusammensetzung zusätzlich mindestens eine monomere durch Additions polymerisierbare Verbindung.

Beispielsweise können die nachstehenden Verbindungen einzeln oder in Kombination mit den anderen Monomeren als das Additions-polymerisierbare Monomer mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, angewendet werden. Insbesondere schliessen sie (Meth)acrylsäure-t-butylester, Di(meth)acrylsäureethylenglycolester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester, Di-(meth)acrylsäuretriethylenglycolester, Tri(meth)acrylsäuretrimethylolpropanester, Di(meth)acrylsäure-2-ethyl-2-butylpropandiolester, Tri(meth)acrylsäurepentaerythritester, Tetra(meth)acrylsäurepentaerythritester, Hexa(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Penta(meth)acrylsäuredipentaerythritester, polyoxylierten Tri(meth)acrylsäuretrimethylolpropanester, Tris(2-(meth)acryloyloxyethyl)isocyanurat, 1,4-Diisopropenylbenzol, (Meth)acrylsäure-1,4-dihydroxybenzolester, Di(meth)acrylsäuredecamethylenglycolester, Styrol, Fumarsäurediallylester, Trimellitsäuretriallylester, (Meth)acrylsäurelaurylester, (Meth)acrylamid und Xylobis(meth)acrylamid ein. Des Weiteren kann ein Reaktionsprodukt einer Verbindung mit einer Hydroxylgruppe, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester und Mono(meth)acrylsäurepolyethylenglycolester mit Diisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat, Toluoldiisocyanat und Xyloldiisocyanat, angewendet werden. Besonders bevorzugt sind Tetraacrylsäurepentaerythritester, Hexaacrylsäuredipentaerythritester, Pentaacrylsäuredipentaerythritester und Tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat.

In einer Farbfilterresistenzzusammensetzung ist die Gesamtmenge der in der fotopolymerisierbaren Zusammensetzung enthaltenen Monomere vorzugsweise 5 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 10 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamten Komponenten der Zusammensetzung.

Als das in der Farbfilterresistenzzusammensetzung verwendete Bindemittel, das in einer alkalischen, wässrigen Lösung löslich und in Wasser unlöslich ist, können ein Homopolymer einer polymerisierbaren Verbindung mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen in dem Molekül, oder ein Copolymer von zwei oder mehreren Arten davon, und ein Copolymer von einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren ungesättigten Bindungen, die mit diesen Verbindungen copolymerisierbar sind und keine Säuregruppe enthalten, verwendet werden. Solche Verbindungen können durch Copolymerisieren von einer oder mehreren Arten einer Verbindung mit niederem Molekulargewicht, die eine oder mehrere Säuregruppen und eine oder mehrere polymerisierbare, ungesättigte Bindungen in dem Molekül enthält, mit einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen, die eine oder mehrere ungesättigte Bindungen, die mit diesen Verbindungen copolymerisierbar sind und keine Säuregruppe enthält/enthalten, erhalten werden. Beispiele für Säuregruppen sind eine Gruppe -COOH, eine Gruppe -SO₃H, eine Gruppe -SO₂NHCO-, eine phenolische Hydroxygruppe, eine Gruppe -SO₂NH- und eine Gruppe -CO-NH-CO-. Unter diesen ist eine Verbindung mit hohem Molekulargewicht mit einer Gruppe -COOH besonders bevorzugt.

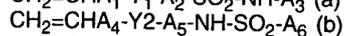
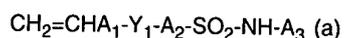
Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindung/en in dem Molekül schliessen die nachstehenden Verbindungen ein:

Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylbenzoesäure und Zimtsäure sind Beispiele für die polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppe/n -COOH und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen in einem Molekül. Vinylbenzolsulfonsäure und 2-(Meth)acrylamid-2-methylpropan-sulfonsäure sind Beispiele der polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -SO₃H und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen.

N-Methylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Ethylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Phenylsulfonyl(meth)acrylamid und N-(p-Methylphenylsulfonyl)-(meth)acrylamid sind Beispiele der polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -SO₂NHCO- und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen.

Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxygruppe/n und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindung/en in einem Molekül schliessen Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, Dihydroxyphenyl(meth)acrylamid, (Meth)acrylsäurehydroxyphenylcarbonyloxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxyphenyloxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxyphenylthioethylester und (Meth)acrylsäuredihydroxyphenylthioethylester ein.

Beispiele der polymerisierbaren Verbindung mit einer oder mehreren Gruppen -SO₂NH- und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen in dem Molekül schliessen Verbindungen, die durch die Formel (a) oder (b) wiedergegeben werden, ein:



worin Y_1 und Y_2 jeweils $-\text{COO}-$, $-\text{CONA}_7-$ oder eine Einfachbindung wiedergeben; A_1 und A_4 jeweils H oder CH_3 wiedergeben; A_2 und A_5 jeweils $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen, gegebenenfalls mit einem Substituenten, Cycloalkylen, Arylen oder Aralkylen oder eine $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylengruppe, in die eine Ethergruppe oder eine Thioethergruppe eingeschoben wurde, wiedergeben, Cycloalkylen, Arylen oder Aralkylen wiedergeben; A_3 und A_6 jeweils H, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls mit einem Substituenten, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe wiedergeben und A_7 H, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls mit einem Substituenten, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe wiedergibt.

Die polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen $-\text{CO-NH-CO}-$ und einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen schliessen Maleimid und N-Acryloylacrylamid ein. Diese polymerisierbaren Verbindungen werden zu den Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, die eine Gruppe $-\text{CO-NH-CO}-$ umfassen, worin ein Ring, zusammen mit einer primären Kette, durch Polymerisation gebildet wird. Weiterhin können ebenfalls ein Methacrylsäurederivat und ein Acrylsäurederivat jeweils mit einer Gruppe $-\text{CO-NH-CO}-$ verwendet werden. Solche Methacrylsäurederivate und die Acrylsäurederivate schliessen beispielsweise ein Methacrylamidderivat, wie N-Acetylmethacrylamid, N-Propionylmethacrylamid, N-Butanoylmethacrylamid, N-Pentanoylmethacrylamid, N-Decanoylmethacrylamid, N-Dodecanoylmethacrylamid, N-Benzoylmethacrylamid, N-(p-Methylbenzoyl)methacrylamid, N-(p-Chlorbenzoyl)methacrylamid, N-(Naphthylcarbonyl)methacrylamid, N-(Phenylacetyl)methacrylamid und 4-Methacryloylaminophthalimid und ein Acrylamidderivat mit dem gleichen Substituenten wie diese, ein. Diese polymerisierbaren Verbindungen polymerisieren zu Verbindungen mit einer $-\text{CO-NH-CO}-$ Gruppe in einer Seitenkette.

Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren polymerisierbaren, ungesättigten Bindungen, die keine Säuregruppe enthalten, schliessen eine Verbindung mit einer polymerisierbaren, ungesättigten Bindung, ausgewählt aus (Meth)acrylaten, (Meth)acrylamiden, einer Acrylverbindung, Vinylthern, Vinylethern, Styrolen und Crotonaten und insbesondere einschliesslich (Meth)acrylaten, wie (Meth)acrylsäurealkylester oder substituiertem (Meth)acrylsäurealkylester (beispielsweise (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurepropylester, (Meth)acrylsäureisopropylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäureamylester, (Meth)acrylsäurehexylester, (Meth)acrylsäurecyclohexylester, (Meth)acrylsäureethylhexylester, (Meth)acrylsäureoctylester, (Meth)acrylsäure-t-octylester, (Meth)acrylsäurechloroethylester, (Meth)acrylsäureallylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-4-hydroxybutylester, (Meth)acrylsäure-2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-5-hydroxypentylester, Mono(meth)acrylsäuretrimethylolpropanester, Mono(meth)acrylsäurepentaerythritester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäuremethoxybenzylester, (Meth)acrylsäurechlorbenzylester, (Meth)acrylsäurefurfurylester, (Meth)acrylsäuretetrahydrofurfurylester, (Meth)acrylsäurephenoxyethylester und (Meth)acrylsäurephenylester); (Meth)acrylamide, wie (Meth)acrylamid, N-Alkyl(meth)acrylamid (die Alkylgruppe schliesst beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, t-Butyl, Heptyl, Octyl, Ethylhexyl, Cyclohexyl, Hydroxyethyl und Benzyl ein), N-Aryl(meth)acrylamid (die Arylgruppe schliesst beispielsweise Phenyl, Toly, Nitrophenyl, Naphthyl und Hydroxyphenyl ein), N,N-Dialkyl(meth)acrylamid (die Alkylgruppe schliesst beispielsweise Methyl, Ethyl, Butyl, Isobutyl, Ethylhexyl und Cyclohexyl ein), N,N-Diaryl(meth)acrylamid (die Arylgruppe schliesst beispielsweise Phenyl ein), N-Methyl-N-phenyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl-N-methyl(meth)acrylamid, N-2-Acetamidethyl-N-acetyl(meth)acrylamid, N-(Phenylsulfonyl(meth)acrylamid und N-(p-Methylphenylsulfonyl(meth)acrylamid;

eine Allylverbindung, wie Allylester (beispielsweise Essigsäureallylester, Capronsäureallylester, Caprylsäureallylester, Laurinsäureallylester, Palmitinsäureallylester, Stearinsäureallylester, Benzoessäureallylester, Acetoessigsäureallylester und Milchsäureallylester) und Allyloxyethanol; Vinylether, wie Alkylvinylether (die Alkylgruppe schliesst beispielsweise Hexyl, Octyl, Decyl, Ethylhexyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Chloroethyl, 1-Methyl-2,2-dimethylpropyl, 2-Ethylbutyl, Hydroxyethyl, Hydroxyethoxyethyl, Dimethylaminoethyl, Diethylaminoethyl, Butylaminoethyl, Benzyl und Tetrahydrofurfuryl ein) und Vinylarylether (die Arylgruppe schliesst beispielsweise Phenyl, Toly, Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, Naphthyl und Anthranyl ein);

Vinylester, wie Buttersäurevinylester, Isobuttersäurevinylester, Trimethylessigsäurevinylester, Diethylessigsäurevinylester, ein Vinylester [vinyl barate], Capronsäurevinylester, Chloressigsäurevinylester, Dichloressigsäurevinylester, Methoxyessigsäurevinylester, Butoxyessigsäurevinylester, Phenylessigsäurevinylester, Acetoessigsäurevinylester, Milchsäurevinylester, Vinyl-b-phenylbutylat, Cyclohexylcarbonsäurevinylester, Benzoessäurevinylester, Salicylsäurevinylester, Chlorbenzoessäurevinylester, Tetrachlorbenzoessäurevinylester und Naphthalincarbonsäurevinylester;

Styrole, wie Styrol, Alkylstyrol (beispielsweise Methylstyrol, Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, Ethylstyrol, Diethylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Hexylstyrol, Cyclohexylstyrol, Decylstyrol, Benzylstyrol, Chloromethylstyrol, Trifluormethylstyrol, Ethoxymethylstyrol und Acetoxymethylstyrol), Alkoxystyrol (beispielsweise Methoxystyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol und Dimethoxystyrol) und Halogenstyrol (beispielsweise Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Trichlorstyrol, Tetrachlorstyrol, Pentachlorstyrol, Bromstyrol, Dibromstyrol, Jodstyrol, Fluorstyrol, Trifluorstyrol, 2-Brom-4-trifluormethylstyrol und 4-Fluor-3-trifluormethylstyrol);

Crotonate, wie Crotonsäurealkylester (beispielsweise Crotonsäurebutylester, Crotonsäurehexylester und Monocrotonsäureglycerinester);

Itaconsäuredialkylester (beispielsweise Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester und Itaconsäuredibutylester);

Maleinsäure- oder Fumarsäuredialkylester (beispielsweise Maleinsäurediäthylester und Fumarsäuredibutylester) und (Meth)acrylnitril, ein.

5 Es können auch Hydroxystyrolhomo- oder -copolymere oder ein Phenolharz vom Novolak-Typ verwendet werden, beispielsweise Poly(hydroxystyrol) und Poly(hydroxystyrol-Co-vinylcyclohexanol), ein Novolakharz, ein Cresolnovolakharz und ein halogeniertes Phenolnovolakharz. Insbesondere schliesst es beispielsweise die Methacrylsäure-Copolymere, die Acrylsäure-Copolymere, die Itaconsäure-Copolymere, die Crotonsäure-Copolymere, die Maleinsäureanhydrid-Copolymere, beispielsweise mit Styrol als
10 Comonomer und Maleinsäure-Copolymere und teilweise veresterte Maleinsäure-Copolymere, jeweils beispielsweise in JP 59-44 615-B4 (der hierin verwendete Begriff «JP-B4» bedeutet eine geprüfte Japanische Patent-Veröffentlichung), JP 54-34 327-B4, JP 58-12 577-B4 und JP 54-25 957-B4, JP 59-53 836-A, JP 59-71 048-A, JP 60-159 743-A, JP 60-258 539-A, JP 1-152 449-A, JP 2-199 403-A und JP 2-199 404-A, und wobei Copolymere weiter mit einem Amin, wie beispielsweise in
15 US-A-5 650 263 offenbart, umgesetzt werden können, ein, des Weiteren kann ein Cellulosederivat mit einer Carboxylgruppe an einer Seitenkette verwendet werden, und besonders bevorzugt sind Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester und (Meth)acrylsäure und Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester (Meth)acrylsäure und anderen Monomeren, wie beispielsweise in US-A-4 139 391, JP 59-44 615-B4, JP 60-159 743-A und JP 60-258 539-A beschrieben.

20 Bezüglich jenen mit Carbonsäuregruppen unter den vorstehenden organischen Bindemittelpolymeren ist es möglich, einige oder alle der Carbonsäuregruppen mit (Meth)acrylsäureglycidylester oder einem Epoxy(meth)acrylat umzusetzen unter Gewinnung von fotopolymerisierbaren, organischen Bindemittelpolymeren zur Verbesserung der Lichtempfindlichkeit, Beschichtungsfilmfestigkeit, Beständigkeit der Beschichtung gegen Lösungsmittel und Chemikalien und Anhaftung an dem Substrat. Beispiele werden in
25 JP 50-34 443-B4 und JP 50-34 444-B4, US-A-5 153 095, von T. Kudo et al. in J. Appl. Phys., Band 37 (1998), Seiten 3594-3603, US-A-5 677 385 und US-A-5 650 233 offenbart.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Bindemittel ist vorzugsweise 500 bis 1 000 000, beispielsweise 3000 bis 1 000 000, bevorzugter 5000 bis 400 000.

30 Diese Verbindungen können einzeln oder als ein Gemisch von zwei oder mehreren Arten verwendet werden. Der Anteil des Bindemittels in der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung ist vorzugsweise 10 bis 95 Gewichtsprozent, bevorzugter 15 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamten Feststoffe.

Weiterhin kann in dem Farbfilter die Gesamtfeststoffkomponente von jeder Farbe einen Fänger für ionische Verunreinigung [ionic impurity-scavenger], beispielsweise eine organische Verbindung mit einer
35 Epoxygruppe, enthalten. Die Konzentration des Fängers für ionische Verunreinigung in der gesamten Feststoffkomponente liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent.

Beispiele für Farbfilter, insbesondere bezüglich der vorstehend beschriebenen Kombinationen an Pigmenten und Fängern für ionische Verunreinigung werden in EP-A-320 264 angegeben. Es ist verständlich, dass die erfindungsgemässen Fotostarter, das heisst die Verbindungen der Formel I, II, III und IV,
40 in den in EP-A-320 264 beschriebenen Farbfilterformulierungen die Triazinstarterverbindungen ersetzen können.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können zusätzlich ein Vernetzungsmittel, das durch eine Säure, beispielsweise wie in JP 10-221 843-A beschrieben, aktiviert ist und eine Verbindung, die thermisch oder durch aktinische Strahlung Säure erzeugt und die eine Vernetzungsreaktion aktiviert,
45 umfassen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch latente Pigmente umfassen, die während der Wärmebehandlung des lichtempfindlichen Musters oder der lichtempfindlichen Beschichtung, das/die das latente Pigment enthält, in fein dispergierte Pigmente überführt werden. Die Wärmebehandlung kann nach Belichtung oder nach Entwicklung der das latente Pigment enthaltenden, Bild-erzeugenden
50 Schicht ausgeführt werden. Solche latenten Pigmente sind lösliche Pigmentvorstufen, die mithilfe von chemischer, thermischer, fotolytischer oder durch Strahlung induzierter Verfahren, wie beispielsweise in US-A-5 879 855 beschrieben, in unlösliche Pigmente überführt werden können. Diese Überführung solcher latenter Pigmente kann durch Zugabe einer Verbindung, die Säure erzeugt, bei Aussetzen von aktinischer Strahlung oder durch Zugabe einer sauren Verbindung zu der Zusammensetzung verstärkt werden. Deshalb kann ebenfalls ein Farbfilterresist hergestellt werden, der ein latentes Pigment in einer
55 erfindungsgemässen Zusammensetzung umfasst.

Diese erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildreproduktion (Kopien, Reprografie), die mono- oder polychrom sein können, Anwendung finden. Weiterhin sind die Materialien für Farbprüfsysteme geeignet. Bei dieser Technologie können Mikrokapseln enthaltende Formulierungen aufgetragen werden und für die Bilderzeugung kann der Strahlungshärtung eine thermische Behandlung folgen. Solche Systeme und Technologien und deren Anwendungen werden beispielsweise in US-A-5 376 459 offenbart.

Für fotografische Informationsaufzeichnungen verwendete Substrate schliessen beispielsweise Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder Polymer-beschichteten Papieren ein; Substrate für Offsetdruckformen sind spezialbehandeltes Aluminium, Substrate zur Erzeugung gedruckter Schaltkreise sind kupfer-
65

kaschierte Lamine und Substrate zur Erzeugung integrierter Schaltkreise sind Siliziumwafer. Die Schichtdicken für fotografische Materialien und Offsetdruckformen sind im Allgemeinen etwa 0,5 µm bis 10 µm, während sie für Leiterplatten 1,0 µm bis etwa 100 µm sind. Nach der Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel im Allgemeinen durch Trocknen entfernt, wonach eine Beschichtung des Fotoresists auf dem Substrat zurückbleibt.

Nach der Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel im Allgemeinen durch Trocknen unter Hinterlassen eines im Wesentlichen trockenen Resistfilms des Fotoresists auf dem Substrat entfernt.

Der Begriff «bildmässige» Belichtung schliesst sowohl Belichtung durch eine Fotomaske, die ein vorbestimmtes Muster, beispielsweise ein Dia oder ein Gitter (Netz), umfasst, als auch Belichtung mittels eines Laser- oder Lichtstrahls, der z.B. unter Computersteuerung über die Oberfläche des beschichteten Substrats bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, und Bestrahlung mit Computer-gesteuerten Elektronenstrahlen ein. Es ist auch möglich, aus Flüssigkristallen hergestellte Masken zu verwenden, die zur Erzeugung von Digitalbildern Pixel für Pixel angesteuert werden können, wie beispielsweise von A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, Seite 275–281 und von K.-P. Nicolay in *Offset Printing* 1997, 6, Seite 34–37, beschrieben.

Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung ist es vorteilhaft, für einen kurzen Zeitraum Wärmebehandlung auszuführen. Nach der Entwicklung kann ein Thermo-Nachsintern ausgeführt werden, um die Zusammensetzung zu härten und alle Lösungsmittelsuren zu entfernen. Die angewendeten Temperaturen sind im Allgemeinen 50–250°C, vorzugsweise 80–220°C; die Dauer der Wärmebehandlung liegt im Allgemeinen zwischen 0,25 und 60 Minuten.

Die fotohärtbare Zusammensetzung kann zusätzlich in einem Verfahren zur Herstellung von Druckplatten oder Fotoresists, wie beispielsweise in DE-A-4 013 358 beschrieben, angewendet werden. In einem solchen Verfahren wird die Zusammensetzung für einen kurzen Zeitraum ohne eine Maske vor, gleichzeitig mit oder nach bildmässiger Bestrahlung sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ausgesetzt.

Nach der Belichtung und, falls vorgesehen, thermischer Behandlung werden die unbelichteten Flächen der lichtempfindlichen Beschichtung mit einem Entwickler in an sich bekannter Weise entfernt.

Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen durch wässrige Alkalien entwickelt werden. Besonders geeignete, wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Geringe Mengen an Benetzungsmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln können, falls erwünscht, diesen Lösungen ebenfalls zugesetzt werden. Beispiele für typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton und Gemische von solchen Lösungsmitteln. In Abhängigkeit von den Substraten können auch Lösungsmittel, beispielsweise organische Lösungsmittel, als Entwickler oder wie vorstehend erwähnt, Gemische von wässrigen Alkali mit solchen Lösungsmitteln angewendet werden.

Das Fotohärten ist für das Drucken von grösster Bedeutung, da die Trocknungszeit der Druckfarbe ein kritischer Faktor für die Herstellungsgeschwindigkeit von grafischen Produkten darstellt und sollte in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden ablaufen. UV-härtbare Druckfarben sind besonders zum Siebdrucken und für Offsetdruckfarben von Bedeutung.

Wie bereits angeführt, sind die erfindungsgemässen Gemische auch zur Herstellung von Druckplatten sehr geeignet. Diese Anwendung verwendet beispielsweise Gemische von löslichen, linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien- und/oder Styrol/Isopren-Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten, die Carboxylgruppen enthalten, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit fotopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamiden und/oder Methacrylamiden, Acrylaten und/oder Methacrylaten und einem Fotostarter. Filme und Platten, die aus diesen Systemen hergestellt werden (nass oder trocken) werden durch das Negativ (oder Positiv) des Druckoriginals belichtet und die ungehärteten Teile werden anschliessend unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels oder geeigneter wässriger Lösungen ausgewaschen.

Ein weiterer Anwendungsbereich für die Fotohärtung ist die Beschichtung von Metallen, beispielsweise bei der Beschichtung von Metallblechen und -röhren, Dosen oder Flaschenverschlüssen und die Fotohärtung von Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise Wand- oder Bodenbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele der Fotohärtung von Papierbeschichtungen sind farblose Beschichtungen von Etiketten, Plattenhüllen oder Buchdeckeln.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Härtung von Formgegenständen, die aus Verbundmassen hergestellt werden, ist ebenfalls von Interesse. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, beispielsweise Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vergleiche K.-P. Mieck und T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366–370], das mit der fotohärtbaren Formulierung imprägniert wird. Formgegenstände, die aus Verbundmassen unter Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen hergestellt werden, sind mechanisch sehr stabil und beständig. Die erfindungsgemässen Verbindungen können auch als fotohärtende Mittel bei Form-, Imprägnier- und Beschichtungszusammensetzungen, wie beispielsweise in EP-A-7 086 beschrieben, verwendet werden. Beispiele solcher Zusammensetzungen sind Feinbeschichtungsharze [gel coat resins], an die stärkere Anforderungen hinsichtlich ihrer Härtungsaktivität und Vergilbungsbeständigkeit gestellt werden, oder fa-

serverstärkte Formlinge, wie ebene oder längs oder quer gewellte lichtdiffuse Platten. Verfahren zur Herstellung solcher Formlinge, beispielsweise Hand-lay-up, Spray-lay-up, zentrifugales oder Filamentwickelverfahren, sind beispielsweise bei P.H. Selden in «Glasfaserverstärkte Kunststoffe», Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1967, beschrieben. Beispiele für Gegenstände zur Verwendung, die durch dieses Verfahren hergestellt werden können, sind Bootskörper, Spanplatten oder Sperrholzplatten, die auf beiden Seiten mit Glasfaser-verstärkten Kunststoffen beschichtet sind, Rohre, Behälter und dergleichen. Ein weiteres Beispiel für Form-, Imprägnier- und Beschichtungszusammensetzungen sind UP-Harz-Feinbeschichtungen [gel coats] für Formlinge, die Glasfasern enthalten (GRP), beispielsweise Wellplatten und Papierlaminat. Papierlaminat können ebenfalls auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinbeschichtung wird auf einem Träger (beispielsweise einer Folie) vor der Herstellung des Laminats erzeugt. Die erfindungsgemässen, fotohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Giessharze oder zum Einkapseln von Gegenständen, wie elektronischen Bauelementen und dergleichen, verwendet werden.

Die Zusammensetzungen und Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Holografien, Lichtleitern und optischen Schaltern verwendet werden, wobei der Vorteil der Entwicklung einer Differenz in dem Brechungsindex zwischen bestrahlten und nichtbestrahlten Flächen hergenommen wird.

Ebenfalls von Bedeutung ist die Verwendung von fotohärtbaren Zusammensetzungen für Bilderzeugungsverfahren und für die optische Herstellung von Informationsträgern. Bei diesen Anwendungen wird die auf den Träger aufgetragene Beschichtung (nass oder trocken), wie vorstehend bereits beschrieben, mit UV- oder sichtbarem Licht durch eine Fotomaske bestrahlt und die unbelichteten Flächen der Schicht werden durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (= Entwickler) entfernt. Die fotohärtbare Schicht kann auch durch Elektroabscheidung auf Metall aufgetragen werden. Die belichteten Flächen sind durch Vernetzung polymer geworden und somit unlöslich und bleiben auf dem Träger. Wenn geeignete Färbung ausgeführt wird, werden sichtbare Bilder erzeugt. Wenn der Träger eine metallisierte Schicht ist, kann das Metall aus den unbelichteten Flächen durch Ätzen nach Belichtung und Entwicklung entfernt werden und kann in der Dicke durch Elektroplattieren verstärkt werden. Auf diese Weise können Leiterplatten und Fotoresists erzeugt werden. Bei der Verwendung in Bild erzeugenden Materialien stellen die neuen Fotostarter ausgezeichnete Leistung beim Erzeugen von so genannten Bildausdrucken bereit, wobei auf Grund Bestrahlung eine Farbänderung eingeführt wird. Um solche Bildausdrücke zu erzeugen, werden unterschiedliche Farbstoffe und/oder deren Leukoform angewendet, und Beispiele für solche Bildausdrucksysteme sind in WO 96/41 240, EP-A-706 091, EP-A-511 403, US-A-3 579 339 und US-A-4 622 286 angeführt.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen liegt im Allgemeinen im Bereich des UV-Bereiches (etwa 190 nm) bis etwa 600 nm und überspannt daher einen sehr breiten Bereich. Geeignete Bestrahlung umfasst beispielsweise Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Quellen. Daher kann eine Vielzahl von verschiedenen Arten von Lichtquellen verwendet werden. Sowohl Punktquellen als auch flache Strahler (Lampenteppiche) sind geeignet. Beispiele sind: Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Mitteldruck-, Hochdruck- und Niederdruck-Quecksilberlampen, gegebenenfalls mit Metallhalogeniden dotiert (Metallhalogenlampen), Mikrowellen-stimulierte Metaldampflampen, Exzimerlampen, superaktinische Fluoreszenzröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, elektronische Blitzlichter, Fotoflutlichtlampen, Licht emittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen der Lampe und dem erfindungsgemässen, zu belichtenden Substrat kann von der Anwendung und von der Art und/oder der Leistung der Lampe, beispielsweise von 2 cm bis 150 cm, abhängen. Geeignet sind auch Laserlichtquellen, beispielsweise Exzimerlaser, wie Kr-F-Laser, zur Belichtung bei 248 nm und ArF-Exzimerlaser, zur Belichtung bei 193 nm. Laser im sichtbaren Licht können ebenfalls verwendet werden. In diesem Fall ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien sehr vorteilhaft. Durch dieses Verfahren ist es möglich, gedruckte Schaltungen in der elektronischen Industrie, Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten und fotografische Bildaufzeichnungsmaterialien herzustellen.

Die Erfindung stellt deshalb ebenfalls ein Verfahren für die Fotopolymerisation von monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen bereit, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, das die Zugabe mindestens eines Fotostarters der Formel I, II, III oder IV, wie vorstehend beschrieben, zu den vorstehend erwähnten Verbindungen und Bestrahlen der erhaltenen Zusammensetzung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere Licht der Wellenlänge 190 bis 600 nm, mit Elektronen- oder mit Röntgenstrahlen umfasst.

Die Erfindung stellt zusätzlich Zusammensetzungen zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, dentalen Massen, Resistmaterialien, einschliesslich Fotoresists, Farbfiltermaterialien, als Zusammensetzung zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Bauelementen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Bauteilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plattierungsmasken, Ätzmasken, Farbprüfabzugsystemen, Glasfaserkabelüberzügen, Siebdruckschablonen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mithilfe von Stereolithografie und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holografische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, Entfärbematerialien, Entfärbematerialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln bereit.

Die Erfindung stellt weiterhin ein beschichtetes Substrat bereit, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist und beschreibt ein Verfahren für die fotografische Herstellung von Reliefbildern, in dem ein beschichtetes Substrat bildmässiger Belichtung unterzogen wird und anschliessend die unbelichteten Teile mit einem Entwickler entfernt werden. Bildmässige Belichtung kann mittels Bestrahlen durch eine Maske oder mithilfe eines Laserstrahls bewirkt werden. Von besonderem Vorteil ist in diesem Zusammenhang, wie bereits vorstehend erwähnt, Laserstrahlbelichtung.

Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen hohe Empfindlichkeit und Auflösung bei niedriger Konzentration auch ohne Sensibilisator auf. Sie weisen eine gute thermische Stabilität und geringe Flüchtigkeit auf und sind auch für Fotopolymerisationen in Anwesenheit von Luft (Sauerstoff) geeignet. Des Weiteren verursachen die erfindungsgemässen Verbindungen nur geringes Vergilben der Zusammensetzungen nach Fotopolymerisation.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung genauer. Teile und Prozentangaben sind wie im Rest der Beschreibung und in den Ansprüchen auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen. Wenn, ohne besonderen Hinweis auf spezielle Isomeren, Alkylreste mit mehr als drei Kohlenstoffatomen erwähnt werden, sind in jedem Fall die n-Isomeren gemeint.

Beispiel 1:

Synthese von 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1,2-dion-2-oxim-O-acetat

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

1. a. 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1,2-dion-2-oxim

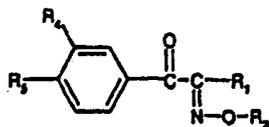
11,0 g (0,206 Mol) Natriummethoxid werden in 130 ml Methanol suspendiert. Anschliessend werden Isoamylnitrit (27 ml, 0,206 Mol) und 25 g (0,129 Mol) 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1-on, gelöst in 70 ml Tetrahydrofuran (THF), zugesetzt und die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 1,5 Tage gerührt. Nach Aufkonzentrieren werden Wasser und Essigsäure zum Neutralisieren zugesetzt. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (15:85) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$), δ [ppm]: 1,14 (t, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,72 (q, 2H), 7,25 (d, 2H), 7,86 (d, 2H), 8,01 (s, 1H) bestätigt.

1. b. 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1,2-dion-2-oxim-O-acetat 3,5 g (15,7 mMol) 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1,2-dion-2-oxim werden in 20 ml THF gelöst und die Lösung wird in einem Eisbad abgekühlt. Acetylchlorid (1,23 ml, 17,3 mMol) und Triethylamin (3,3 ml, 23,6 mMol) werden nacheinander zugesetzt und die Reaktionslösung wird bei 0°C 1 Stunde gerührt und dann in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 1,17 (t, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 2,78 (q, 2H), 7,27 (d, 2H), 8,00 (d, 2H).

Beispiele 2–17:

Die Verbindungen der Beispiele 2–17 werden gemäss dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aus den entsprechenden Ketonen, die durch Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung der entsprechenden Aromaten und Acylchloride in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Dichlormethan synthetisiert werden, hergestellt. Die Verbindungen und 1H -NMR-Daten werden in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1



5

10

15

20

25

30

35

40

45

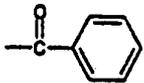
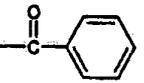
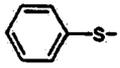
50

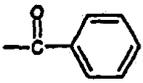
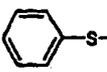
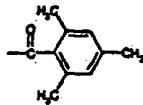
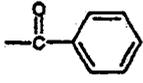
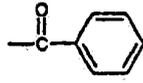
55

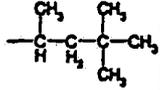
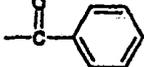
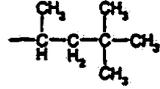
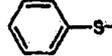
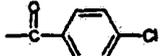
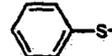
60

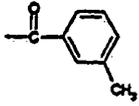
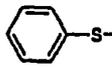
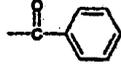
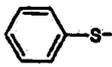
65

Beispiel	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Zustand/Fp. [°C] ¹H-NMR, δ [ppm]
2	C ₂ H ₅		H	-SCH ₃	(Öl) 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		(Öl) 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		(Öl) 1,25 (t, 3H) 2,90 (q, 2H) 3,36 (t, 4H) 3,86 (t, 4H) 6,90 (d, 2H) 7,52 (t, 2H) 7,65 (t, 1H) 8,10-8,18 (m, 4H)
5	C ₂ H ₅	-COCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	(Öl) 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)

Beispiel	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
6	C ₂ H ₅		-OCH ₃	-OCH ₃	89-93 1,25 (t, 3H) 2,91 (q, 2H) 3,97 (s, 3H) 3,99 (s, 3H) 6,98 (d, 2H) 7,54 (t, 2H) 7,65 (t, 1H) 7,79 (d, 1H) 7,90 (dd, 1H) 8,12 (d, 2H)
7	Phenyl	-COCH ₃	H	-SCH ₃	(Ö) 2,02 (s, 3H) 2,53 (s, 3H) 7,30 (d, 2H) 7,40 (t, 2H) 7,48 (t, 1H) 7,71 (d, 2H) 7,83 (d, 2H)
8	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H	-OCH ₃	(Ö) 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	(Ö) 1,26 (t, 3H) 2,91 (q, 2H) 3,90 (s, 3H) 7,00 (d, 2H) 7,53 (t, 2H) 7,65 (t, 1H) 8,13 (d, 2H) 8,20 (d, 2H)
10	C ₂ H ₅	-COCH ₃	H		(Ö) 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)

Beispiel	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
11	C ₂ H ₅		H		78-80 1,25 (t, 3H) 2,89 (q, 2H) 7,21 (d, 2H) 7,41-7,43 (m, 3H) 7,50-7,55 (m, 4H) 7,65 (t, 1H) 8,04 (d, 2H) 8,10 (d, 2H)
12	C ₂ H ₅		H	-SCH ₃	(O) 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 ₈ H ₁₇	-COCH ₃	H	-SCH ₃	(O) 0,88(3H, t) 1,28(4H, m) 1,35(2H, m) 1,53(2H, m) 2,26(3H, s) 2,77(2H, t) 7,27(2H, d) 8,01(2H, d)
15	n-C ₈ H ₁₇		H	-SCH ₃	(O) 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)

Beispiel	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Zustand/Fp. [°C] 1H-NMR, δ [ppm]
16			H	-SCH ₃	(Öl) 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	(Öl) 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 ₈ H ₁₃		H		(Öl) 0,85 (t, 3H), 1,22-1,44 (m, 6H), 1,59- 1,67 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 2,88 (t, 2H), 7,21 (d, 2H), 7,31 (d, 2H), 7,40-7,45 (m, 3H), 7,52-7,57 (m, 2H), 7,98 (d, 2H), 8,04 (d, 2H)
19	n-C ₈ H ₁₃		H		(Öl) 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)

Beispiel	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Zustand/Fp. [°C] ¹ H-NMR, δ [ppm]
20	n-C ₈ H ₁₇		H		(Öl) 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 ₁₇		H		(Öl) 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) 7,84 (t, 1H) 8,06 (d, 2H) 8,10 (d, 2H)

35 Beispiel 22:

Synthese von 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1-on-oxim-O-acetat.

In Formel III: R₁ = C₈H₁₇; R₂ = COCH₃; R₅ = SCH₃; R₄, R₆ = H

22.a. 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1-on-oxim

40 9,72 g (50 mMol) 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1-on werden in heissem Ethanol gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus Hydroxylammoniumchlorid (3,58 g, 51,5 mMol) und Natriumacetat (7,0 g, 85 mMol) in 20 ml Wasser zugesetzt und die Reaktionslösung wird 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen und Aufkonzentrieren wird Wasser zugesetzt. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 0,98 (t, 3H), 1,54-1,64 (m, 2H), 2,50 (s, 3H), 2,76 (t, 2H), 7,24 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,98 (s, 1H).

22.b. 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1-on-oxim-O-acetat

50 2,0 g (9,56 mMol) 1-(4-Methylsulfanylphenyl)butan-1-on-oxim werden in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die Lösung wird in einem Eisbad abgekühlt. Acetylchlorid (0,75 ml, 10,5 mMol) und Triethylamin (2,0 ml, 14,3 mMol) werden nacheinander zugesetzt und die Reaktionslösung wird bei 0°C 1 Stunde gerührt und dann in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (20:80) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt ist ein farbloses Öl. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. 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).

60 Beispiel 23:

1-(4-Phenylsulfanylphenyl)butan-1-on-oxim-O-acetat

65 In Formel III: R₁ = C₈H₁₇; R₂ = COCH₃; R₄, R₆ = H; R₅ = -S-C₆H₅ Die Verbindung wird gemäss dem in Beispiel 22 beschriebenen Verfahren unter Verwendung von 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)butan-1-on als Ausgangsmaterial hergestellt. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 1,04 (t, 3H), 1,71 (m, 2H), 2,93 (t, 2H), 7,32-7,52 (m, 9H), 7,62 (t, 1H), 7,70 (d, 2H), 8,10 (d, 2H).

Beispiel 24:

Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäure-ethylester-O-acetat

In Formel III: $R_1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $R_2 = \text{COCH}_3$; $R_4, R_6 = \text{H}$; $R_5 = \text{SCH}_3$

5 24.a. (4-Methylsulfanylphenyl)-oxo-essigsäureethylester

37,5 g (0,3 Mol) Thioanisol und 41,4 g (0,3 Mol) Chlor-oxo-essigsäureethylester, gelöst in 200 ml Dichlormethan, werden tropfenweise zu einer Suspension von 60 g (0,45 Mol) von Aluminiumtrichlorid in 350 ml Dichlormethan bei 0°C gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von 100 ml konz. HCl und Eis/Wasser gegossen. Nach Extraktion mit Dichlormethan wird die organische Phase mit Wasser und Natriumbicarbonat gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Salz wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert zu 52,3 g (78%) (4-Methylsulfanylphenyl)-oxo-essigsäureethylester als gelbes Öl. Dieses Öl wird für den nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 7,87 (d, 2H), 7,24 (d, 2H), 4,39 (q, 2H), 2,48 (s, 2H), 1,37 (t, 3H).

15 24.b. Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester

22,4 g (0,1 Mol) (4-Methylsulfanylphenyl)-oxo-essigsäureethylester und 7,6 g (0,1 Mol) Hydroxylammoniumhydrochlorid werden in 180 ml Pyridin gelöst und das Gemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Lösung wird mit Wasser und Essigsäureethylester verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase einige Male mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel wird abgedampft. 24 g (100%) roher Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester (66:34-Gemisch der E- und Z-Isomeren) werden so erhalten und im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 7,46 (d, 2H), 7,19 (d, 2H), 4,44 (E) und 4,32 (Z) (zwei d, 2H), 2,47 (Z) und 2,46 (E)(s, 3H), 1,37 (E) und 1,28 (Z) (t, 3H).

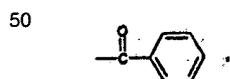
25 24.c. Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester-O-acetat

14,35 g (0,06 Mol) roher Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester und 9,1 g (0,09 Mol) Triethylamin werden in 100 ml THF gelöst. 5,2 g (0,066 Mol) Acetylchlorid, gelöst in 10 ml THF, werden bei 0°C zugegeben. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmen lassen und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Essigsäureethylester und Wasser verdünnt, die Wasserphase wird einige Male mit weiterem Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Fraktionen mit Salzlösung und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt als ein Öl erhalten, das durch Filtration über Kieselgel gereinigt wird. 11,2 g (66%) Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester-O-acetat werden als gelbliches Öl erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein 70:30-Gemisch der (E)- und (Z)-Isomeren. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 7,59 und 7,43 (d, 2H), 4,44 und 4,35 (q, 2H), 2,48 und 2,47 (s, 3H), 2,15 und 2,13 (s, 3H), 1,33 und 1,32 (t, 3H).

40 Elementaranalyse:	%C	%H	%N	%S
berechn.	55,50	5,37	4,98	11,40
gefunden	55,54	5,46	4,95	11,41

45 Beispiel 25:

Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester-O-benzoat

In Formel III $R_1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $R_2 =$  $R_4, R_6 = \text{H}$, $R_5 = \text{SCH}_3$

55 Wie in Beispiel 24.c. beschrieben, werden 12,3 g (0,05 Mol) Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester-O-acetat mit 7,95 g (0,056 Mol) Benzoylchlorid umgesetzt. 17,5 g des Rohprodukts werden als bräunliches Öl, das durch Flashchromatografie an Kieselgel (Elutionsmittel: Petrolether/Essigsäureethylester 5:1, dann 3:1) weiter gereinigt wurde, erhalten. Eine erste Fraktion (gelbliches Öl, 5,4 g, 31%) wird durch $^1\text{H-NMR}$ als das reine (E)-Isomer von Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester-O-benzoat identifiziert.

60 Eine zweite Fraktion (gelbliches Öl, 7,6 g, 44%) wird als ein 45:55-Gemisch der (E)- und (Z)-Isomeren von Hydroxyimino-(4-methylsulfanylphenyl)essigsäureethylester-O-benzoat identifiziert. Fraktion 1 ((E)-Isomer): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 8,01 (d, 2H), 7,68 (d, 2H), 7,57 (t, 1H), 7,48 (t, 2H), 7,25 (d, 2H), 4,49 (q, 2H), 2,49 (s, 3H), 1,38 (t, 3H).

65

Elementaranalyse:		%C	%H	%N	%S
5	berechn.	62,96	4,99	4,08	9,34
	gefunden	62,98	4,99	3,97	9,20

Fraktion 2 ((E)- und (Z)-Isomer): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 8,01 und 7,89 (d, 2H), 7,68–7,20 (7H), 4,49 und 4,39 (q, 2H), 2,52 und 2,49 (s, 3H), 1,40 und 1,38 (t, 3H).

Elementaranalyse:		%C	%H	%N	%S
10	berechn.	62,96	4,99	4,08	9,34
	gefunden	62,79	4,90	4,34	9,25

Beispiel 26:

Hydroxyimino-(3,4-dimethoxyphenyl)essigsäureethylester-O-acetat

In Formel III: $\text{R}_1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$, $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_5 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_6 = \text{H}$

20 26.a. (3,4-Dimethoxyphenyl)-oxo-essigsäureethylester

Diese Verbindung wird analog zu dem in Beispiel 24.a. beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Veratrol an Stelle von Thioanisol als Ausgangsmaterial hergestellt. Ausbeute: 74% eines orangen Öls. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) verifiziert, δ [ppm]: 7,58 (dxd, 1H), 7,53 (d, 1H), 6,87 (d, 1H), 4,38 (q, 2H), 3,92 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 1,37 (q, 3H).

25 26.b. (3,4-Dimethoxyphenyl)hydroxyiminoessigsäureethylester

Diese Verbindung wird aus (3,4-Dimethoxyphenyl)-oxo-essigsäureethylester, wie in Beispiel 24.b. beschrieben und in einer Ausbeute von 83% eines 80:20-Gemisches der (E)- und (Z)-Isomeren hergestellt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 8,43 (breites s, 1H), 7,18 und 7,17 (d, 1H), 6,99 (dxd, 1H), 6,83 (d, 1H), 4,44 und 4,33 (q, 2H), 3,90, 3,89, 3,87, 3,86 (s, 6H), 1,38, 1,36 (t, 3H).

30 26.c. 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-acetyloximinoessigsäure-ethylester

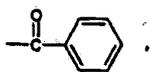
Wie in Beispiel 24.c. beschrieben, wird (3,4-Dimethoxyphenyl)hydroxyiminoessigsäureethylester mit Acetylchlorid umgesetzt. Das Produkt wird in 79%iger Ausbeute als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt ein 85:15-Gemisch der (E)- und (Z)-Isomeren: δ [ppm]: 7,38 und 7,32 (d, 1H), 7,15–7,10 (1H), 6,88 und 6,83 (d, 1H), 4,44 und 4,35 (q, 2H), 3,87, 3,86, 3,84, 3,83 (s, 6H), 2,27 und 2,16 (s, 3H), 1,37 und 1,32 (d, 3H).

Elementaranalyse:		%C	%H	%N
40	berechn.	56,95	5,80	4,74
	gefunden	56,71	5,76	4,88

Beispiel 27:

45 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-benzoyloximinobenzoessäureethylester

In Formel III: $\text{R}_1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 =$



50 $\text{R}_4 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_5 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_6 = \text{H}$

Diese Verbindung wird aus (3,4-Dimethoxyphenyl)hydroxyiminoessigsäureethylester durch Reaktion mit Benzoylchlorid, wie in Beispiel 25 beschrieben, hergestellt. Das feste Produkt wird aus Toluol umkristallisiert zu dem reinen (E)-Isomer als weisser Feststoff, Fp. 98–99°C (Ausbeute: 49%). Eindampfen der Mutterlauge ergibt 43% einer gelben Flüssigkeit, die gemäss dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein rohes 55:45-Gemisch des (E)- und des (Z)-Isomers darstellt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), (E)-Isomer, δ [ppm]: 8,02 (d, 1H), 7,57, 7,49 (d), 7,48 (t, 3H), 7,13 (d, 1H), 6,87 (d, 2H), 4,49 (q, 2H), 3,94 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 1,39 (t, 3H).

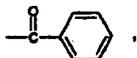
Elementaranalyse:		%C	%H	%N
60	berechn.	63,86	5,36	3,92
	gefunden	63,95	5,37	3,75

65

Beispiel 28:

1-(4-Methylsulfonylphenyl)butan-1-on-oxim-O-benzoat
 In Formel III: $R_1' = C_3H_7$, $R_2 =$

5



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

10

Diese Verbindung wird wie in Beispiel 22.b. beschrieben unter Verwendung von Benzoylchlorid an Stelle von Acetylchlorid hergestellt. Das Produkt wird als ein Öl erhalten, das sich nach Stehen bei Raumtemperatur verfestigt (Fp. 48–53°C). Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, δ [ppm]: 1,04 (t, 3H), 1,71 (dt, 2H), 2,52 (s, 3H), 2,94 (t, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,51 (t, 2H), 7,62 (t, 1H), 7,74 (d, 2H), 8,11 (d, 2H).

15

Beispiel 29:

1-(4-Phenylsulfonylphenyl)octan-1-on-oxim-O-acetat

In Formel III: $R_1' = C_7H_{15}$, $R_2 = COCH_3$, $R_4', R_6' = H$, $R_5' = SC_6H_5$

20

Diese Verbindung wird wie in Beispiel 22.b. beschrieben aus dem entsprechenden Keton hergestellt. Das Produkt wird als ein Öl erhalten. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, 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

Beispiel 30:

1-(4-Phenylsulfonylphenyl)octan-1-on-oxim-O-benzoat

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

30

Diese Verbindung wird wie in Beispiel 29 beschrieben unter Verwendung von Benzoylchlorid an Stelle von Acetylchlorid hergestellt. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, 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

Beispiel 31:

2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanon-oxim-O-acetat

In Formel III: $R_1' = CF_3$, $R_2 = COCH_3$, $R_4' = R_6' = H$, $R_5' = SCH_3$

40

31.1. 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanon

Zu 50,0 g (403 mMol) Thioanisol und 49,2 g (403 mMol) 4-Dimethylaminopyridin in 500 ml CH_2Cl_2 werden vorsichtig bei 0°C 84,6 g (403 mMol) Trifluoressigsäureanhydrid und anschliessend 123 g (926 mMol) $AlCl_3$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und dann auf Eis gegossen. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 wird die organische Schicht mit Wasser, wässriger Ammoniumchloridlösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem $MgSO_4$. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels werden 50,0 g gelber Feststoff erhalten (56%). Dieser Feststoff wird für die nächste Reaktion ohne weitere Reinigung verwendet. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ppm) bestätigt: d 2,55 (s, 3H), 7,32 (d, 2H), 7,97 (d, 2H).

45

31.2. 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanonoxim

49,3 g (224 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanon werden in 250 ml heissem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wird tropfenweise eine Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (16,3 g, 235 mMol) und Natriumacetat (31,2 g, 381 mMol) in 125 ml Wasser gegeben und die Reaktionslösung wird 6,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Rotationsverdampfen aufkonzentriert und in Eis/Wasser gegossen. Der erhaltene, gelbe Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck liefert Umkristallisation aus Hexan/Essigsäureethylester 28,4 g weissen Feststoff (54%). Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt, δ [ppm]: d 2,51 (s, 3H), 7,31 (d, 2H), 7,49 (d, 2H), 8,80 (breites s, 1H).

55

31.3. 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanonoxim-O-acetat

Zu einer Lösung von 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanonoxim (2,00 g, 8,50 mMol) und Acetylchlorid (0,734 g, 9,35 mMol) in 30 ml THF wird tropfenweise Triethylamin (1,29 g, 12,8 mMol) bei 0°C gegeben. Nach Rühren für 3 Stunden bei 0°C wird das Reaktionsgemisch in Eis/Wasser gegossen. Die Produkte werden mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Schicht wird mit wässriger $NaHCO_3$ -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem $MgSO_4$. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. 1,20 g farbloses Öl werden erhalten (51%). Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt, δ [ppm]: d 2,11 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 7,24 (d, 2H), 7,32 (d, 2H).

65

Beispiel 32:

2,2,2-Trifluor-1-(4-phenylsulfanylphenyl)ethanonoxim-O-acetat

In Formel III: $R_1 = CF_3$, $R_2 = COCH_3$, $R_4 = R_6 = H$, $R_5 = SC_6H_5$

5 32.1. 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenylsulfanylphenyl)ethanon

Zu 37,3 g (200 mMol) Diphenylsulfid und 36,7 g (300 mMol) 4-Dimethylaminopyridin in 500 ml CH_2Cl_2 werden vorsichtig bei 0°C 63,0 g (300 mMol) Trifluoressigsäureanhydrid und anschliessend 92,0 g (690 mMol) $AlCl_3$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und dann auf Eis gegossen. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 wird die organische Schicht mit Wasser, wässriger Ammoniumchloridlösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem $MgSO_4$. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels werden 54,1 g braunes Öl erhalten. 10 g dieses Rohprodukts werden zur Säulenchromatografie auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 -Hexan (1:4) als Elutionsmittel angewendet. 7,40 g gelbes Öl werden erhalten (13%). 1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): d 7,19 (d, 2H), 7,45–7,49 (m, 3H), 7,54–7,58 (m, 2H), 7,90 (d, 2H).

15 32.2. 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenylsulfanylphenyl)ethanonoxim

6,21 g (22,0 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenylsulfanylphenyl)ethanon werden in 25 ml heissem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wird tropfenweise eine Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (1,61 g, 23,1 mMol) und Natriumacetat (3,07 g, 37,4 mMol) in 12,5 ml Wasser gegeben und die Reaktionslösung wird 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch Rotationsverdampfen aufkonzentriert und in Eis/Wasser gegossen. Der erhaltene, weisse Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck liefert Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 4,1 g weissen Feststoff (63%). Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt, δ [ppm]: d 7,26 (d, 2H), 7,36–7,44 (m, 5H), 7,48–7,51 (m, 2H), 8,78 (s, 1H).

25 32.3. 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenylsulfanylphenyl)ethanonoxim-O-acetat

Zu einer Lösung von 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenylsulfanylphenyl)ethanonoxim (1,50 g, 5,05 mMol) und Acetylchlorid (0,436 g, 5,56 mMol) in THF (25 ml) wird tropfenweise bei 0°C Triethylamin (0,766 g, 7,57 mMol) gegeben. Nach Rühren bei 0°C für 3 Stunden wird das Reaktionsgemisch in Eis/Wasser gegossen. Die Produkte werden mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Schicht mit wässriger $NaHCO_3$ -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem $MgSO_4$. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Hexan (1:1) als Elutionsmittel gereinigt. 0,91 g weisser Feststoff (53%) werden als Isomerengemisch von syn und anti erhalten. Das Verhältnis des Hauptisomers zu dem Nebenisomer ist 87:13, bezogen auf 1H -NMR. 1H -NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: d 2,18 und 2,28 (s, 3H), 7,24 (d, 2H), 7,34–7,53 (m, 7H). Die als das Hauptisomer bewerteten Signale sind wie nachstehend, d 2,18 (s, 3H), 7,34 (d, 2H), 7,53 (dd, 2H). Der Schmelzpunkt des Feststoffs ist 76–80°C.

Beispiel 33:

1-(4-Phenylsulfanylphenyl)decan-1-on-oxim-O-pentafluorbenzoat

40 In Formel III: $R_1 = C_9H_{19}$, $R_2 = COC_6F_5$, $R_4 = R_6 = H$, $R_5 = SC_6H_5$

Zu einer Lösung von 1-(4-Phenylsulfanylphenyl)decan-1-on-oxim (2,00 g, 5,63 mMol) und Pentafluorbenzoylchlorid (1,43 g, 6,19 mMol) in THF (25 ml) wird tropfenweise bei 0°C Triethylamin (0,85 g, 8,45 mMol) gegeben. Nach Rühren bei 0°C für 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch in Eis/Wasser gegossen. Die Produkte werden aus Essigsäureethylester extrahiert und die organische Schicht mit wässriger $NaHCO_3$ -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem $MgSO_4$. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:4) als Elutionsmittel gereinigt. 2,08 g weisser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 56–59°C werden erhalten (67%). 1H -NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: d 0,86 (t, 3H), 1,2–1,4 (m, 12H), 1,56 (breites s, 2H), 2,84 (t, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,35–7,38 (m, 3H), 7,45 (dd, 2H), 7,64 (d, 2H).

Beispiel 34:

3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanylphenyl)propan-1-on-oxim-O-acetat

55 In Formel III: $R_1 = CF_3CH_2$, $R_2 = COCH_3$, $R_4 = R_6 = H$, $R_5 = SCH_3$

34.1 N,N-Dimethyl-N'-(4-methylsulfanylbenzyliden)hydrazin 7,44 g (48,9 mMol) 4-Methylthiobenzaldehyd und 4,0 ml (52,7 mMol) 1,1-Dimethylhydrazin werden in Toluol (50 ml) gelöst und 2,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Salzlösung wird nach Abkühlen zu dem Reaktionsgemisch gegeben und das Produkt mit Toluol extrahiert. Die Toluolschicht wird kondensiert und der Rückstand wird zur Säulenchromatografie an Kieselgel mit Aceton/Hexan (1:20) als Elutionsmittel aufgetragen. 9,07 g hellgelbes Öl werden erhalten (96%). 1H -NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: d 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-methylsulfanylphenyl)propan-1-on

65 64 ml (453 mMol) Trifluoressigsäureanhydrid werden tropfenweise zu 8,68 g (44,7 mMol) N,N-Dimethyl-N'-(4-methylsulfanylbenzyliden)-hydrazin in Pyridin bei 0°C innerhalb 20 Minuten gegeben. Dann

wird die Reaktionslösung schrittweise auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Überschüssiges Trifluoressigsäureanhydrid und Pyridin werden durch Abdampfen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml Acetonitril und 200 ml wässriger 6N HCl-Lösung gelöst. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit NaHCO_3 neutralisiert. Die Entfernung von Acetonitril liefert einen weissen Feststoff, der filtriert und mit Wasser gewaschen wird. Das Produkt wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Hexan (1:1) als Elutionsmittel gereinigt. 3,18 g weisser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 118–120°C werden erhalten (30%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: d 2,54 (s, 3H), 3,75 (q, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,84 (d, 2H).

34.3 3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanylphenyl)propan-1-on-oxim Hydroxylammoniumchlorid (1,07 g, 15,4 mMol) und Natriumacetat (1,85 g, 22,5 mMol) werden in 10 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 2,35 g (10,0 mMol) 3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanylphenyl)propan-1-on in 30 ml Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Rotationsverdampfen aufkonzentriert und in Wasser gegossen. Das Produkt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Schicht mit Wasser gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Hexan (2:1) als Elutionsmittel gereinigt. 1,48 g weisser Feststoff, der bei 106–107°C schmilzt, werden erhalten (59%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: d 2,51 (s, 3H), 3,73 (q, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,57 (d, 2H), 8,23 (s, 1H).

34.4 3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanylphenyl)propan-1-on-oxim-O-acetat
Zu einer Lösung von 3,3,3-Trifluor-1-(4-methylsulfanylphenyl)propan-1-on-oxim (1,12 g, 4,50 mMol) und Acetylchlorid (0,35 ml, 4,92 mMol) in THF (10 ml) wird tropfenweise bei 0°C Pyridin (0,40 ml, 4,95 mMol) gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die Produkte werden mit THF extrahiert und die organische Schicht mit wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Hexan (2:1) als Elutionsmittel gereinigt. 0,997 g hellgelber Feststoff, der bei 70–71°C schmilzt, werden erhalten (76%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: d 2,28 (s, 3H), 2,51 (s, 3H), 3,75 (q, 2H), 7,26 (d, 2H), 7,69 (d, 2H).

30 Beispiel 35:

1-(4-Methylsulfanylphenyl)-2-phenylethanonoxim-O-acetat

In Formel III: $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{COCH}_3$, $\text{R}_4 = \text{R}_6 = \text{H}$, $\text{R}_5 = \text{SCH}_3$

35.1 1-(4-Methylsulfanylphenyl)-2-phenylethanon

35 Thioanisol (6,22 g, 50 mMol), verdünnt mit CH_2Cl_2 (5 ml), wird zu einer Suspension von AlCl_3 (6,8 g, 51 mMol) in 45 ml CH_2Cl_2 gegeben. Phenylacetylchlorid (7,73 g, 50,0 mMol) in CH_2Cl_2 (15 ml) wird tropfenweise innerhalb 5 Minuten bei 0°C zugegeben. Dann wird die Reaktionslösung schrittweise auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Eis gegossen. Der erhaltene, weisse Niederschlag wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Schicht mit Wasser und wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 gereinigt. 10,4 g weisser Feststoff werden erhalten (86%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: d 2,50 (s, 3H), 4,23 (s, 2H), 7,22–7,27 (m, 5H), 7,32 (t, 2H), 7,91 (d, 2H).

35.2 1-(4-Methylsulfanylphenyl)-2-phenylethanonoxim

45 Hydroxylammoniumchlorid (4,19 g, 60,2 mMol) und Natriumacetat (7,42 g, 90,4 mMol) werden in 20 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 9,72 g (40,1 mMol) 1-(4-Methylsulfanylphenyl)-2-phenylethanon in 60 ml Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird durch Rotationsverdampfen aufkonzentriert und in Wasser gegossen. Der erhaltene, weisse Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck liefert Umkristallisation aus Hexan CH_2Cl_2 7,32 g weissen Feststoff (71%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: d 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 1-(4-Methylsulfanylphenyl)-2-phenylethanonoxim-O-acetat

55 Zu einer Lösung von 1-(4-Methylsulfanylphenyl)-2-phenylethanonoxim (2,64 g, 10,3 mMol) und Acetylchlorid (0,8 ml, 11,3 mMol) in THF (20 ml) wird tropfenweise bei 0°C Pyridin (1,0 ml, 12,4 mMol) gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Die Produkte werden mit THF extrahiert und die organische Schicht mit wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wird das gewünschte Produkt durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Elutionsmittel gereinigt. 2,79 g weisser Feststoff, der bei 57–59°C schmilzt, werden erhalten (91%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: d 2,20 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 4,20 (s, 2H), 7,16–7,23 (m, 5H), 7,26 (dd, 2H), 7,67 (d, 2H).

65

Beispiel 36:

1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,2,8,9-tetraon-2,8-dioximdi(O-acetat)

In Formel II: $M = -(CH_2)_5-$; $R_2 = -COCH_3$; $R_3, R_4, R_6, R_7 = H$, $R_5 = SCH_3$

5 36.1 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-dion

Thioanisol (23,5 ml, 0,20 Mol) wird zu einer Suspension von $AlCl_3$ (27,3 g, 0,205 Mol) in 200 ml CH_2Cl_2 gegeben. Azelaoylchlorid (19,7 ml, 0,10 Mol) wird langsam tropfenweise, während das Reaktionsgemisch in einem Eisbad abgekühlt wird, zugegeben und die Reaktionslösung wird 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung in Eiswasser gegossen. Der hergestellte, weisse Niederschlag wird abfiltriert und das Rohprodukt wird aus dem Filtrat mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus $i-Pr_2O-CHCl_3$ gereinigt. Das Produkt wird als ein weisser Feststoff erhalten. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: δ 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).

15 36.2 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,2,8,9-tetraon-2,8-dioxim

5,0 g (12,5 mMol) 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-dion werden in 120 ml t-Butylmethylether und 200 ml CH_2Cl_2 gelöst. HCl-Gas wird durch das Gemisch geleitet und anschliessend wird Methylnitritgas 0,5 Stunden durchgeleitet. Nachdem das Durchleiten beendet ist, wird die Reaktionslösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Wasser und Salzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Das Produkt wird als ein hellgelber Feststoff erhalten. ^1H-NMR ($DMSO-d_6$), δ [ppm]: 1,25 (m, 2H), 1,41 (m, 4H), 2,45 (s, 6H), 2,50 (t, 4H), 7,24 (d, 4H), 7,69 (d, 4H).

20 36.3 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,2,8,9-tetraon-2,8-dioximdi(O-acetat)

Acetylchlorid (0,33 ml, 4,58 mMol) und Triethylamin (0,91 ml, 6,54 mMol) werden zu einer Lösung von 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,2,8,9-tetraon-2,8-dioxim (1,0 g, 2,18 mMol) in 35 ml THF gegeben. Nach Rühren bei $0^\circ C$ für 3 Stunden wird der hergestellte Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird aufkonzentriert und durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:4 bis 2:3) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als viskoses Öl erhalten. ^1H-NMR ($CDCl_3$), 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).

Beispiel 37:

1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-diondioximdi(O-acetat)

35 In Formel IV: $M = -(CH_2)_7-$; $R_2 = -COCH_3$; $R_4, R_6 = H$, $R_5 = -SCH_3$

37.1 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-diondioxim

8,0 g (20 mMol) 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-dion werden in 400 ml heissem Ethanol und 70 ml heissem THF gelöst. Dann wird eine Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (2,9 g, 42 mMol) und Natriumacetat (5,6 g, 68 mMol) in 70 ml Wasser zugegeben und die Reaktionslösung 3 Stunden bei $100^\circ C$ gerührt. Nach Abkühlen und Aufkonzentrieren wird Wasser zugegeben. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Das Produkt wird als weisser Feststoff erhalten. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: 1,30–1,40 (m, 6H), 1,48–1,58 (m, 4H), 2,50 (s, 6H), 2,75 (t, 4H), 7,23 (d, 4H), 7,52 (d, 4H).

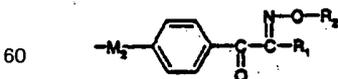
45 37.2 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-diondioximdi(O-acetat)

Acetylchlorid (0,69 ml, 9,74 mMol) und Triethylamin (1,9 ml, 13,9 mMol) werden zu einer Lösung von 1,9-Bis(4-methylsulfanylphenyl)nonan-1,9-diondioxim (2,0 g, 4,64 mMol) in 20 ml THF gegeben. Nach Rühren bei $0^\circ C$ für 30 Minuten wird der hergestellte Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird aufkonzentriert und durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:4 bis 2:3) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als viskoses Öl erhalten. ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: 1,27–1,40 (m, 6H), 1,48–1,58 (m, 4H), 2,25 (s, 6H), 2,50 (s, 6H), 2,80 (t, 4H), 7,24 (d, 4H), 7,63 (d, 4H).

Beispiel 38

55 1-[4-[4-(2-Acetoxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1,2-dion-2-oxim-O-acetat

In Formel I: $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = -COCH_3$; $R_3, R_4, R_6, R_7 = H$, $R_5 = SR_9$; $R_9 =$



$M_2 =$ direkte Bindung

65 38.1 1-[4-(4-Butyrylphenylsulfanyl)phenyl]butan-1-on

Diphenylsulfid (33,3 ml, 0,20 Mol) wird zu einer Suspension von $AlCl_3$ (54,7 g, 0,41 Mol) in 350 ml

CH₂Cl₂ gegeben. n-Butyrylchlorid (41,4 ml, 0,40 Mol) wird langsam tropfenweise in ein Eisbad gegeben und die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 15 Stunden gerührt. Dann wird die Reaktionslösung in Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, mit 1N NaOH und Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert. Das Produkt wird als weisser Feststoff erhalten.

5 ¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1,00 (t, 6H), 1,77 (tq, 4H), 2,92 (s, 4H), 7,40 (d, 4H), 7,90 (d, 4H).

38.2 1-[4-[4-(2-Hydroxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1,2-dion-2-oxim

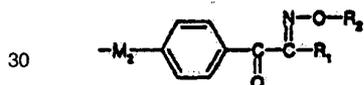
20 g (61 mMol) 1-[4-(4-Butyrylphenylsulfanyl)phenyl]butan-1-on werden in 300 ml t-Butylmethylether und 50 ml CH₂Cl₂ gelöst. HCl-Gas wird durch das Gemisch geleitet und anschliessend wird Methylnitritgas 0,5 Stunden durchgeleitet. Nachdem das Durchleiten beendet ist, wird die Reaktionslösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Wasser und Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:8 bis 1:3) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als gelber Feststoff erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1,15 (t, 6H), 2,73 (q, 4H), 7,35 (d, 4H), 7,84 (d, 4H), 8,40 (bs, 2H).

15 38.3 1-[4-[4-(2-Acetoxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1,2-dion-2-oxim-O-acetat

Acetylchlorid (2,0 ml, 28,6 mMol) und Triethylamin (5,7 ml, 40,8 mMol) werden zu einer Lösung von 1-[4-[4-(2-Hydroxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1,2-dion-2-oxim (5,0 g, 13,6 mMol) in 20 ml THF gegeben. Nach Rühren bei 0°C für 30 Minuten wird der hergestellte Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird aufkonzentriert und durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:8 bis 1:3) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als hellgelbes Öl erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1,18 (t, 6H), 2,27 (s, 6H), 2,80 (q, 4H), 7,44 (d, 4H), 8,04 (d, 4H).

Beispiel 39:

25 1-[4-[4-(2-Benzoyliminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1,2-dion-2-oxim-O-benzoat
In Formel I: R₁ = C₂H₅; R₂ = -CO-Phenyl; R₃, R₄, R₆, R₇ = H, R₅ = SR₉; R₉ =

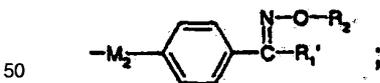


M₂ = direkte Bindung

35 Benzoylchlorid (4,72 ml, 40,7 mMol) und Triethylamin (8,5 ml, 61 mMol) werden zu einer Lösung von 1-[4-[4-(2-Hydroxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1,2-dion-2-oxim (7,45 g, 20,3 mMol) in 40 ml THF gegeben. Nach Rühren bei 0°C für 50 Minuten wird die Reaktionslösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan-CH₂Cl₂ (1:9:0 bis 1:3:1) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff, der bei 110–113°C schmilzt, erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 1,28 (t, 6H), 2,93 (q, 4H), 7,45–7,56 (m, 8H), 7,65 (t, 2H), 8,08–8,18 (m, 8H).

Beispiel 40:

45 1-[4-[4-(1-Acetoxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1-on-oxim-O-acetat
In Formel III: R₁' = C₃H₇; R₂ = -COCH₃; R₄', R₆' = H, R₅ = SR₉; R₉



M₂ = direkte Bindung

55 40.1 1-[4-[4-(1-Hydroxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1-on-oxim
20 g (61,3 mMol) 1-[4-(4-Butyrylphenylsulfanyl)phenyl]butan-1-on werden in 140 ml heissem Ethanol gelöst. Dann wird eine Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (8,55 g, 123 mMol) und Natriumacetat (17,1 g, 208 mMol) in 70 ml Wasser zugegeben und die Reaktionslösung bei 100°C 2 h gerührt. Nach Abkühlen und Aufkonzentrieren wird Wasser zugegeben. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Salzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Das Produkt (ein Isomerengemisch) wird als weisser Feststoff erhalten. <Hauptisomer> ¹H NMR (CDCl₃), δ [ppm]: 0,98 (t, 6H), 1,61 (tq, 4H), 2,76 (t, 4H), 7,34 (d, 4H), 7,55 (d, 4H).

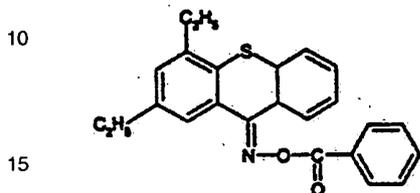
60 40.2 1-[4-[4-(1-Acetoxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1-on-oxim-O-acetat

Acetylchlorid (2,1 ml, 29,4 mMol) und Triethylamin (5,9 ml, 42 mMol) werden zu einer Lösung von 1-[4-[4-(1-Hydroxyiminobutyl)phenylsulfanyl]phenyl]butan-1-on-oxim (5,0 g, 14,0 mMol) in 40 ml THF gegeben. Nach Rühren bei 0°C für 30 Minuten wird der hergestellte Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt

wird aufkonzentriert und durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:4 bis 2:5) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 0,99 (t, 6H), 1,60 (tq, 4H), 2,26 (s, 6H), 2,81 (t, 4H), 7,35 (d, 4H), 7,66 (d, 4H).

5 Beispiel 41

2,4-Diethylthioxanthen-9-on-oxim-O-benzoat



(R_1 ist SR_9 , das über den Rest R_9 mit einem Kohlenstoffatom des Phenylrings, das die Gruppen R_4 und R_6 trägt, einen Ring bildet.)

20 41.1 2,4-Diethylthioxanthen-9-on-oxim

7,0 g (26 mMol) Diethylthioxanthen-9-on werden in 15 ml heissem Ethanol und 15 ml Pyridin gelöst. Dann wird Hydroxylammoniumchlorid (3,6 g, 52 mMol) zugegeben und die Reaktionslösung 21 Stunden bei 115°C gerührt. Nach Abkühlen wird Wasser zugegeben. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:30 bis 1:10) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt (ein Isomerengemisch) wird als hellgelber Feststoff erhalten. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1,23–1,32 (m, 6H), 2,65–2,72 (m, 2H), 2,77–2,86 (m, 2H), 7,12 (s, 1H), 7,30–7,36 (m, 2H), 7,45 (dd, 1/2H), 7,53–7,55 (m, 1H), 7,80 (dd, 1/2H), 8,03 (d, 1/2H), 8,09–8,48 (bs, 1H), 8,34 (dd, 1/2H), worin 1/2H 1H von jedem Isomer bedeutet.

30 41.2 2,4-Diethylthioxanthen-9-on-oxim-O-benzoat

Benzoylchlorid (1,1 ml, 9,9 mMol) und Triethylamin (1,9 ml, 13,5 mMol) werden zu einer Lösung von 2,4-Diethylthioxanthen-9-on-oxim (2,56 g, 9,0 mMol) in 10 ml THF gegeben. Nach Rühren bei 0°C für 70 Minuten wird die Reaktionslösung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird mit Essigsäureethylester extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:20 bis 1:8) als Elutionsmittel gereinigt. Das Produkt (ein Isomerengemisch) wird als gelber Feststoff erhalten. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ [ppm]: 1,24–1,36 (m, 6H), 2,71–2,76 (q, 2H), 2,81–2,90 (m, 2H), 7,20 (d, 1/2H), 7,23 (d, 1/2H), 7,38–7,54 (m, 4H + 1/2H), 7,59–7,65 (m, 1H + 1/2H), 7,87 (m, 1/2H), 7,94 (m, 1/2H), 8,08 (t, 2H), 8,16 (dd, 1/2H), 8,22 (dd, 1/2H), worin 1/2H 1H von jedem Isomer bedeutet.

40 Beispiel 42

Eine fotohärtbare Formulierung wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt.

45

200	Gewichtsteile	acryliertes Acrylcopolymer RTM ACA200M, hergestellt von Daicel Industries, Ltd.
15	Gewichtsteile	Dipentaerythrithexaacrylat (DPHA), bereitgestellt von UC Chemicals
2,3	Gewichtsteile	des zu prüfenden Fotostarters

55 Alle Vorgänge werden unter gelbem Licht ausgeführt. Die Formulierungen werden auf eine Aluminiumplatte aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen auf 80°C für 15 Minuten in einem Konvektionsofen entfernt. Die Dicke des trockenen Films ist $25\ \mu\text{m}$. Auf diese Beschichtung wird eine Acetatfolie aufgelegt, über die ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte/Schwärzung (Stouffer-Stufen-Keil) angeordnet wird. Die Probe wird mit einer zweiten UV-durchlässigen Folie bedeckt und durch Vakuum an eine Metallplatte angedrückt. Die Belichtung wird in einer ersten Testreihe für 40 Sekunden, in einer zweiten Testreihe für 80 Sekunden und in einer dritten Testreihe für 160 Sekunden unter Verwendung einer Metallhalogenidlampe (ORC, Modell SMX 3000) mit 3 kW bei einem Abstand von 60 cm ausgeführt. Nach der Belichtung werden die Deckfolien und die Maske entfernt und der belichtete Film wird mit einer 1%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung für 180 Sekunden bei 30°C unter Verwendung eines Entwicklers vom Sprühtyp (Walter Lemmen, Modell T21) entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Angabe der höchsten Stufenzahl, die nach der Entwicklung verbleibt (das heißt polymerisiert wurde), charakterisiert.

65 Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das geprüfte System.

Eine weitere Testreihe wird bereitgestellt durch Zugeben von 0,23 Gewichtsteilen eines Gemisches von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon (^{RTM}QUANTACURE ITX, International Biosynthetics) zu der vorstehend beschriebenen Formulierung.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 2

Fotostarter von Beispiel	Sensibilisator	Anzahl der reproduzierten Schritte nach Belichtungszeit von		
		40 s	80 s	160 s
1	–	15	17	19
2	–	11	13	15
15 3	–	10	12	14
5	–	14	16	19
7	–	12	14	17
20 7	Quantacure ITX	13	15	17
8	–	12	14	17
10	–	15	17	20
25 11	–	12	14	16
12	–	12	14	15
13	–	12	14	15
14	–	15	17	19
30 15	–	12	14	16
18	–	10	12	14
19	–	10	12	14
35 20	–	11	13	15
29	Quantacure ITX	10	12	14
21	–	12	14	16

40 Beispiel 43

Eine fotohärtbare Formulierung, die als ein Modell für einen Trockenfilm-Ätzresist dient, wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

45	45,1	Gewichtsteile	^{RTM} SCRIPSET 540 (Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, bereitgestellt von Monsanto)
	48,3	Gewichtsteile	Triacrylsäuretrimethylolpropanester
	6,6	Gewichtsteile	Diacrylsäurepentaethylenglycolester
50	105,2	Gewichtsteile	Aceton

Zu dem Gemisch 0,25% (bezogen auf den Feststoffgehalt) von ^{RTM}QUANTACURE ITX werden 0,14% (bezogen auf den Feststoffgehalt) Bis(diethylamino)benzophenon und 3% (bezogen auf den Feststoffgehalt) des zu prüfenden Starters gegeben und gerührt. Alle Vorgänge werden unter gelben Lichtbedingungen ausgeführt. Die Probe, zu der Starter gegeben wurde, wird auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Trocknen bei 60°C für 15 Minuten in einem Umluftofen entfernt. Nach Trocknen ist die Filmdicke 35–40 µm. Auf diesen Film wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie aufgetragen, über die ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Schritten von unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer-Keil) gelegt wird. Die Probe wird mit einer zweiten UV-durchlässigen Folie bedeckt und mithilfe von Vakuum an eine Metallplatte gedrückt. Das Belichten wird in einer ersten Testreihe für 10 Sekunden, in einer zweiten Testreihe für 20 Sekunden und in einer dritten Testreihe für 40 Sekunden unter Verwendung einer 5 kW-Metallhalogenidlampe (MO61, Staub AG) bei einem Abstand von 30 cm ausgeführt. Nach dem Belichten werden die Deckfolien und die Maske entfernt und die belichtete Folie mit einer 0,85%igen Natriumcarbonatlösung für 8 Minuten bei 35°C unter Verwendung des Entwicklers

65

vom Sprühtyp (Walter Lemmen, Modell T21) entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Starter-systems wird durch Anzeigen des letzten Keilschrittes, der ohne Anhaften reproduziert wird (das heisst polymerisiert), charakterisiert. Je höher die Anzahl der Schritte, umso empfindlicher ist das untersuchte System.

5

Tabelle 3

10	Fotostarter von Beispiel	Anzahl der reproduzierte Schritte nach Belichtungszeit von		
		10 s	20 s	40 s
	29	12	14	16
	21	13	15	17
15	23	12	14	16

Beispiel 44:

20

Herstellung von Poly(benzylmethacrylat-Co-methacrylsäure)

24 g Methacrylsäurebenzylester, 6 g Methacrylsäure und 0,525 g Azobisisobutyronitril (AIBN) werden in 90 ml Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA) gelöst. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird in ein vorerhitztes Ölbad bei 80°C gestellt. Nach Rühren für 5 Stunden unter Stickstoff bei 80°C wird die erhaltene viskose Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und ohne weitere Reinigung verwendet. Der Feststoffgehalt ist etwa 25%.

25

Eine fotohärtbare Zusammensetzung wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

30

200,0 Gewichtsteile des Copolymers von Methacrylsäurebenzylester und Methacrylsäure (Methacrylsäurebenzylester: Methacrylsäure = 80:20 auf das Gewicht)

25% Gewichtsteile Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA)-Lösung, hergestellt wie vorstehend beschrieben;

35

50,0 Gewichtsteile Hexaacrylsäuredipentaerythritester (DPHA), bereitgestellt von UCB Chemicals);

4,0 Gewichtsteile Fotostarter und

150,0 Gewichtsteile PGMEA.

40

Alle Vorgänge werden unter gelbem Licht ausgeführt. Die Zusammensetzungen werden auf eine Aluminiumplatte unter Verwendung eines elektrischen Applikators mit einem mit Draht umwickelten Stab aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen auf 100°C für 2 Minuten in einem Konvektionsofen entfernt. Die Dicke des trockenen Films ist 2 µm. Auf diese Beschichtung wird eine Acetatfolie aufgelegt, über die ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte/Schwärzung (Stouffer-Keil) angeordnet wird. Die Probe wird mit einer zweiten UV-durchlässigen Folie bedeckt und durch Vakuum an eine Metallplatte angedrückt. Interferenzfilter werden obenauf angebracht, um die Wellenlängen bei 365 nm und 405 nm auszuwählen. Die Belichtung erfolgt unter Verwendung einer Quecksilberhochdrucklampe 250 W (USHIO,USH-250BY) bei einem Abstand von 15 cm. Nach der Belichtung werden die Deckfolien und die Maske entfernt und der belichtete Film wird mit einer 1%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung für 200 Sekunden bei 30°C unter Verwendung eines Entwicklers vom Sprühtyp (Walter Lemmen, Modell T21) entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Starter-systems wird durch Angabe der höchsten Stufenzahl, die nach der Entwicklung verbleibt (das heisst polymerisiert wurde), charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das geprüfte System. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 zusammengefasst.

45

50

55

60

65

Tabelle 4

	Fotostarter von Beispiel	Sensibilisator	Empfindlichkeit [mJ/cm ²]	
			bei 365 nm	bei 405 nm
5	2	–	4	161
	2	S-1	4	29
10	4	–	129	>1000
	4	S-1	129	323
	6	–	6	161
15	6	S-1	6	20
	9	–	46	>1000
	9	S-1	8	29
20	13	–	4	57
	13	S-1	11	29
	25	–	523	>1000
	25	S-1	182	645
25	27	–	>1000	>1000
	27	S-1	65	114
	28	–	>1000	>1000
30	28	S-1	8	14
	30	–	182	>1000
	30	S-1	6	14
35	21	–	4	114
	21	S-1	4	14

S-1 ist 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon (in 2,4 Gewichtsteilen zugegeben).

40 Beispiel 45

Eine fotohärtbare Zusammensetzung wird durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

45	200,0 Gewichtsteile	des Copolymers von Methacrylsäurebenzylester und Methacrylsäure (Methacrylsäurebenzylester: Methacrylsäure = 80:20 auf das Gewicht)
	25% Gewichtsteile	Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA)-Lösung, hergestellt wie in Beispiel 43 beschrieben;
50	50,0 Gewichtsteile	Hexaacrylsäuredipentaerythritester (DPHA), bereitgestellt von UCB Chemicals);
	4,0 Gewichtsteile	Fotostarter und
55	150,0 Gewichtsteile	PGMEA.

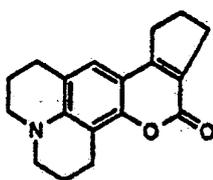
Alle Vorgänge werden unter gelbem Licht ausgeführt. Die Zusammensetzungen werden auf eine Aluminiumplatte unter Verwendung eines elektrischen Applicators mit einem mit Draht umwickelten Stab aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen auf 100°C für 2 Minuten in einem Konvektionsofen entfernt. Die Dicke des trockenen Films ist 2 µm. Ein standardisierter Test-Negativfilm mit 21 Schritten von unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer-Schritt-Keil) wird mit einem Luftspalt von rund 100 µm zwischen den Film und den Resist angeordnet. Ein Interferenzfilter wird obenauf angeordnet, um die Wellenlänge 365 nm auszuwählen. Die Belichtung wird unter Verwendung einer Quecksilberhochdrucklampe (USHIO, USH-250BY) bei 250 W und einem Abstand von 15 cm ausgeführt. Nach der Belichtung wird der Film mit einer wässrigen 1%igen Natriumcarbonatlösung 200 Sekunden bei 30°C un-

ter Verwendung eines Entwicklers vom Sprühtyp (Walter Lemmen, Modell T21) entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems wird durch Angabe der höchsten Stufenzahl, die nach der Entwicklung verbleibt (das heisst polymerisiert wurde), charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen, desto empfindlicher ist das geprüfte System. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Fotostarter von Beispiel	Sensibilisator	Empfindlichkeit [mJ/cm^2] bei 365 nm
21	—	57
21	S-1	114
21	S-2	57

S-1 ist 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon (in 1,2 Gewichtsteilen zugegeben).
S-2 ist Cumarin 106



(in 1,2 Gewichtsteilen zugegeben).

Beispiel 46:

Ein Polyamidsäureester wird aus Oxydiphthalsäuredianhydrid, Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und 4,4'-Diaminodiphenylether gemäss Beispiel 1.1. von EP-A-624 826 hergestellt. Die Grenzviskosität ist 0,31 dl/g und die zahlenmittleren Molekulargewichte sind $M_w = 2550$ g/mol und $M_n = 3800$ g/mol. Eine Formulierung wird durch Auflösen von 16,97 g der vorstehenden Vorstufe, 2,545 g Dimethacrylsäuretetraethylenglycolester (SR 209, Cray Valley) und 0,85 g der Verbindung von Beispiel 21 in 29,52 g N-Methylpyrrolidon hergestellt. Die Formulierung wird auf einen Siliziumwafer mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 5 Sekunden bei 1500 U/min zum gleichmässigen Verteilen, gefolgt von 30 Sekunden bei 5000 U/min schleuderbeschichtet. Der beschichtete Wafer wird 5 Minuten bei 100°C auf einer Heizplatte getrocknet. Ein lichtempfindlicher nichtklebender Film von 6 μm Dicke wird erhalten. Der Wafer wird dann durch einen Stufenkeil unter Verwendung eines Belichtungsgeräts ORIEL (Modell 87532), ausgestattet mit einem 350 W Quecksilberlichtbogen, entweder durch einen 365 nm schmalen Bandpass oder mit dem vollständigen Bogenspektrum belichtet. Vakuumkontakt der Stufenkeilmasken wird auf einem Vakuumschisch unter Verwendung einer Polyesterfolie, die das Substrat und die Stufenkeilmasken bedeckt, erhalten. Die Intensitäten werden unter Verwendung eines Leistungsmessgeräts OAI, ausgestattet mit einem 365 nm-Sensor, gemessen. Der belichtete Film wird durch Tauchen in Cyclopentanon für 60 s entwickelt, zweimal mit einem 1:1-Gemisch von Cyclopentanon/Isopropanol für 10 s und schliesslich mit reinem Isopropanol für 10 s gespült.

Bei monochromatischer Belichtung bei 365 nm ist zur ausreichenden Vernetzung eine Dosis von 28 mJ/cm^2 erforderlich, damit der Film in dem Entwickler unlöslich wird. Unter Verwendung des vollständigen Spektrums des Quecksilberlichtbogens wird zur Vernetzung eine Dosis von 38 mJ/cm^2 benötigt, damit der Film sich in dem Entwickler nicht löst.

Beispiel 47:

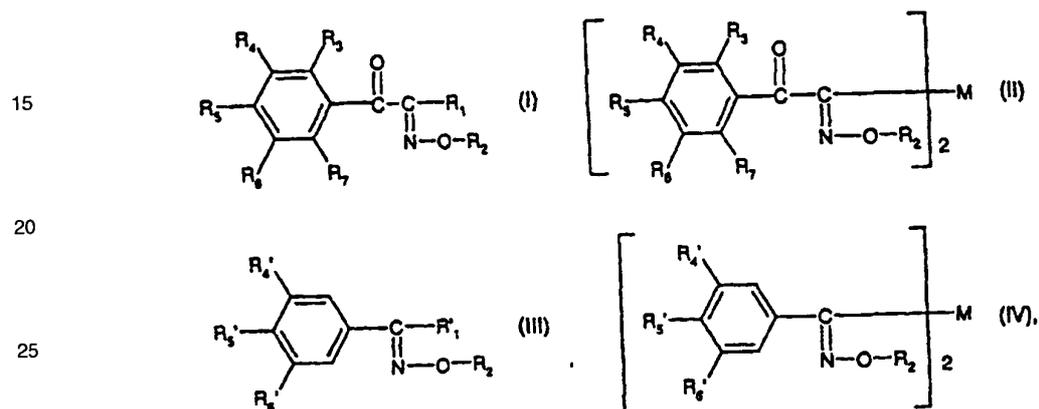
Eine Formulierung wird durch Vermischen von 16,97 g der Polyimidvorstufe, beschrieben im Beispiel A, 2,545 g Dimethacrylsäuretetraethylenglycolester (RTM^{SR} 209, Cray Valley), 0,85 g des Starters vom Beispiel 29, 0,17 g Michler's Keton und 29,52 g N-Methylpyrrolidon hergestellt. Die Formulierung wird auf einen Siliziumwafer mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 5 Sekunden bei 1500 U/min zum gleichmässigen Verteilen, gefolgt von 30 Sekunden bei 5000 U/min schleuderbeschichtet. Der beschichtete Wafer wird 5 Minuten bei 100°C auf einer Heizplatte getrocknet. Ein lichtempfindlicher nichtklebender Film von 6 μm Dicke wird erhalten. Der Wafer wird dann durch einen Stufenkeil unter Verwendung eines Belichtungsgeräts ORIEL (Modell 87532), ausgestattet mit einem 350 W Quecksilberlichtbogen, entweder durch einen 365 nm schmalen Bandpass oder mit dem vollständigen Bogenspektrum belichtet. Vakuumkontakt der Stufenkeilmasken wird auf einem Vakuumschisch unter Verwendung einer Polyesterfolie, die das Substrat und die Stufenkeilmasken bedeckt, erhalten. Die Intensitäten werden unter Ver-

wendung eines Leistungsmessgeräts OAI, ausgestattet mit einem 365 nm-Sensor, gemessen. Der belichtete Film wird durch Tauchen in Cyclopentanon für 60 s entwickelt, zweimal mit einem 1:1-Gemisch von Cyclopentanon/Isopropanol für 10 s und schliesslich mit reinem Isopropanol für 10 s gespült.

- 5 Bei monochromatischer Belichtung bei 365 nm ist eine Dosis von 36 mJ/cm² erforderlich, damit der Film in dem Entwickler unlöslich wird. Unter Verwendung des vollständigen Spektrums wird zur Vernetzung eine Dosis von 75 mJ/cm² benötigt, damit der Film sich in dem Entwickler nicht löst.

Patentansprüche

- 10 1. Verbindungen der Formeln I, II, III und IV



30 worin
 R₁ Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Halogen, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₁-C₂₀-Alkyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₁ C₅-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₂₀-Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer- oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₁ Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₈ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ -CONR₁₀R₁₁, CN, NO₂, C₁-C₄-Halogenalkyl, S(O)_nC₁-C₆-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes S (O)_m-C₆-C₁₂-Aryl; SO₂O-C₁-C₆-Alkyl, SO₂O-C₆-C₁₀-Aryl, oder Diphenylphosphinoyl darstellt;

40 m 1 oder 2 ist,
 R₂ C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₂ Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₈ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₅-C₈-Cycloalkyl, -CONR₁₀R₁₁, CN; oder Phenyl, das mit SR₉ substituiert ist, wobei gegebenenfalls ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R₉ durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R₄, R₅ und R₆ trägt, gebildet wird, darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R₄, R₅ oder R₆ -SR₉ darstellt, R₁ zusätzlich C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR₂, Phenyl, oder Phenyl, substituiert mit Halogen oder SR₉, substituiert ist und wobei das C₁-C₁₂-Alkyl gegebenenfalls durch -O- oder -NH-(CO)- unterbrochen ist, darstellt;

55 R₂ C₂-C₁₂-Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder CN substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₄-C₆-Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist oder R₂ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl, Halogen, CN, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl; oder Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

60 R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Benzyl, Benzoyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl; C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellen; oder R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ Phenoxy-carbonyl oder eine Gruppe OR₈, SR₉, SO₂R₉ oder NR₁₀R₁₁, worin die Substituenten OR₈, SR₉ und NR₁₀R₁₁ gegebenenfalls über die Reste R₈, R₉, R₁₀ und/oder R₁₁ mit weiteren Substituenten an dem Phenylring

65

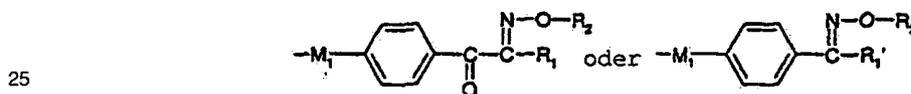
oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens eine der Gruppen R_3 , R_4 , R_5 , R_6 oder R_7 OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ darstellt;

5 R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellen; oder R_4 , R_5 und R_6 : Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_4 , R_5 und R_6 : Phenoxy-carbonyl; oder eine Gruppe OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 , $NR_{10}R_{11}$,

10 R_{11} mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R_4 , R_5 und R_6 : OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ darstellen; und mit der Massgabe, dass, wenn R_5 : Methoxy darstellt und R_4 und R_6 : beide gleichzeitig Wasserstoff darstellen, und R_1 : CN darstellt, R_2 : nicht Benzoyl oder 4-(C_1 - C_{10} -Alkyl)benzoyl darstellt;

15 R_8 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl; oder C_2 - C_6 -Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, - OCH_2CH_2CN , - $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4-Alkyl)$, - $O(CO)-C_1-C_4-Alkyl$, - $O(CO)-Phenyl$, -(CO)OH oder -(CO) $O(C_1-C_4-Alkyl)$ substituiert ist, darstellt; oder R_8 C_2 - C_6 -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_8 -(CH_2CH_2O) $_n$ H, C_2 - C_8 -Alkanoyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkenoyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist,

20 darstellt, oder R_8 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Si (C_1 - C_8 -Alkyl) $_r$ (phenyl) $_{3-r}$ oder eine Gruppe



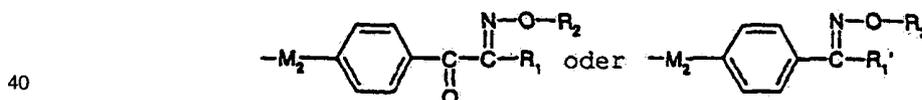
darstellt,

n 1-20 ist,

r 1, 2 oder 3 ist,

30 R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl; C_2 - C_6 -Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, - OCH_2CH_2CN , - $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4-Alkyl)$, - $O(CO)-C_1-C_4-Alkyl$, - $O(CO)-Phenyl$, -(CO)OH oder -(CO) $O(C_1-C_4-Alkyl)$ substituiert ist, darstellt; oder R_9 C_2 - C_{12} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R_9 Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_9 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl oder eine Gruppe

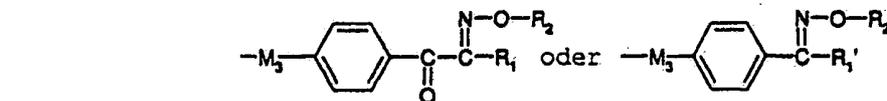
35



darstellt;

45 R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellen; oder R_{10} und R_{11} C_2 - C_3 -Alkanoyl, C_3 - C_6 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellen; oder R_{10} und R_{11} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen, gegebenenfalls durch -O- oder - NR_8 - unterbrochen, und/oder gegebenenfalls mit Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy substituiert sind, darstellen, oder wenn R_{10} Wasserstoff darstellt, R_{11} eine Gruppe der Formel

50



sein kann;

M C_1 - C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, -(CO) $O-(C_2-C_{12}-Alkylen)-O(CO)-$, -(CO) $O-(CH_2CH_2O)_n$ - (CO)- oder -(CO)-(C $_2$ -C $_{12}$ -Alkylen)-(CO)- darstellt;

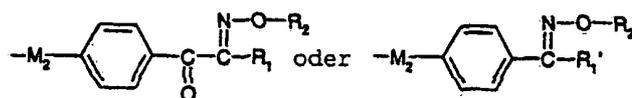
60 M_1 eine direkte Bindung; oder C_1 - C_{12} -Alkylenoxy, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

M_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_{12} -Alkylen-S-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

M_3 eine direkte Bindung, eine Piperazinogruppe; oder C_1 - C_{12} -Alkylen-NH-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

65 mit der Massgabe, dass

- (i) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₂ Benzoyl oder Acetyl darstellt, R₁ dann kein Phenyl darstellt;
 (ii) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₁ Ethoxycarbonyl darstellt, R₂ dann kein Benzoyl oder Ethoxycarbonyl darstellt;
 (iii) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₁ 4-Methoxybenzoyl darstellt, R₂ dann kein Ethoxycarbonyl darstellt;
 (iv) wenn R₅ Methacryloylamino darstellt und R₁ Methyl darstellt, R₂ dann kein Benzoyl darstellt;
 (v) wenn beide, R₅ und R₄ oder R₅ und R₆ OR₈ darstellen, und diese Gruppen OR₈ zusammen über R₈ einen Ring bilden und dadurch -O-CH₂-O-ergeben und R₁ Methyl darstellt, R₂ dann kein Acetyl darstellt;
 (vi) wenn R₄, R₅ und R₆ gleichzeitig Methoxy darstellen und R₁ Ethoxycarbonyl darstellt, R₂ dann kein Acetyl darstellt;
 (vii) wenn R₅ Methoxy darstellt und R₄ oder R₆ gleichzeitig Acetoxy darstellen und R₁ Ethyl darstellt, R₂ dann kein Acetyl darstellt;
 (viii) wenn in Formel III R₁ Methyl darstellt, R₅ Phenylthio darstellt und R₄ und R₆ beide H darstellen, R₂ dann kein 4-Chlorbenzoyl darstellt.
2. Verbindungen der Formel I und III nach Anspruch 1, worin R₁ Phenyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt, oder R₁ C₁-C₂₀-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R₁ C₁-C₄-Halogenalkyl darstellt;
- R₁ Phenoxy-carbonyl, das unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Phenyl, OR₈, NR₁₀R₁₁ substituiert ist, darstellt; oder R₁ -CONR₁₀R₁₁ darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R₄, R₅ und R₆ -SR₉ darstellt, R₁ weiterhin C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR₂, Phenyl, halogeniertem Phenyl oder Phenyl, substituiert mit SR₉, substituiert ist und wobei das C₁-C₁₂-Alkyl gegebenenfalls durch -O- oder -NH-(CO)- unterbrochen ist, darstellt;
- R₂ C₂-C₁₂-Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit Halogen substituiert ist, darstellt; oder R₂ C₄-C₆-Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist; oder R₂ Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₆-Alkyl oder Halogen, substituiert ist, darstellt;
- R₃ und R₇ Wasserstoff darstellen;
- R₄, R₆, R₄' und R₆' unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, OR₈ oder SR₉, wobei die Substituenten OR₈ und SR₉ gegebenenfalls über die Reste R₈ und/oder R₉ mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; und
- R₅ und R₅' OR₈ oder SR₉ darstellen.
3. Verbindungen der Formel I oder III nach Anspruch 1, worin mindestens einer der Reste R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ oder R₄', R₅' oder R₆' -SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellt.
4. Verbindungen der Formel I oder III nach Anspruch 1, worin R₃, R₄ und R₇ oder R₄' und R₆' Wasserstoff darstellen, und R₅ oder R₅' SR₉ darstellt.
5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin R₃ und R₇ Wasserstoff darstellen und R₄ und R₅ beide OR₈ darstellen.
6. Verbindungen der Formel III nach Anspruch 1, worin R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit Halogen oder Phenyl substituiert ist, darstellt.
7. Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel I, II, III oder IV, worin R₁ Phenyl, C₁-C₁₂-Alkyl darstellt; R₁ C₂-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl, das mit SR₉ substituiert ist, wobei ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R₉ durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R₄, R₅ und R₆ trägt, gebildet wird, darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R₄, R₅ oder R₆ -SR₉ darstellt, R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder mit Phenyl oder einem oder mehreren Fluor substituiert ist, darstellt;
- R₂ C₂-C₄-Alkanoyl oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;
- R₃, R₆ und R₇ Wasserstoff darstellen;
- R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellen;
- R₄' und R₅' unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe OR₈, SR₉ oder NR₁₀R₁₁ darstellen;
- R₆' Wasserstoff darstellt;
- R₈ und R₉ C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe



darstellen;

R_{10} und R_{11} Methyl oder Ethyl darstellen oder R_{10} und R_{11} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen, das durch -O- unterbrochen ist, darstellen;

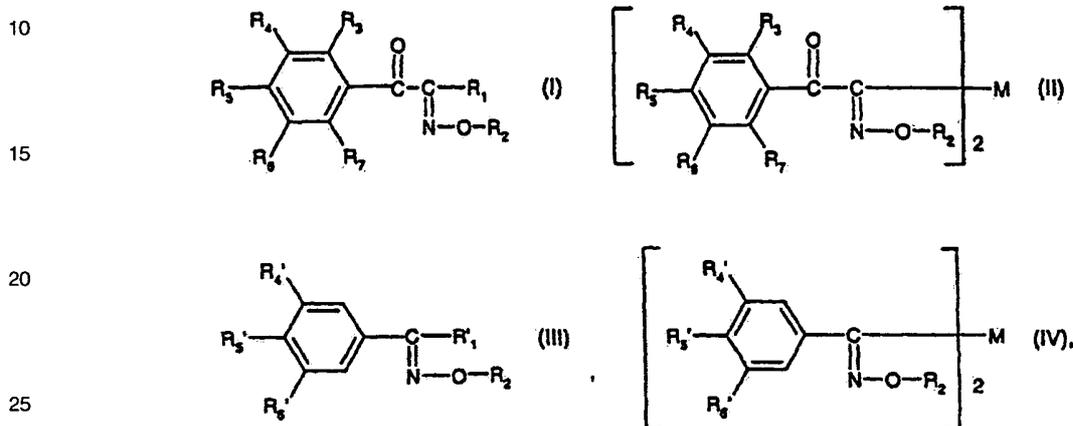
M C_1 - C_{12} -Alkylen darstellt; und

M_2 eine direkte Bindung darstellt.

5 8. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte, fotopolymerisierbare Verbindung und

(b) als Fotostarter, mindestens eine Verbindung der Formel I, II, III und/oder IV



worin

30 R_1 Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Halogen, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{20} -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_1 C_2 - C_{20} -Alkanoyl; oder Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_1 Phenoxycarbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_8 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 - $CONR_{10}R_{11}$, CN, NO_2 , C_1 - C_4 -Halogenalkyl, $S(O)_mC_1$ - C_6 -Alkyl; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl-substituiertes $S(O)_mC_6$ - C_{12} -Aryl; SO_2O - C_1 - C_6 -Alkyl, SO_2O - C_6 - C_{10} -Aryl, oder Diphenylphosphinoyl darstellt;

40 m 1 oder 2 ist,

45 R_1 C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_1 Phenoxycarbonyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_8 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_1 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, - $CONR_{10}R_{11}$, CN; oder Phenyl, das mit SR_9 substituiert ist, wobei gegebenenfalls ein 5- oder 6-gliedriger Ring über die Gruppe R_9 durch Herstellen einer Bindung an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings, der die Gruppen R_4 , R_5 und R_6 trägt, gebildet wird, darstellt; oder wenn mindestens einer der Reste R_4 , R_5 oder R_6 - SR_9 darstellt, R_1 zusätzlich C_1 - C_{12} -Alkyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen, OH, OR_2 , Phenyl, halogeniertem Phenyl oder mit SR_9 substituiertem Phenyl substituiert ist und wobei das C_1 - C_{12} -Alkyl gegebenenfalls durch -O- oder -NH-(CO)- unterbrochen ist, darstellt;

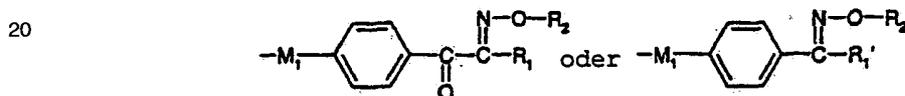
50 R_2 C_2 - C_{12} -Alkanoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Halogen oder CN substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_4 - C_6 -Alkenoyl darstellt, mit der Massgabe, dass die Doppelbindung nicht mit der Carbonylgruppe konjugiert ist oder R_2 Benzoyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, CN, OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_2 C_2 - C_6 -Alkoxy-carbonyl; oder Phenoxycarbonyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen substituiert ist, darstellt;

60 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{11} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellt; oder R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und R_7 Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls unterbrochen durch ein oder mehrere -O- und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellen; oder R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und R_7 Phenoxycarbonyl; eine Gruppe OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 oder $NR_{10}R_{11}$, worin die Substituenten OR_8 , SR_9 und $NR_{10}R_{11}$ gegebenenfalls über die Reste R_8 , R_9 , R_{10} und/oder R_{11} mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens eine der Gruppen R_3 , R_4 , R_5 , R_6 oder R_7 OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$, darstellt;

65

5 R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ substituiert ist, darstellen; oder R_4 , R_5 und R_6 Benzyl, Benzoyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl; C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere -O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxylgruppe/n substituiert, darstellt; oder R_4 , R_5 und R_6 Phenoxycarbonyl; oder eine Gruppe OR_8 , SR_9 , SOR_9 , SO_2R_9 , $NR_{10}R_{11}$,
 10 worin die Substituenten OR_8 , SR_9 und $NR_{10}R_{11}$ gegebenenfalls über die Reste R_8 , R_9 , R_{10} und/oder R_{11} mit weiteren Substituenten an dem Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden, darstellen; mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R_4 , R_5 und R_6 OR_8 , SR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ darstellen; und mit der Massgabe, dass, wenn R_5 Methoxy darstellt und R_4 und R_6 beide gleichzeitig Wasserstoff darstellen, und R_1 CN darstellt, R_2 nicht Benzoyl oder 4-(C_1 - C_{10} -Alkyl)benzoyl darstellt;

15 R_8 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl; oder C_2 - C_6 -Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ -Alkyl), $-O(CO)-C_1-C_4$ -Alkyl, $-O(CO)$ -Phenyl, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4$ -Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_8 C_2 - C_6 -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen ist, darstellt; oder R_8 $-(CH_2CH_2O)_nH$, C_2 - C_8 -Alkanoyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkenoyl, Cyclohexyl; oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellt, oder R_8 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Si (C_1 - C_8 -Alkyl)_r (phenyl)_{3-r} oder eine Gruppe

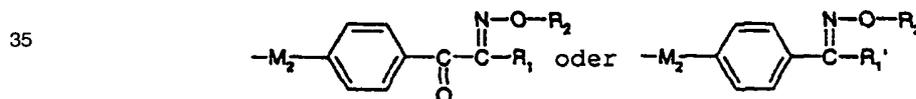


darstellt,

25 n 1-20 ist,

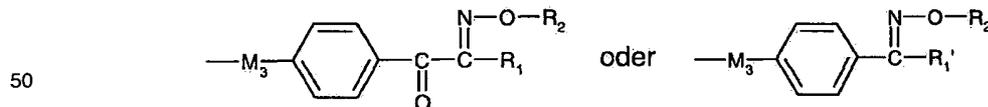
r 1, 2 oder 3 ist,

30 R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, Cyclohexyl; C_2 - C_6 -Alkyl, das mit -OH, -SH, -CN, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenoxy, $-OCH_2CH_2CN$, $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ -Alkyl), $-O(CO)-C_1-C_4$ -Alkyl, $-O(CO)$ -Phenyl, $-(CO)OH$ oder $-(CO)O(C_1-C_4$ -Alkyl) substituiert ist, darstellt; oder R_9 C_2 - C_{12} -Alkyl, das durch ein oder mehrere -O- oder -S- unterbrochen ist, darstellt; oder R_9 Phenyl, das unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellt; oder R_9 Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl oder eine Gruppe



darstellt;

40 R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_3 - C_3 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl; Phenyl, das unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, darstellen; oder R_{10} und R_{11} C_2 - C_3 -Alkanoyl, C_3 - C_6 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellen; oder R_{10} und R_{11} zusammen C_2 - C_6 -Alkylen, gegebenenfalls durch -O- oder - NR_8 - unterbrochen, und/oder gegebenenfalls mit Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoyloxy oder Benzoyloxy substituiert sind, darstellen, oder wenn R_{10} Wasserstoff darstellt, R_{11} eine Gruppe der Formel



sein kann;

55 M C_1 - C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, $-(CO)O-(C_2-C_{12}$ -Alkylen)- $O(CO)-$,

$-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$ oder $-(CO)-(C_2-C_{12}$ -Alkylen)- $(CO)-$ darstellt;

M_1 eine direkte Bindung; oder C_1 - C_{12} -Alkylenoxy, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

M_2 eine direkte Bindung oder C_1 - C_{12} -Alkylen-S-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt;

60 M_3 eine direkte Bindung, eine Piperazinogruppe; oder C_1 - C_{12} -Alkylen-NH-, gegebenenfalls durch 1 bis 5 -O-, -S- und/oder - NR_{10} - unterbrochen, darstellt; mit der Massgabe, dass

(i) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_2 Benzoyl oder Acetyl darstellt, R_1 dann kein Phenyl darstellt;

(ii) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_1 Ethoxycarbonyl darstellt, R_2 dann kein Benzoyl oder Ethoxycarbonyl darstellt;

65 (iii) wenn R_5 Methoxy darstellt und R_1 4-Methoxybenzoyl darstellt, R_2 dann kein Ethoxycarbonyl darstellt;

(iv) wenn R_5 Methacryloylamino darstellt und R_1 Methyl darstellt, R_2 dann kein Benzoyl darstellt;
(v) wenn beide, R_5 und R_4 oder R_5 und R_6 OR_8 darstellen, und diese Gruppen OR_8 zusammen über R_8 einen Ring bilden und dadurch $-O-CH_2-O-$ ergeben und R_1 Methyl darstellt, R_2 dann kein Acetyl darstellt;

5 (vi) wenn R_4 , R_5 und R_6 gleichzeitig Methoxy darstellen und R_1 Ethoxycarbonyl darstellt, R_2 dann kein Acetyl darstellt.

9. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 8, umfassend zusätzlich zu dem Fotostarter (b), mindestens einen weiteren Fotostarter (c) und gegebenenfalls andere Additive (d).

10 10. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9, umfassend 0,05 bis 20 Gewichtsprozent des Fotostarters (b), oder der Fotostarter (b) und (c), bezogen auf die Zusammensetzung.

11. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung nach Ansprüchen 9 oder 10, die als weiteres Additiv (d) einen Fotosensibilisator umfasst.

12. Fotopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, zusätzlich umfassend ein Bindemittelpolymer (e), insbesondere ein Copolymer von Methacrylat und Methacrylsäure.

15 13. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 8, zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, dentalen Massen, Resistmaterialien, einschliesslich Fotoresists, Farbfiltermaterialien, als Zusammensetzung zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Bauelementen, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Bauteilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plattierungsmasken, Atzmasken, Farbprüfabzugsystemen, Glasfaserkabelüberzügen, Siebdruckschablonen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mithilfe von Stereolithografie, und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holografische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, Entfärbematerialien, Entfärbematerialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

20 14. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 8 beschichtet ist.

25 15. Farbfilter, hergestellt durch Bereitstellen von roten, grünen und blauen Bildelementen und einer schwarzen Matrix, die alle ein lichtempfindliches Harz und ein Pigment auf einem transparenten Substrat umfassen und Bereitstellen einer transparenten Elektrode, entweder auf der Oberfläche des Substrats oder auf der Oberfläche der Farbfilterschicht, wobei das lichtempfindliche Harz ein polyfunktionelles Acrylatmonomer, ein organisches Polymerbindemittel und eine Verbindung der Formel I, II, III oder IV nach Anspruch 1 als Fotopolymerisationsstarter umfasst.

35

40

45

50

55

60

65