



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112004800 B

(45) 授权公告日 2024.12.03

(21) 申请号 201980027228.0

(22) 申请日 2019.06.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112004800 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(30) 优先权数据
2018-125614 2018.06.29 JP
2019-057429 2019.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/025755 2019.06.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/004601 JA 2020.01.02

(73) 专利权人 株式会社ADEKA
地址 日本东京都

(72) 发明人 竹内良智 三原大树 佐藤直美
松川和司

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C07D 209/14 (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01)
C07D 295/10 (2006.01)
C07D 335/12 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101679394 A, 2010.03.24

审查员 金英

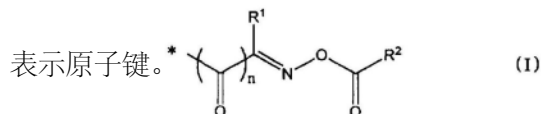
权利要求书2页 说明书75页

(54) 发明名称

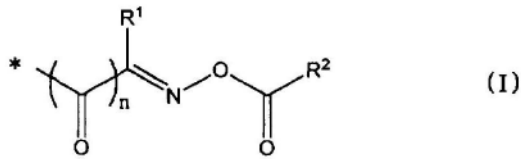
脲酯化合物和含有其的光聚合引发剂

(57) 摘要

提供作为聚合性组合物中使用的光聚合引发剂有用的脲酯化合物和含有其的光聚合引发剂。一种化合物,其在同一分子内具有下述通式(I)所示的基团、和不具有脲酯基的光自由基裂解性基团,通式(I)中,R¹和R²各自独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、氰基等,R¹和R²所示的基团中的氢原子的1个或2个以上任选被卤素原子、硝基、氰基等所取代,R¹和R²所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR³-等所取代,R³表示氢原子、碳原子数1~20的烷基,n表示0或1,*



1. 一种脲酯化合物,其特征在於,在同一分子内具有下述通式(I)所示的基团、和不具有脲酯基的光自由基裂解性基团,

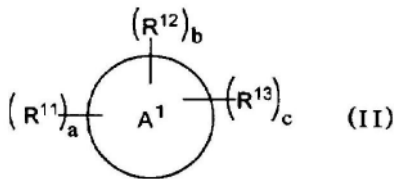


通式(I)中, R^1 表示碳原子数1~12的烷基、碳原子数3~10的环烷基、碳原子数4~15的环烷基烷基、碳原子数6~15的芳基或碳原子数7~15的芳基烷基,

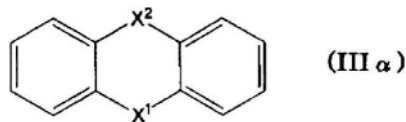
R^2 表示碳原子数1~12的烷基或碳原子数6~15的芳基,

n 表示0或1,*表示原子键,

所述脲酯化合物具有下述通式(II)所示的结构,



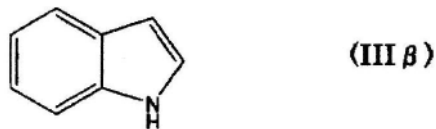
通式(II)中, A^1 为下述通式(III α)或(III β)所示,



通式(III α)中, X^1 表示氧原子、硫原子、 $CR^{21}R^{22}$ 、CO或 NR^{23} ,

X^2 表示单键、无键合、硫原子、CO或 NR^{23} ,

R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~12的烷基,



R^{11} 表示所述通式(I)所示的基团,

R^{12} 表示所述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团,

R^{13} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、碳原子数6~15的芳基或碳原子数7~15的芳基烷基,

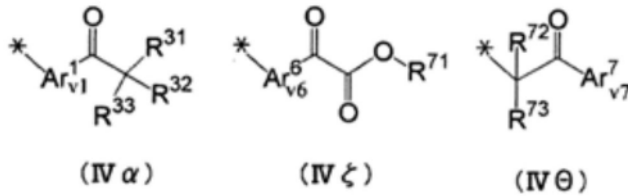
R^{13} 所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-或-CO-所取代,

a 表示1~3的整数,当 a 为2以上的整数时多个存在的 R^{11} 任选相同或不同,

b 表示1~3的整数,当 b 为2以上的整数时多个存在的 R^{12} 任选相同或不同,

c 表示0~3的整数,当 c 为2以上的整数时多个存在的 R^{13} 任选相同或不同,

所述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团为下述通式(IV α)、(IV ζ)和(IV θ)所示的基团,



通式 (IV α)、(IV ζ) 和 (IV θ) 中, R³¹ 表示 OR⁴¹、NR⁴²R⁴³、哌啶环或吗啉环, R³² 和 R³³ 表示 R⁴¹ 或 OR⁴¹, R³² 与 R³³ 任选键合而形成环, R⁴¹ 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 12 的烷基、碳原子数 6 ~ 15 的芳基或碳原子数 7 ~ 15 的芳基烷基,

R⁴² 和 R⁴³ 表示碳原子数 1 ~ 12 的烷基,

R⁷¹ 表示碳原子数 1 ~ 12 的烷基,

R⁷² 和 R⁷³ 表示 OR⁴¹,

Ar¹、Ar⁶ 和 Ar⁷ 表示碳原子数 6 ~ 20 的芳基,

v1 和 v6 表示 0 或 1, v7 表示 1, * 表示原子键。

2. 一种聚合引发剂, 其特征在于, 含有权利要求 1 所述的脲酯化合物。
3. 一种聚合性组合物, 其特征在于, 含有权利要求 2 所述的聚合引发剂 (A) 和烯属不饱和和化合物 (B)。
4. 根据权利要求 3 所述的聚合性组合物, 其还含有着色剂 (C)。
5. 一种固化物, 其特征在于, 其是由权利要求 3 或 4 所述的聚合性组合物得到的。
6. 一种滤色器, 其特征在于, 其包含权利要求 5 所述的固化物。
7. 一种显示装置, 其特征在于, 其是具备权利要求 6 所述的滤色器而成的。
8. 一种固化物的制造方法, 其特征在于, 具备: 对权利要求 3 或 4 所述的聚合性组合物进行光照射的工序; 或, 通过加热使权利要求 3 或 4 所述的聚合性组合物固化的工序。

脲酯化合物和含有其的光聚合引发剂

技术领域

[0001] 本发明涉及脲酯化合物和含有其的光聚合引发剂,详细而言,涉及作为聚合性组合物中使用的光聚合引发剂有用的脲酯化合物和含有其的光聚合引发剂。

背景技术

[0002] 聚合性组合物是在烯属不饱和化合物中加入聚合引发剂而得到的,可以通过照射能量射线(光)而进行聚合固化,因此,被用于光固化性墨、感光性印刷版、各种光致抗蚀剂等。

[0003] 作为这些聚合性组合物中使用的聚合引发剂,专利文献1中提出了一种具有咪唑骨架的脲酯光聚合引发剂,专利文献2中提出了一种具备具有三芳胺骨架的脲酯化合物的聚合引发剂。另外,滤色器等的含有着色剂的聚合性组合物要求高灵敏度,有必要使抗蚀剂中的聚合引发剂为高浓度。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2010-527338号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2017/033880号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

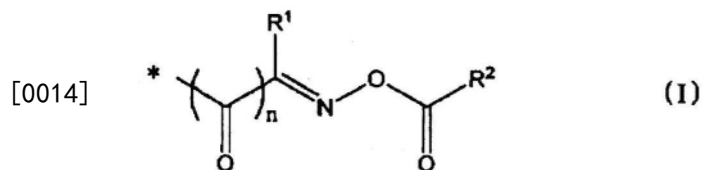
[0009] 然而,专利文件1、2中提出的脲酯化合物无法在能满足的水平下兼顾灵敏度、耐热性(低升华性)和透明性(滤色器的亮度高)。要解决的问题在于,迄今为止还没有具有能满足的灵敏度、可见光区域的透光率高的聚合引发剂。

[0010] 因此,本发明的目的在于,提供作为聚合性组合物中使用的光聚合引发剂有用的脲酯化合物和含有其的光聚合引发剂。本发明的脲酯化合物特别是作为高灵敏度且透明性优异的聚合引发剂是有用的。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而反复深入研究,结果发现:具有下述结构的化合物可以消除上述课题,至此完成了本发明。

[0013] 即,本发明的脲酯化合物的特征在于,在同一分子内具有下述通式(I)所示的基团、和不具有脲酯基的光自由基裂解性基团。



[0015] 此处,通式(I)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、氰基、碳原子数1~20的烷基或碳原子数2~20的含杂环基,

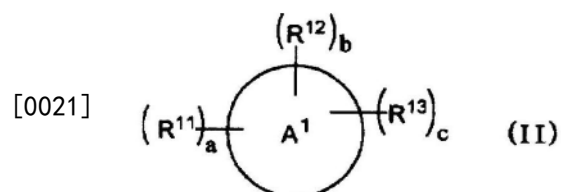
[0016] R^1 和 R^2 所示的基团中的氢原子的1个或2个以上任选被卤素原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或碳原子数2~20的含杂环基所取代，

[0017] R^1 和 R^2 所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR³-、-NR³CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-所取代，

[0018] R^3 表示氢原子、碳原子数1~20的烃基，

[0019] n表示0或1,*表示原子键。

[0020] 本发明的脲酯化合物中,优选具有下述通式(II)所示的结构。



[0022] 此处,通式(II)中, A^1 表示碳原子数6~20的芳香族环,

[0023] R^{11} 表示前述通式(I)所示的基团,

[0024] R^{12} 表示前述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团、由前述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团所取代的碳原子数1~20的烃基、或由前述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团所取代的碳原子数2~20的含杂环基,

[0025] R^{13} 各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、碳原子数1~20的烃基或碳原子数2~20的含杂环基,

[0026] R^{12} 和 R^{13} 所示的基团中的氢原子的1个或2个以上任选被卤素原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或碳原子数2~20的含杂环基所取代，

[0027] R^{12} 和 R^{13} 所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR¹⁴-、-NR¹⁴CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-所取代，

[0028] R^{14} 表示氢原子、碳原子数1~20的烃基，

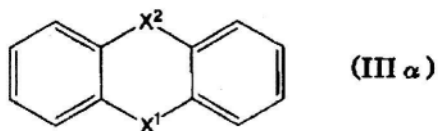
[0029] a表示1~20的整数,当a为2以上的整数时多个存在的 R^{11} 任选相同或不同，

[0030] b表示1~20的整数,当b为2以上的整数时多个存在的 R^{12} 任选相同或不同，

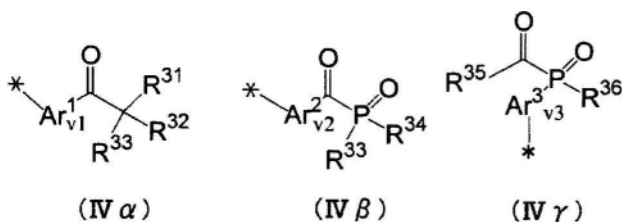
[0031] c表示0~20的整数,当c为2以上的整数时多个存在的 R^{13} 选相同或不同，

[0032] 并且a+b+c为20以下。

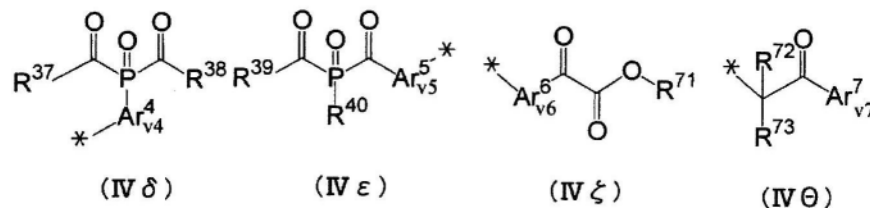
[0033] 另外,本发明的脲酯化合物中,优选 A^1 为下述通式(III α)或(III β)所示的结构。



[0034]

[0035] 此处,通式(III α)中, X^1 表示氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{21}R^{22}$ 、 CO 、 NR^{23} 或 PR^{24} ,[0036] X^2 表示单键、无键合、氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{21}R^{22}$ 、 CO 、 NR^{23} 或 PR^{24} ,[0037] R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烃基或含有杂环的碳原子数2~20的基团, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 所示的基团中的氢原子任选被卤素原子、硝基、氰基、羧基、羰基或碳原子数2~20的杂环基所取代,[0038] R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-所取代。[0039] 进而,本发明的脲酯化合物中,优选前述通式(II)中的 R^{12} 为前述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团。[0040] 进而另外,本发明的脲酯化合物中,优选不具有脲酯基的光自由基裂解性基团为下述通式(IV α)、(IV β)、(IV γ)、(IV δ)、(IV ϵ)、(IV ζ)和(IV θ)所示的基团。

[0041]

[0042] 通式(IV α)~(IV θ)中, R^{31} 表示 OR^{41} 、 $NR^{42}R^{43}$ 或碳原子数2~20的含杂环基,[0043] R^{32} 和 R^{33} 表示 R^{41} 或 OR^{41} ,[0044] R^{32} 与 R^{33} 任选键合而形成环,[0045] R^{41} 表示氢原子或碳原子数1~20的烃基,[0046] R^{42} 和 R^{43} 表示碳原子数1~20的烃基,[0047] R^{71} 表示碳原子数1~20的烃基,[0048] R^{72} 和 R^{73} 表示 R^{41} 或 OR^{41} ,[0049] R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 表示碳原子数6~20的芳基,

- [0050] v1、v2、v3、v4、v5、v6和v7表示0或1,*表示原子键。
- [0051] 本发明的聚合引发剂的特征在于,含有本发明的脎酯化合物。
- [0052] 本发明的聚合性组合物的特征在于,含有本发明的聚合引发剂(A)和烯属不饱和化合物(B)。
- [0053] 本发明的聚合性组合物优选还含有着色剂(C)。
- [0054] 本发明的固化物的特征在于,其是由本发明的聚合性组合物得到的。
- [0055] 本发明的滤色器的特征在于,其包含本发明的固化物。
- [0056] 本发明的显示装置的特征在于,其是具备本发明的滤色器而成的。
- [0057] 本发明的固化物的制造方法的特征在于,具备:对本发明的聚合性组合物进行光照射的工序;或,通过加热使本发明的聚合性组合物固化的工序。

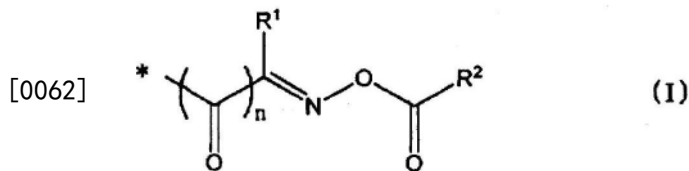
[0058] 发明的效果

[0059] 根据本发明,可以提供作为聚合性组合物中使用的光聚合引发剂有用的脎酯化合物和含有其的光聚合引发剂。本发明的脎酯化合物为高灵敏度且透明性优异的有用的新型的化合物,作为聚合引发剂是有用的。通过含有该聚合引发剂的聚合性组合物,可以提供亮度高的滤色器以及具备该滤色器的显示装置,因此是有用的。

具体实施方式

[0060] 以下,对于本发明的脎酯化合物和含有其的光聚合引发剂、以及含有其的聚合性组合物、其固化物、滤色器和显示装置,基于优选的实施方式详细地进行说明。

[0061] 本发明的脎酯化合物为在同一分子内具有通式(I)所示的基团、和不具有脎酯基的光自由基裂解性基团的化合物。



[0063] 本发明的脎酯化合物中,存在有基于脎的双键的几何异构体,但不区分它们。即,本说明书中,本发明的脎酯化合物和其示例化合物表示这些几何异构体的一种或二种以上的混合物,不限于表示特定的异构物的结构。需要说明的是,不具有脎酯基的光自由基裂解性基团是指,通过照射紫外线等光(活性能量)而裂解产生自由基的除脎酯基以外的基团。

[0064] 此处,通式(I)中,R¹和R²各自独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、氰基、碳原子数1~20的烃基或碳原子数2~20的含杂环基,

[0065] R¹和R²所示的基团中的氢原子的1个或2个以上任选被卤素原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或碳原子数2~20的含杂环基所取代,

[0066] R¹和R²所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR³-、-NR³CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-所取代,

[0067] R³表示氢原子、碳原子数1~20的烃基,

[0068] n表示0或1,*表示原子键。

[0069] 通式(I)中的 $R^1 \sim R^3$ 所示的碳原子数1~20的烃基没有特别限定,优选可以举出碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数3~20的环烷基、碳原子数4~20的环烷基烷基、碳原子数6~20的芳基和碳原子数7~20的芳基烷基等。

[0070] 作为碳原子数1~20的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和二十烷基等。

[0071] 作为碳原子数2~20的烯基,例如可以举出乙烯基、亚乙基、2-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、4-戊烯基、3-戊烯基、2-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、3-辛烯基、3-壬烯基、4-癸烯基、3-十一烯基、4-十二烯基和4,8,12-十四烷三烯基烯丙基等。

[0072] 碳原子数3~20的环烷基是指,具有3~20的碳原子的、饱和单环式或饱和多环式烷基。例如可以举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、金刚烷基、十氢萘基、八氢并环戊二烯和双环[1.1.1]戊基等。

[0073] 碳原子数4~20的环烷基烷基是指,烷基的氢原子被环烷基所取代的具有4~20的碳原子的基团。例如可以举出环丙基甲基、2-环丁基乙基、3-环戊基丙基、4-环己基丁基、环庚基甲基、环辛基甲基、2-环壬基乙基、2-环癸基乙基、3-3-金刚烷基丙基和十氢萘基丙基等。

[0074] 作为碳原子数6~20的芳基,例如可以举出苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、萘基、蒽基、菲基、由上述烷基1个以上取代了的苯基、联苯基、萘基、蒽基等。

[0075] 碳原子数7~20的芳基烷基是指,烷基的氢原子被芳基所取代的具有7~20的碳原子的基团。例如可以举出苄基、 α -甲基苄基、 α, α -二甲基苄基、苯基乙基和萘基丙基等。

[0076] 碳原子数1~20的烃基中,从作为聚合引发剂的灵敏度良好的方面出发,特别优选碳原子数1~12的烷基、碳原子数2~10的烯基、碳原子数3~10的环烷基、碳原子数4~15的环烷基烷基、碳原子数6~15的芳基和碳原子数7~15的芳基烷基。

[0077] 作为通式(I)中的、 R^1 和 R^2 所示的碳原子数2~20的含杂环基以及 R^1 和 R^2 所示的基团中的氢原子被取代时的碳原子数2~20的含杂环基,例如可以举出吡咯基、吡啶基、吡啶基乙基、嘧啶基、哒嗪基、哌嗪基、哌啶基、哌喃基、哌喃基乙基、吡唑基、三嗪基、三嗪基甲基、吡咯啶基、喹啉基、异喹啉基、咪唑基、苯并咪唑基、三唑基、呋喃基、苯并呋喃基、噻吩基、硫苯基、苯并硫苯基、噻二唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、异噻唑基、异噁唑基、吡啶基、久洛尼啶基(Julolidiy1)、吗啉基、硫吗啉基、2-吡咯啶酮-1-基、2-哌啶酮-1-基、2,4-二氧基咪唑啶-3-基和2,4-二氧基噁唑啶-3-基等。

[0078] 通式(I)中的、 R^1 和 R^2 所示的基团中的亚甲基任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR³-、-NR³CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-所取代,该取代可以为1种或2种以上的基团。需要说明的是,在为能连续取代的基团的情况下,在氧原子不相邻的条件下也可以经2个以上连续取代。

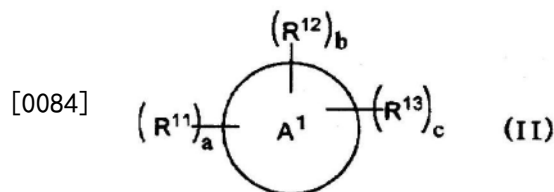
[0079] 作为通式(I)中的卤素原子,可以举出氟、氯、溴、碘。

[0080] 通式(I)中,使用 $n=1$ 的化合物作为聚合引发剂(A)的固化物的透明性和亮度优异,故优选。

[0081] 通式(I)中,作为 R^1 为碳原子数1~12的烷基时,对有机溶剂的溶解性高,故优选,作为 R^2 为甲基、乙基或苯基时,反应性高,故优选。

[0082] 碳原子数2~20的含杂环基中,从作为聚合引发剂的灵敏度良好的方面出发,特别优选碳原子数2~10的含杂环基。

[0083] 本发明的脲酯化合物中,优选具有下述通式(II)所示的结构。



[0085] 此处,通式(II)中, A^1 表示碳原子数6~20的芳香族环,

[0086] R^{11} 表示通式(I)所示的基团,

[0087] R^{12} 表示不具有脲酯基的光自由基裂解性基团、由不具有脲酯基的光自由基裂解性基团所取代的碳原子数1~20的烃基、或由不具有脲酯基的光自由基裂解性基团所取代的碳原子数2~20的含杂环基,

[0088] R^{13} 各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、碳原子数1~20的烃基或碳原子数2~20的含杂环基,

[0089] R^{12} 和 R^{13} 所示的基团中的氢原子的1个或2个以上任选被卤素原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、异氰酸酯基或碳原子数2~20的含杂环基所取代,

[0090] R^{12} 和 R^{13} 所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NR¹⁴-、-NR¹⁴CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-所取代,

[0091] R^{14} 表示氢原子、碳原子数1~20的烃基,

[0092] a表示1~20的整数,当a为2以上的整数时多个存在的 R^{11} 任选相同或不同,

[0093] b表示1~20的整数,当b为2以上的整数时多个存在的 R^{12} 任选相同或不同,

[0094] c表示0~20的整数,当c为2以上的整数时多个存在的 R^{13} 选相同或不同,并且a+b+c为20以下。

[0095] 通式(II)中的 A^1 所示的碳原子数6~20的芳香族环是指,含有芳香族环的碳原子数6~20的结构,为包含芳香族烃环或芳香族杂环的基团。

[0096] 芳香族烃环是指,含有芳香族烃环而不含芳香族杂环的结构,例如可以举出环丁二烯、苯、环辛四烯、环十四烷七烯、环十八烷九烯、萘、蒽、三苯胺、二苯基硫醚和茚等。

[0097] 芳香族杂环是指,含有芳香族杂环的结构,例如可以举出呋喃、噻吩、吡咯、吡唑、咪唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、和吡啶以及上述结构等。

[0098] 作为通式(II)中的 R^{12} ~ R^{13} 所示的碳原子数1~20的烃基,可以举出与通式(I)的 R^1 等所示的碳原子数1~20的烃基同样者。

[0099] 作为通式(II)中的 R^{12} ~ R^{13} 所示的碳原子数2~20的含杂环基、和 R^{12} ~ R^{13} 所示的基团中的任选被氢原子所取代的碳原子数2~20的含杂环基,可以举出与通式(I)的 R^1 等所示的2~20的含杂环基同样者。

[0100] 通式(II)中的、 R^{12} ~ R^{13} 所示的基团中的亚甲基任选被-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-

NR¹⁴-、-NR¹⁴CO-、-S-、-CS-、-SO₂-、-SCO-、-COS-、-OCS-或CSO-所取代,该取代可以为1种或2种以上的基团,在能连续取代的基团的情况下,在氧原子不相邻的条件下可以经2个以上连续取代。

[0101] 通式(II)中的R¹⁴表示氢原子、碳原子数1~20的烃基,作为碳原子数1~20的烃基,可以举出与R¹~R³相同者。

[0102] 作为通式(II)中的卤素原子,可以举出氟、氯、溴、碘。

[0103] 对于通式(II)中的A¹为二苯基硫醚的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,灵敏度高、透明性优异,故优选。

[0104] 通式(II)中的A¹为茛的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,灵敏度高、透明性优异,故优选。

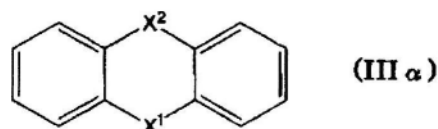
[0105] 通式(II)中的A¹为咪唑的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,即使在360nm以上的长波长光源下,灵敏度也高,即使与颜料等组合使用,灵敏度也高,故优选。

[0106] 通式(II)中的A¹为吡啶的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,灵敏度高、透明性优异,故优选。

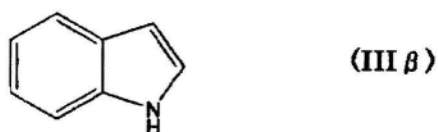
[0107] 通式(II)中,a表示1~20的整数,当a为2以上的整数时多个存在的R¹¹任选相同或不同,b表示1~20的整数,当b为2以上的整数时多个存在的R¹²任选相同或不同,c表示0~20的整数,当c为2以上的整数时多个存在的R¹³选相同或不同,并且a+b+c为20以下。本发明的脲酯化合物中,通式(II)中的a和b为1~3的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,透明性和灵敏度优异,故优选,特别优选a和b为1的化合物。本发明的脲酯化合物中,通式(II)中的R¹²为上述不具有脲酯基的光自由基裂解性基团的化合物的灵敏度优异,故优选。

[0108] 通式(II)中的c为0~3的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,透明性和灵敏度优异,故优选,特别优选c为0或1的化合物。

[0109] 本发明的脲酯化合物中,A¹优选为通式(IIIα)或(IIIβ)所示的结构。



[0110]



[0111] 此处,通式(IIIα)中,X¹表示氧原子、硫原子、硒原子、CR²¹R²²、CO、NR²³或PR²⁴,X²表示单键、无键合、氧原子、硫原子、硒原子、CR²¹R²²、CO、NR²³或PR²⁴,R²¹、R²²、R²³和R²⁴各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烃基或含有杂环的碳原子数2~20的基团,R²¹、R²²、R²³和R²⁴所示的基团中的氢原子任选被卤素原子、硝基、氰基、羟基、羧基或碳原子数2~20的杂环基所取代,R²¹、R²²、R²³和R²⁴所示的基团中的亚甲基的1个或2个以上在氧不相邻的条件下任选被-O-所取代。

[0112] 作为通式(IIIα)中的、R²¹~R²⁴所示的碳原子数1~20的烃基,可以举出与通式(1)中的R¹等所示的碳原子数1~20的烃基同样者。

[0113] 作为通式(IIIα)中的、R²¹~R²⁴所示的碳原子数2~20的含杂环基和R²¹~R²⁴所示的

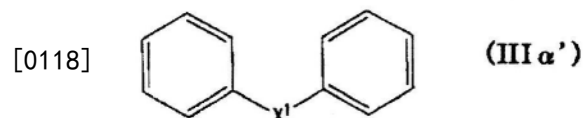
基团中的氢原子被取代时的碳原子数2~20的含杂环基,可以举出与通式(1)中的R¹等所示的2~20的含杂环基同样者。

[0114] 作为通式(III α)所示的优选的结构,从灵敏度良好的方面出发,可以举出二苯基硫醚(X¹为硫原子、X²为无键合)、苄(X¹为CR²¹R²²、X²为单键)和咪唑(X¹为硫原子、X²为单键)。

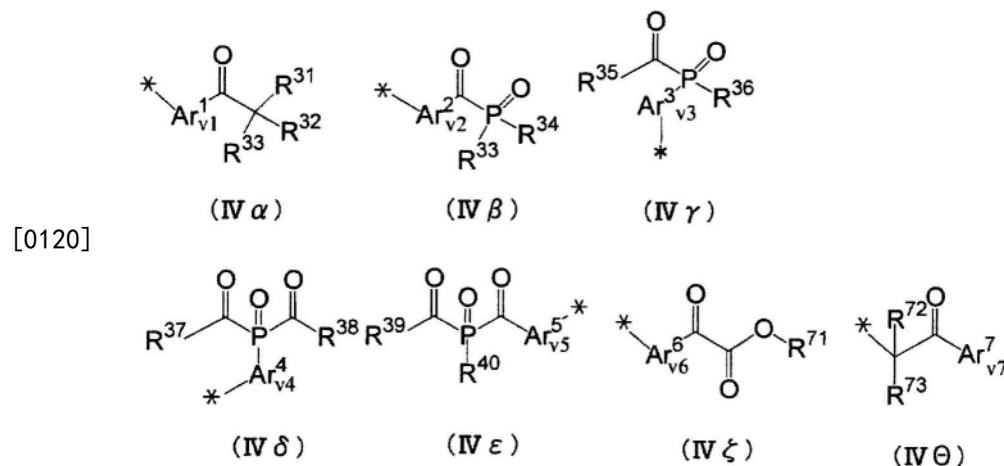
[0115] 通式(III α)中的X²为单键的化合物作为聚合引发剂使用的情况下,灵敏度优异,故优选。

[0116] 作为通式(III α)中的卤素原子,可以举出氟、氯、溴、碘。

[0117] 通式(III α)中的X²为无键合的情况下,是指下述通式(III α')所示的基团。



[0119] 光自由基裂解性基团没有特别限制,从对紫外线的活性高的方面出发,优选下述通式(IV α)~(IV θ)所示的基团。



[0121] 此处,通式(IV α)~(IV θ)中,R³¹表示OR⁴¹、NR⁴²R⁴³或碳原子数2~20的含杂环基,R³²和R³³表示R⁴¹或OR⁴¹,

[0122] R³²与R³³任选键合而形成环,R⁴¹表示氢原子或碳原子数1~20的烷基,R⁴²和R⁴³表示碳原子数1~20的烷基,R⁷¹表示碳原子数1~20的烷基,R⁷²和R⁷³表示R⁴¹或OR⁴¹,R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶和Ar⁷表示碳原子数6~20的芳基,v1、v2、v3、v4、v5、v6和v7表示0或1,*表示原子键。

[0123] 通式(IV α)中的R³¹所示的碳原子数2~20的含杂环基与通式(1)中的R¹等中示例者同样。优选可以举出含有氮原子的杂环。作为含有氮原子的杂环,可以举出氮丙啶环、氮杂环丁烷环、吡咯啶环、咪唑环、哌啶环、氮杂环庚烷环、吗啉环和噻嗪环等,从光裂解性优异的方面出发,特别优选吗啉环和噻嗪环,特别优选吗啉环。

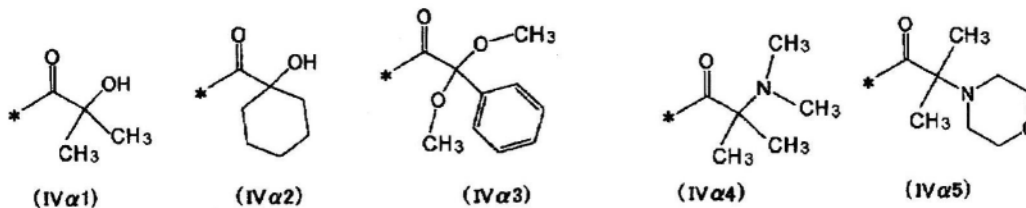
[0124] 作为通式(IV α)中的R³²与R³³所形成的环,可以举出环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环等饱和脂肪环、上述芳香族烃环、上述芳香族杂环等,从透明性高、对溶剂的溶解性高的方面出发,优选饱和脂肪环,从化合物的稳定性高的方面出发,特别优选环己烷环。

[0125] 通式(IV α)中的R⁴¹~R⁴³和R⁷¹所示的碳原子数1~20的烷基与通式(1)中的R¹等中示例者同样。

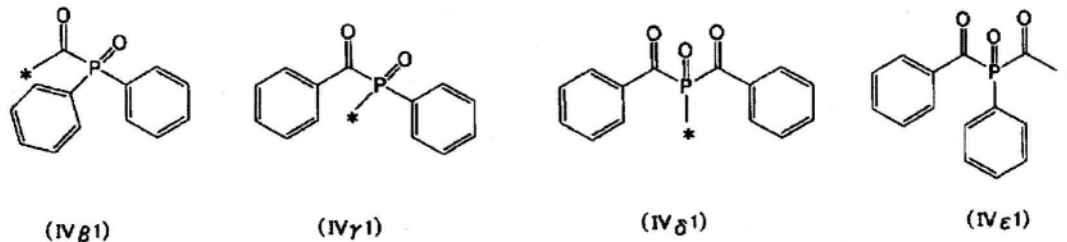
[0126] 通式(IV α) ~ (IV θ)中的R³⁴ ~ R⁴⁰和Ar¹ ~ Ar⁷所示的碳原子数6 ~ 20的芳基与通式(1)中的R¹等中示例者同样。

[0127] 不具有脲酯基的光自由基裂解性基团为通式(IV α)的化合物的灵敏度优异,故优选,更优选通式(IV α)中的R³¹为OR⁴¹或NR⁴²R⁴³的化合物,特别优选通式(IV α)中的R³¹为NR⁴²R⁴³的化合物。

[0128] 作为优选的光自由基裂解性基团,可以举出下述(IV α 1) ~ (IV α 5)、(IV β 1)、(IV γ 1)、(IV δ 1)和(IV ϵ 1)。其中,从灵敏度高的方面出发,优选(IV α 1) ~ (IV α 5)所示的光自由基裂解性基团。使用包含365nm以上的长波长域的紫外光的光源的情况下,优选(IV β 1)、(IV γ 1)、(IV δ 1)和(IV ϵ 1)所示的光自由基裂解性基团。

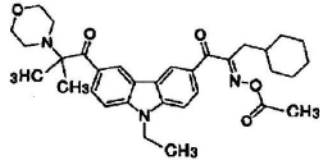


[0129]

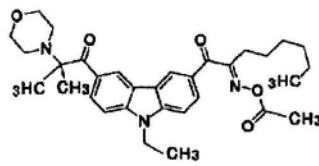


[0130] 作为本发明的脲酯化合物的优选的具体例,可以举出以下的化合物No. 1-1 ~ No. 1-76、No. 2-1 ~ No. 2-100、No. 3-1 ~ No. 3-70、No. 4-1 ~ No. 4-72、No. 5-1 ~ No. 5-68、No. 6-1 ~ No. 6-11。但是,本发明的脲酯化合物不受以下化合物的任何限制。

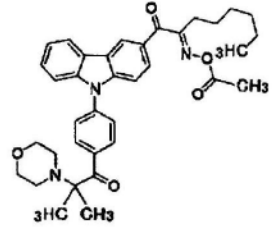
化合物No.1-1



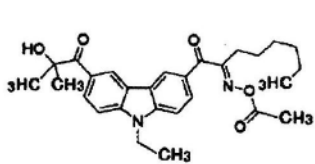
化合物No.1-2



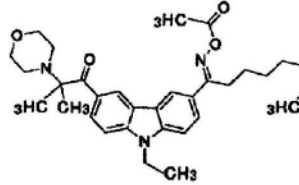
化合物No.1-3



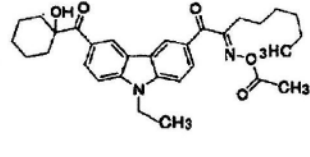
化合物No.1-4



化合物No.1-5

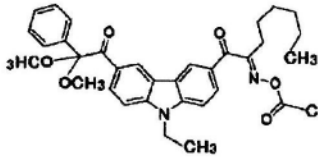


化合物No.1-6

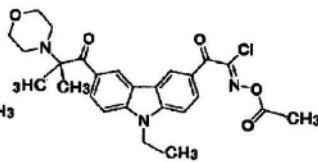


[0131]

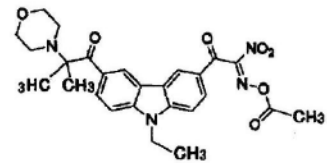
化合物No.1-7



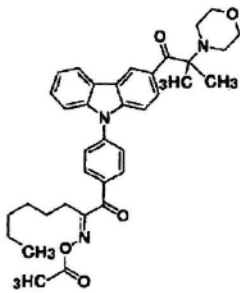
化合物No.1-8



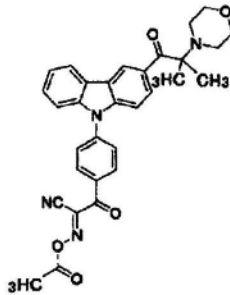
化合物No.1-9



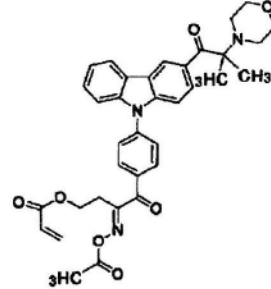
化合物No.1-10



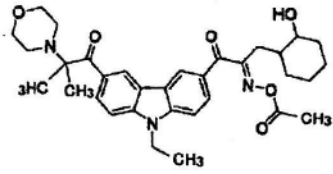
化合物No.1-11



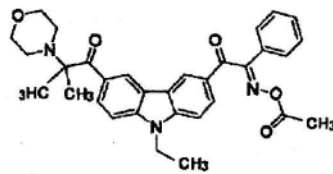
化合物No.1-12



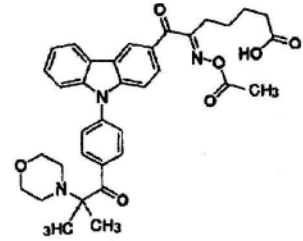
化合物N0.1-13



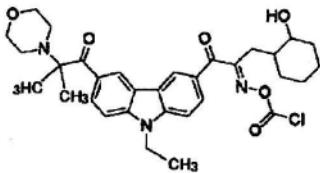
化合物N0.1-14



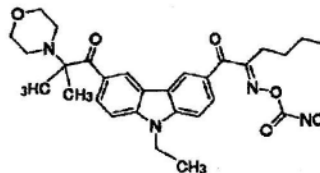
化合物N0.1-15



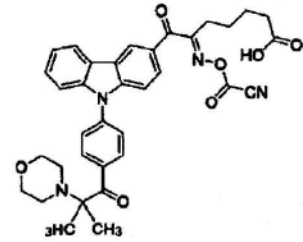
化合物N0.1-16



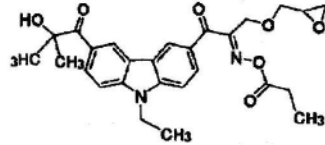
化合物N0.1-17



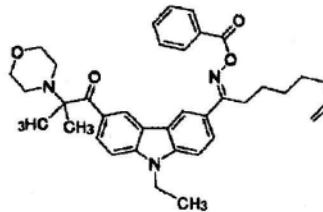
化合物N0.1-18



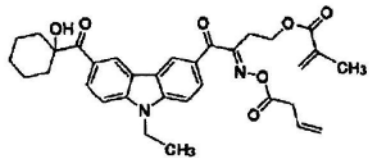
化合物N0.1-19



化合物N0.1-20

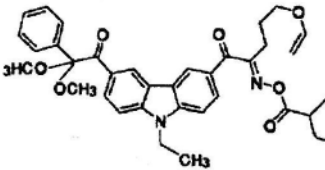


化合物N0.1-21

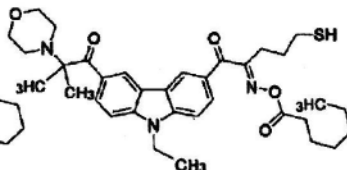


[0132]

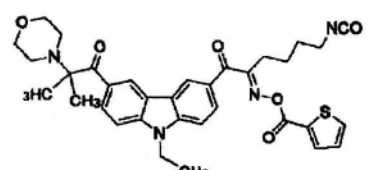
化合物N0.1-22



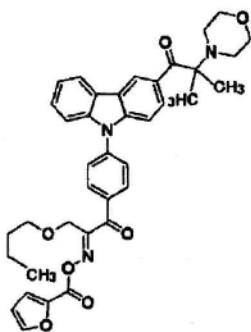
化合物N0.1-23



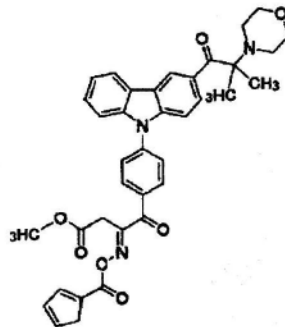
化合物N0.1-24



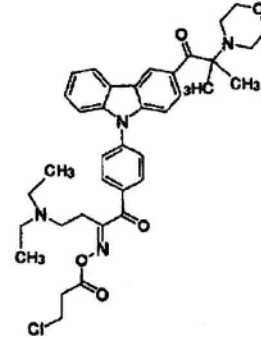
化合物N0.1-25



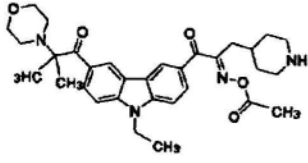
化合物N0.1-26



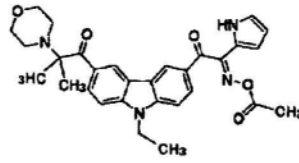
化合物N0.1-27



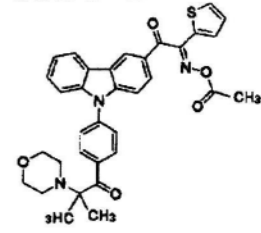
化合物No.1-28



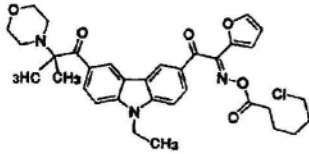
化合物No.1-29



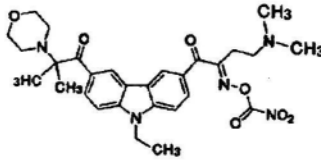
化合物No.1-30



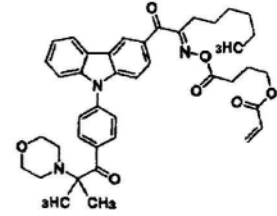
化合物No.1-31



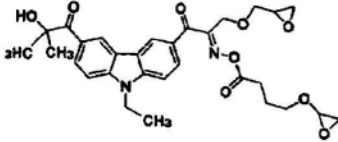
化合物No.1-32



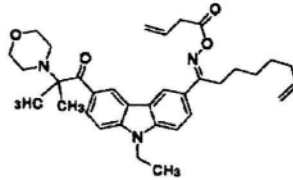
化合物No.1-33



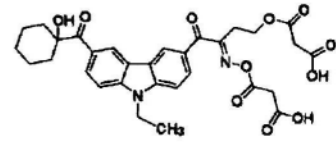
化合物No.1-34



化合物No.1-35

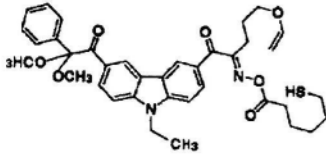


化合物No.1-36

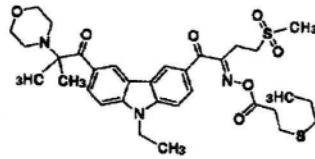


[0133]

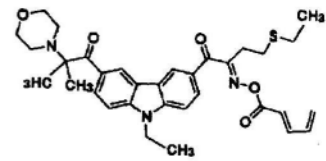
化合物No.1-37



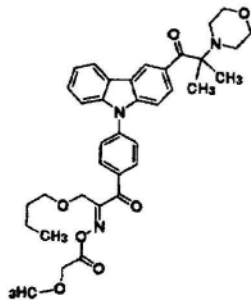
化合物No.1-38



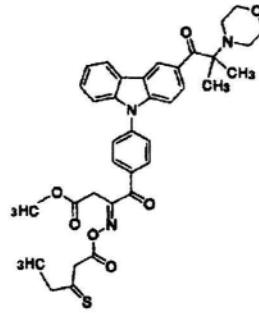
化合物No.1-39



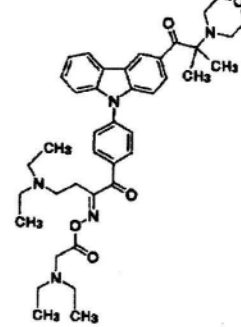
化合物No.1-40



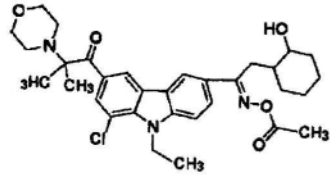
化合物No.1-41



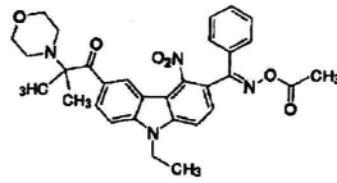
化合物No.1-42



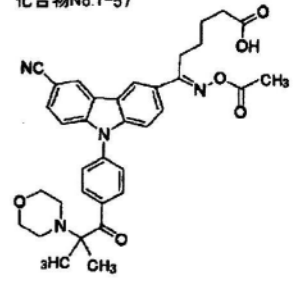
化合物No.1-55



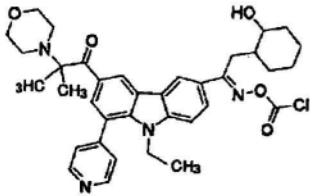
化合物No.1-56



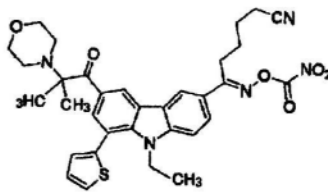
化合物No.1-57



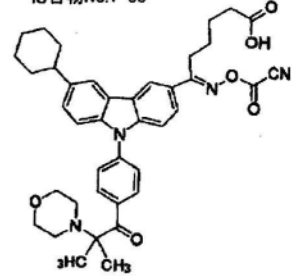
化合物No.1-58



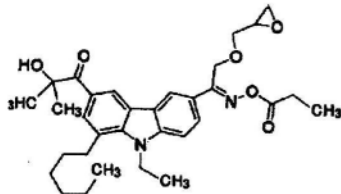
化合物No.1-59



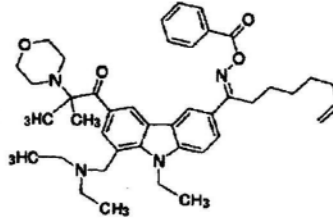
化合物No.1-60



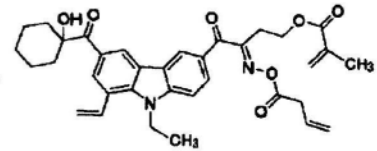
化合物No.1-61



化合物No.1-62

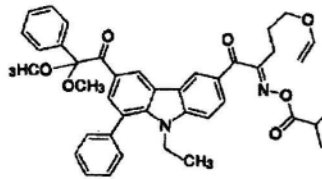


化合物No.1-63

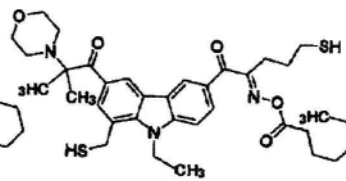


[0135]

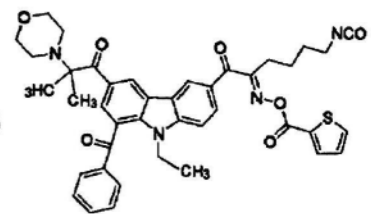
化合物No.1-64



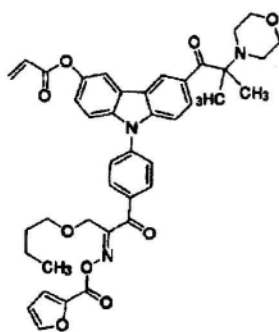
化合物No.1-65



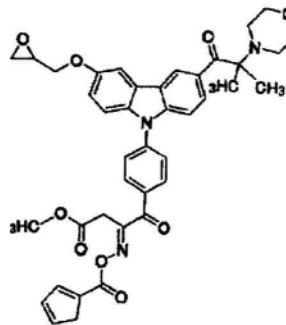
化合物No.1-66



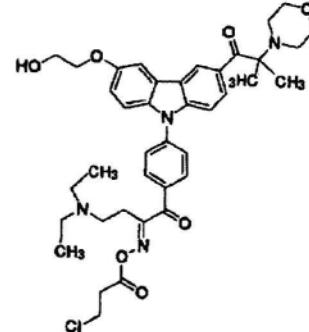
化合物No.1-67



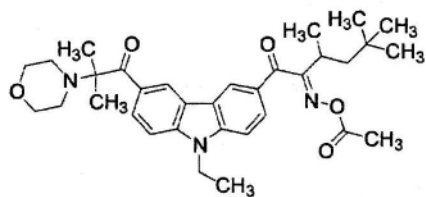
化合物No.1-68



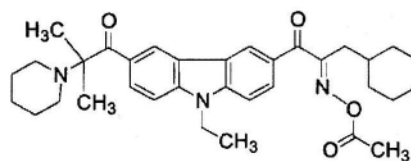
化合物No.1-69



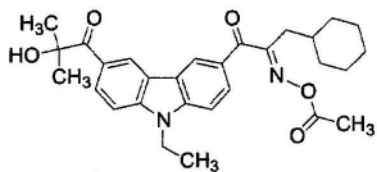
化合物No. 1-70



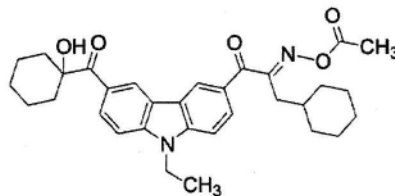
化合物No. 1-71



化合物No. 1-72

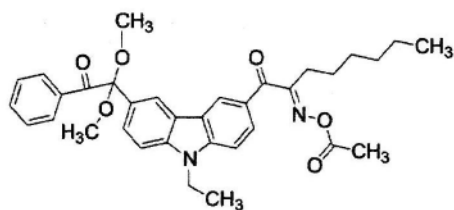


化合物No. 1-73

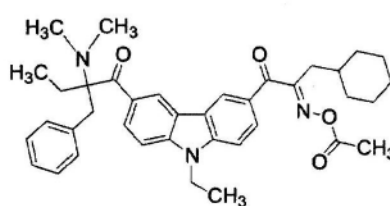


[0136]

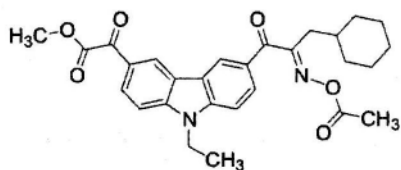
化合物No. 1-74



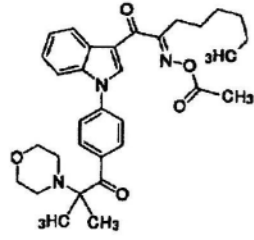
化合物No. 1-75



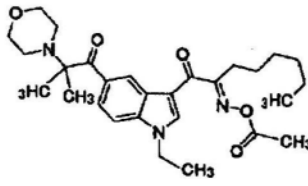
化合物No. 1-76



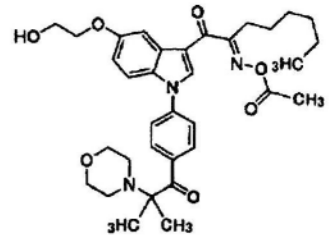
化合物No.2-1



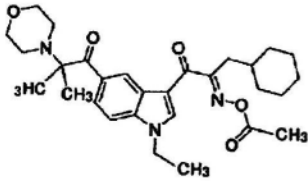
化合物No.2-2



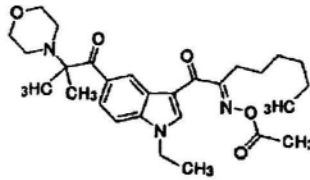
化合物No.2-3



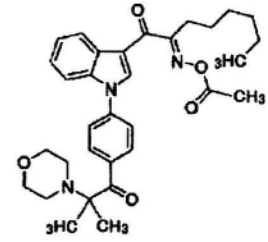
化合物No.2-4



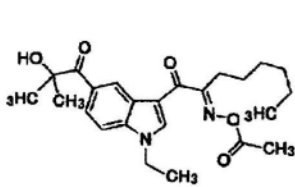
化合物No.2-5



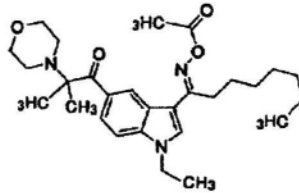
化合物No.2-6



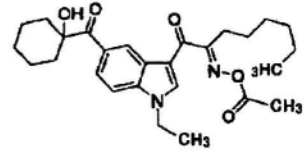
化合物No.2-7



化合物No.2-8

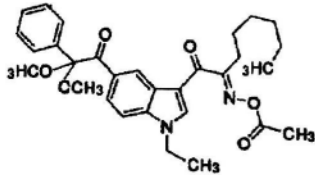


化合物No.2-9

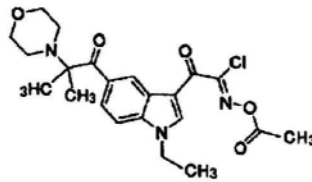


[0137]

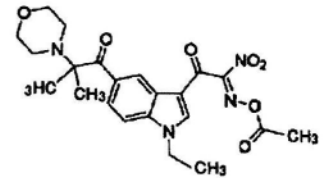
化合物No.2-10



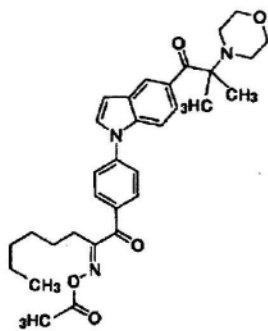
化合物No.2-11



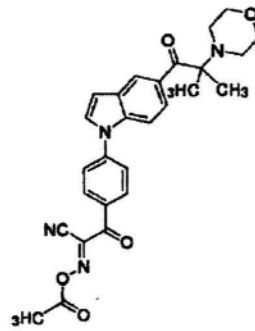
化合物No.2-12



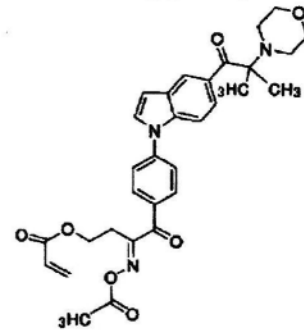
化合物No.2-13



化合物No.2-14

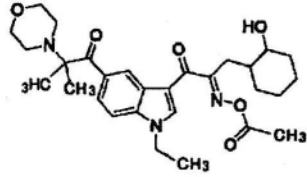


化合物No.2-15

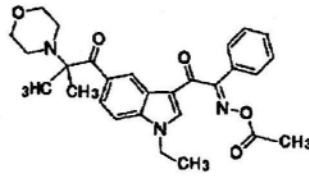


[0138]

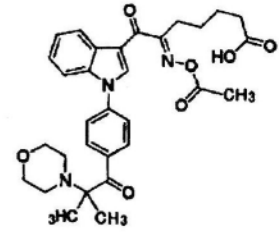
化合物No.2-16



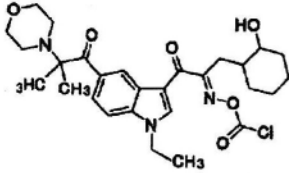
化合物No.2-17



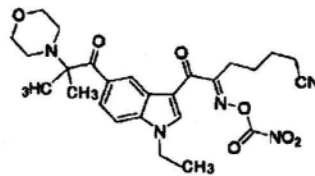
化合物No.2-18



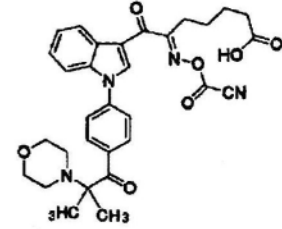
化合物No.2-19



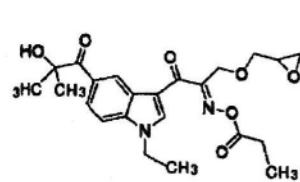
化合物No.2-20



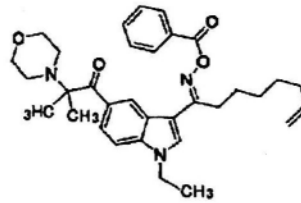
化合物No.2-21



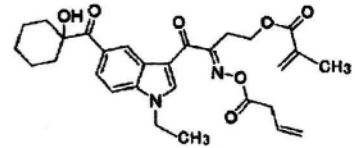
化合物No.2-22



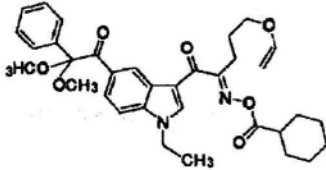
化合物No.2-23



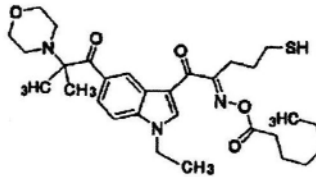
化合物No.2-24



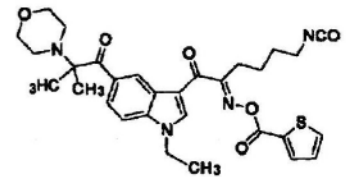
化合物No.2-25



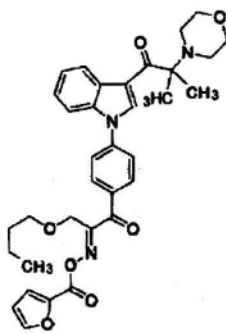
化合物No.2-26



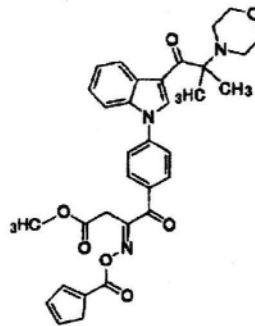
化合物No.2-27



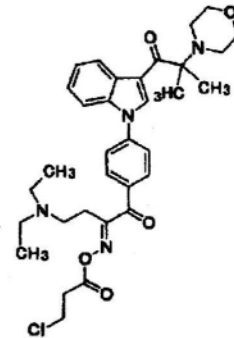
化合物No.2-28



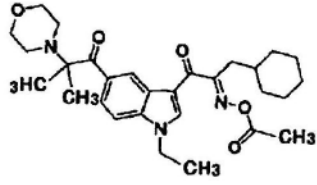
化合物No.2-29



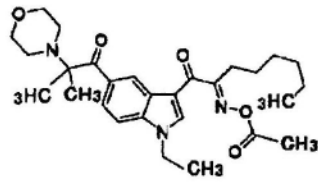
化合物No.2-30



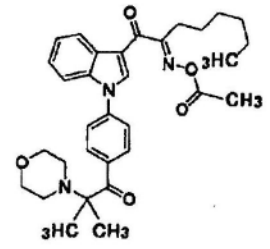
化合物No.2-31



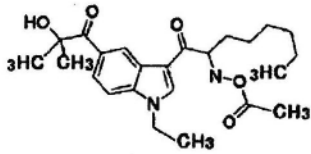
化合物No.2-32



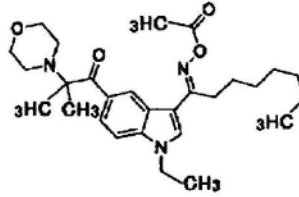
化合物No.2-33



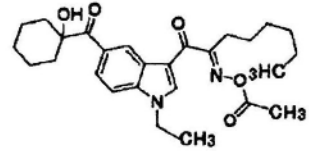
化合物No.2-34



化合物No.2-35

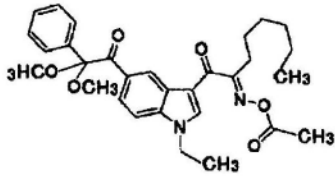


化合物No.2-36

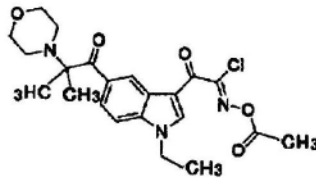


[0139]

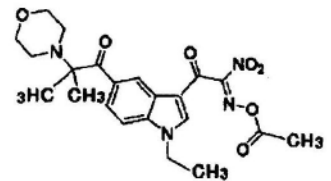
化合物No.2-37



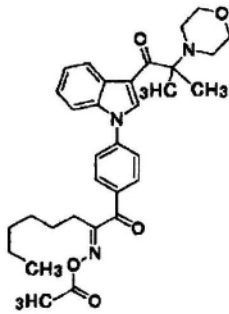
化合物No.2-38



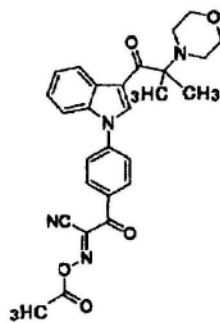
化合物No.2-39



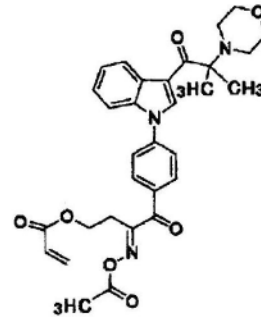
化合物No.2-40



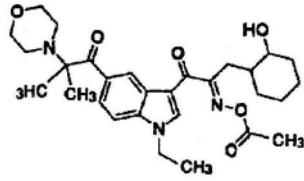
化合物No.2-41



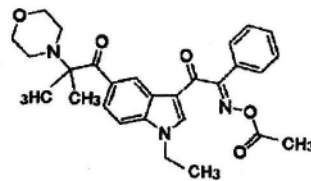
化合物No.2-42



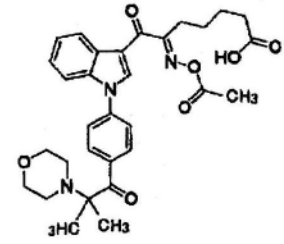
化合物No.2-43



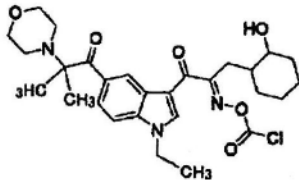
化合物No.2-44



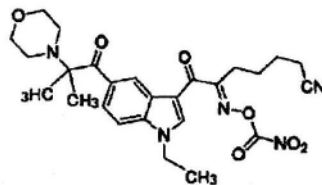
化合物No.2-45



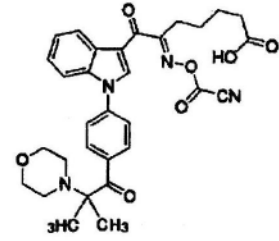
化合物No.2-46



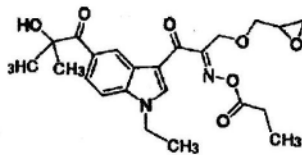
化合物No.2-47



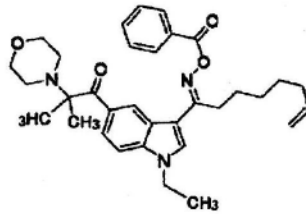
化合物No.2-48



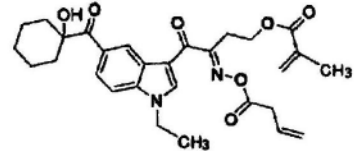
化合物No.2-49



化合物No.2-50

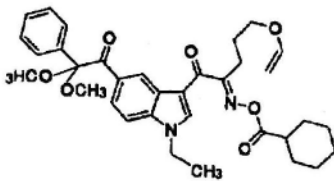


化合物No.2-51

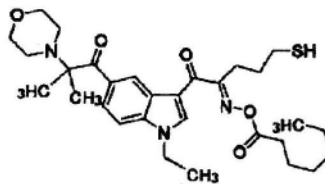


[0140]

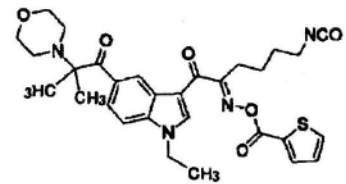
化合物No.2-52



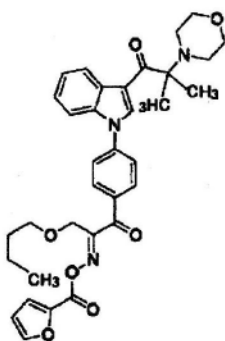
化合物No.2-53



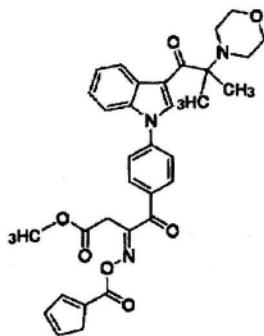
化合物No.2-54



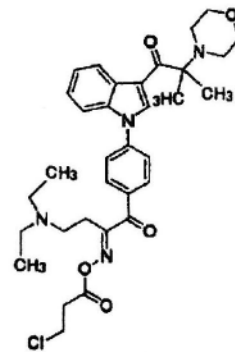
化合物No.2-55



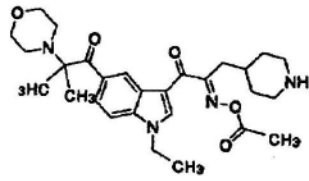
化合物No.2-56



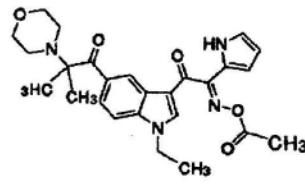
化合物No.2-57



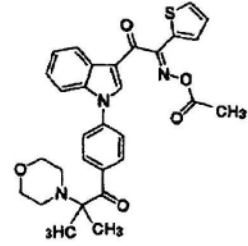
化合物No.2-58



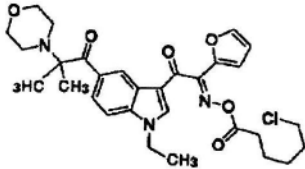
化合物No.2-59



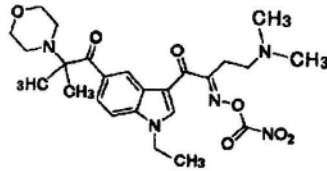
化合物No.2-60



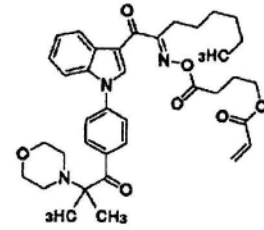
化合物No.2-61



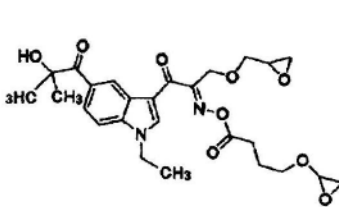
化合物No.2-62



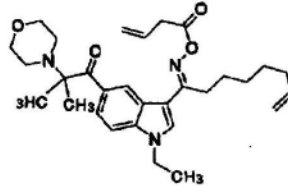
化合物No.2-63



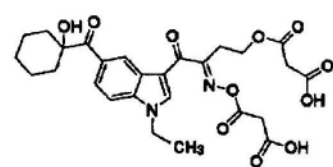
化合物No.2-64



化合物No.2-65

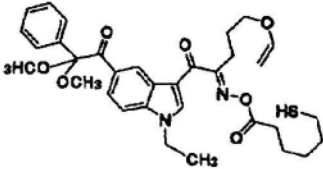


化合物No.2-66

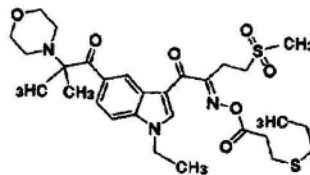


[0141]

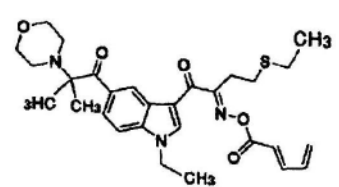
化合物No.2-67



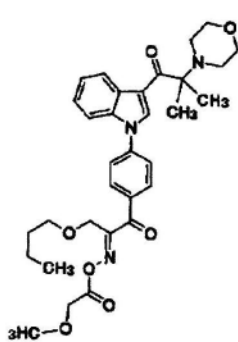
化合物No.2-68



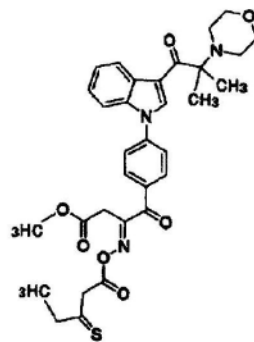
化合物No.2-69



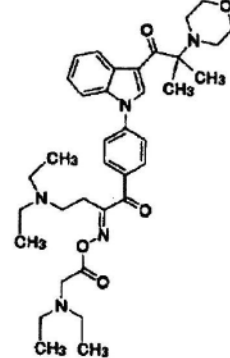
化合物No.2-70



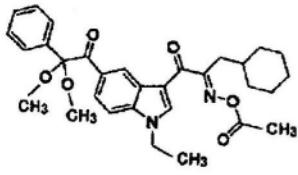
化合物No.2-71



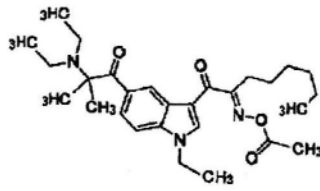
化合物No.2-72



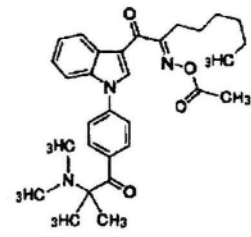
化合物No.2-73



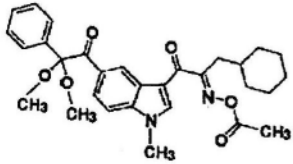
化合物No.2-74



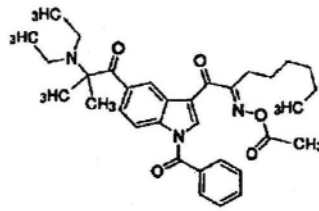
化合物No.2-75



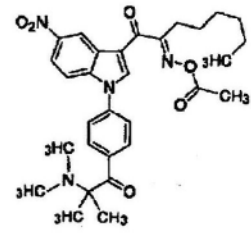
化合物No.2-76



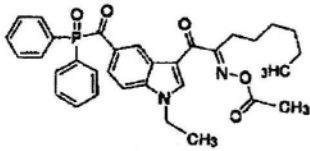
化合物No.2-77



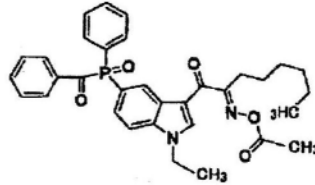
化合物No.2-78



化合物No.2-79

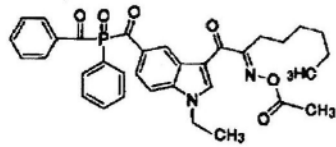


化合物No.2-80

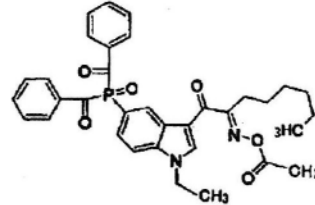


[0142]

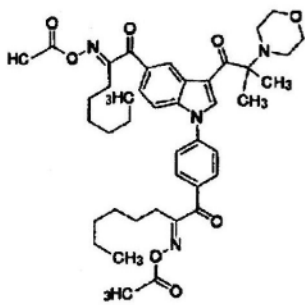
化合物No.2-82



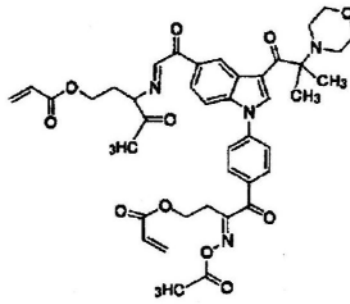
化合物No.2-83



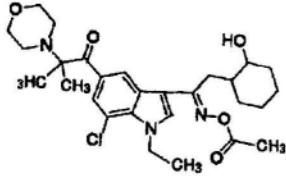
化合物No.2-84



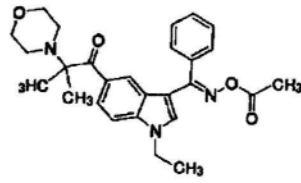
化合物No.2-85



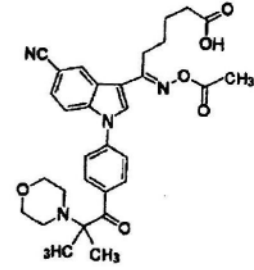
化合物No.2-86



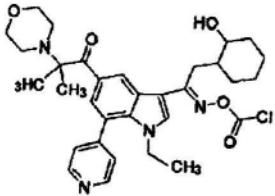
化合物No.2-87



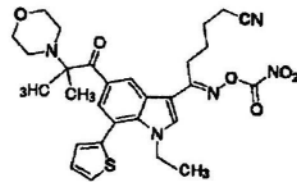
化合物No.2-88



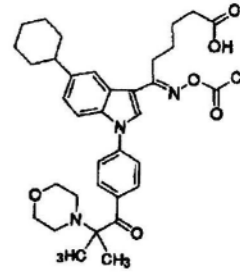
化合物No.2-89



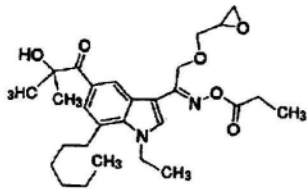
化合物No.2-90



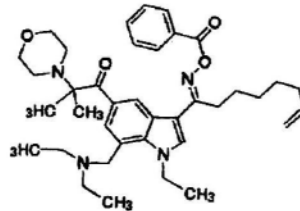
化合物No.2-91



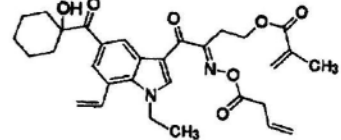
化合物No.2-92



化合物No.2-93

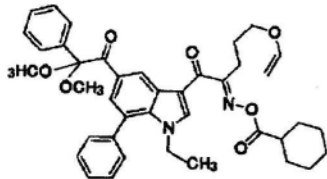


化合物No.2-94

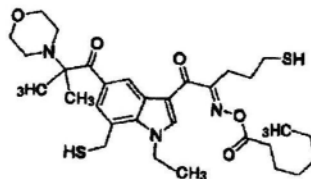


[0143]

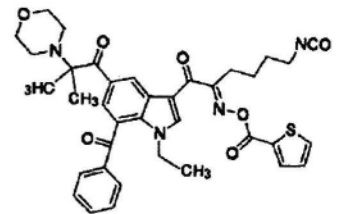
化合物No.2-95



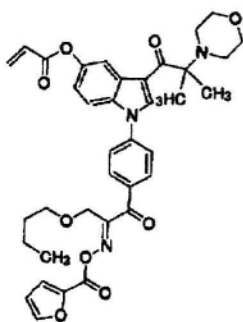
化合物No.2-96



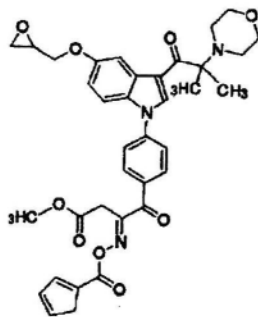
化合物No.2-97



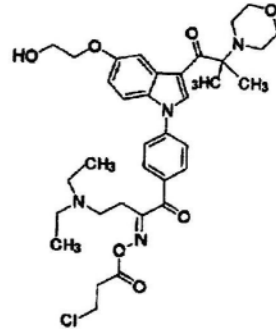
化合物No.2-98



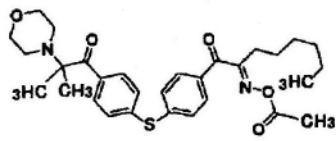
化合物No.2-99



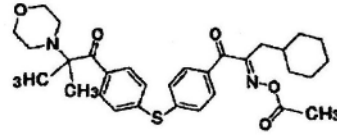
化合物No.2-100



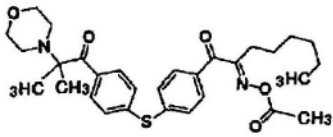
化合物No.3-1



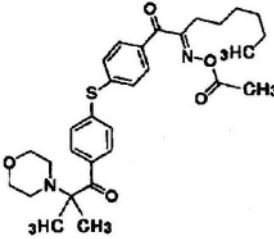
化合物No.3-2



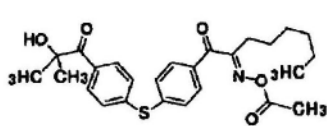
化合物No.3-3



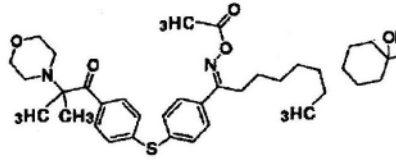
化合物No.3-4



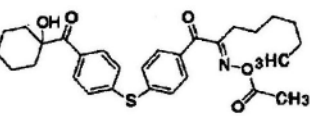
化合物No.3-5



化合物No.3-6

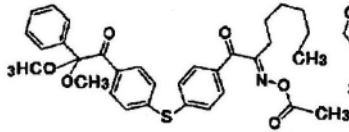


化合物No.3-7

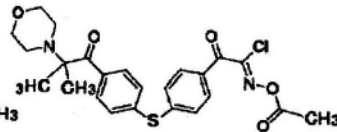


[0144]

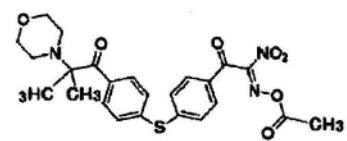
化合物No.3-8



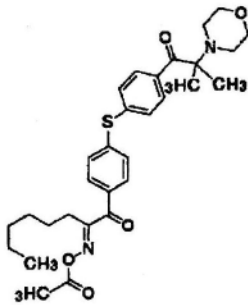
化合物No.3-9



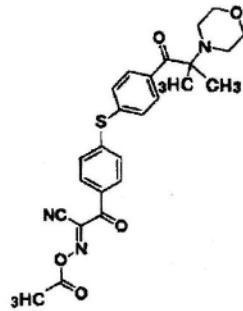
化合物No.3-10



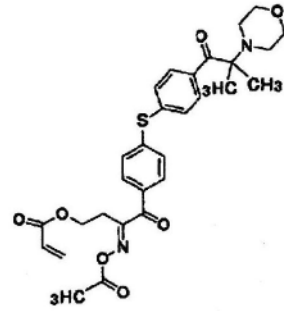
化合物No.3-11



化合物No.3-12

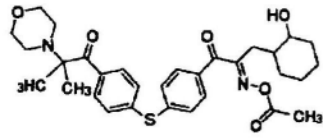


化合物No.3-13

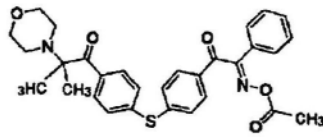


[0145]

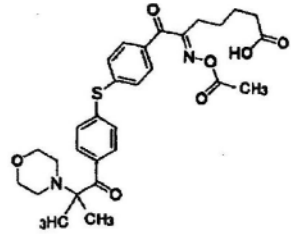
化合物No.3-14



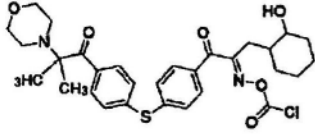
化合物No.3-15



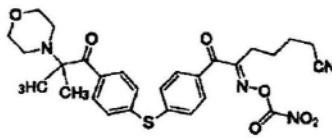
化合物No.3-16



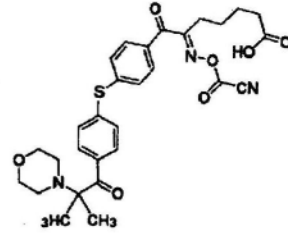
化合物No.3-17



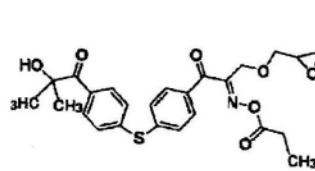
化合物No.3-18



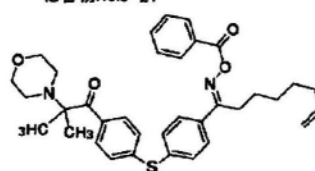
化合物No.3-19



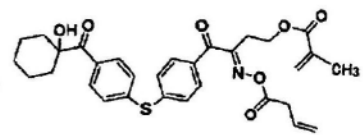
化合物No.3-20



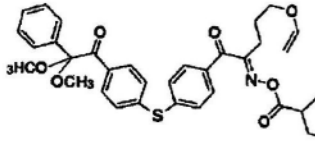
化合物No.3-21



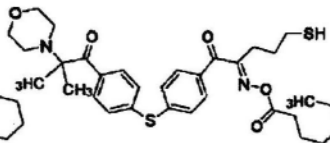
化合物No.3-22



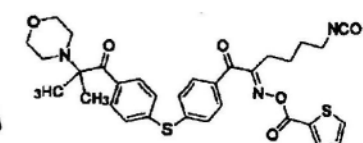
化合物No.3-23



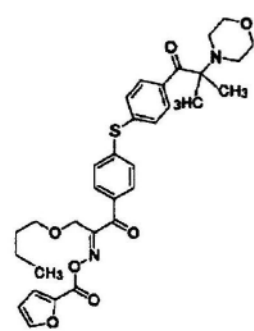
化合物No.3-24



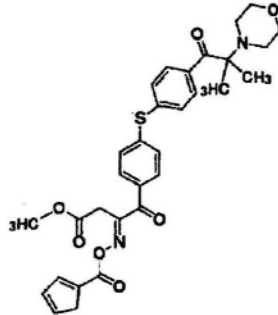
化合物No.3-25



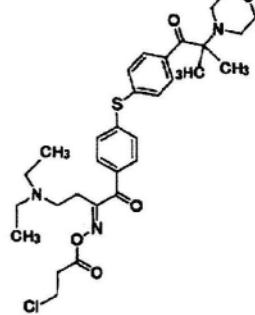
化合物No.3-26



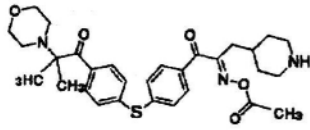
化合物No.3-27



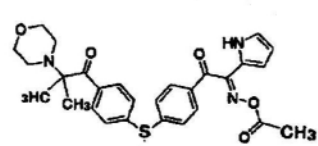
化合物No.3-28



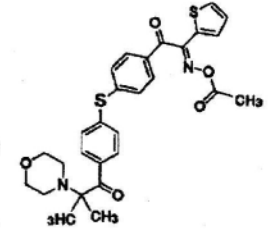
化合物No.3-29



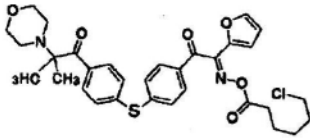
化合物No.3-30



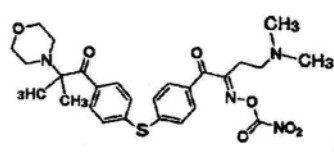
化合物No.3-31



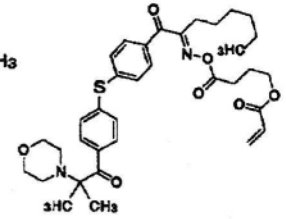
化合物No.3-32



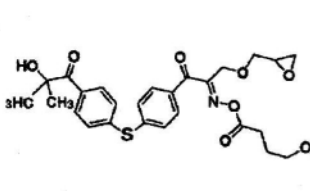
化合物No.3-33



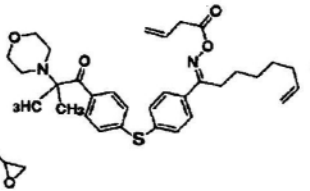
化合物No.3-34



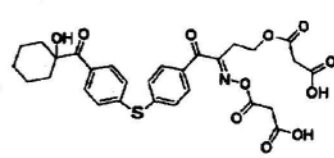
化合物No.3-35



化合物No.3-36

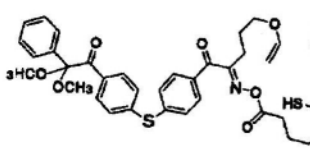


化合物No.3-37

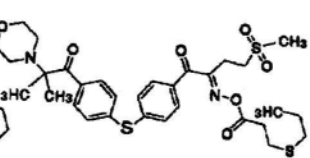


[0146]

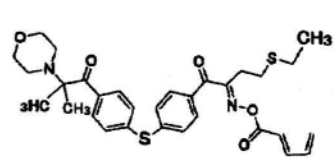
化合物No.3-38



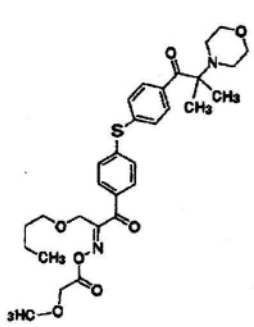
化合物No.3-39



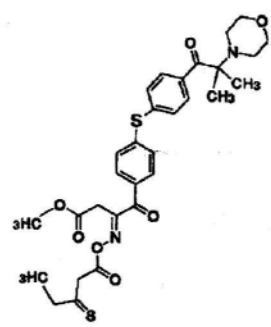
化合物No.3-40



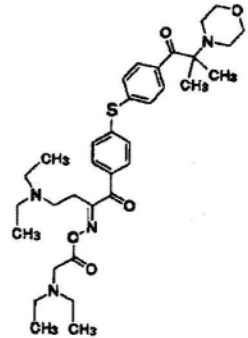
化合物No.3-41



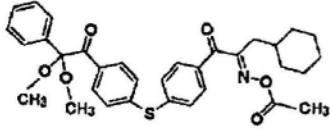
化合物No.3-42



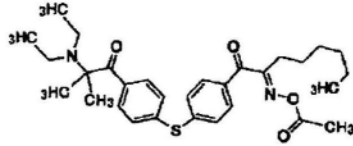
化合物No.3-43



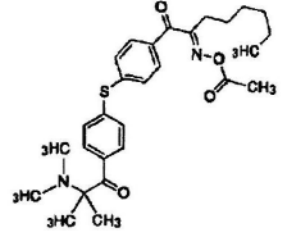
化合物No.3-44



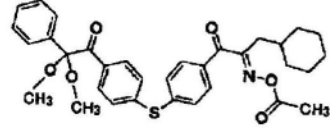
化合物No.3-45



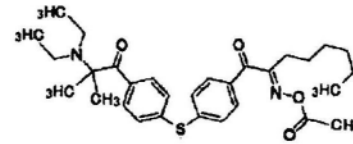
化合物No.3-46



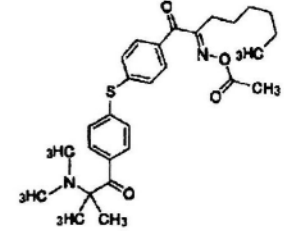
化合物No.3-47



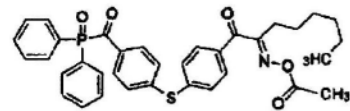
化合物No.3-48



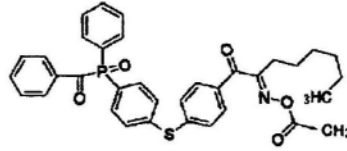
化合物No.3-49



化合物No.3-50

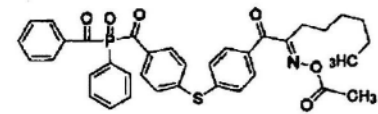


化合物No.3-51

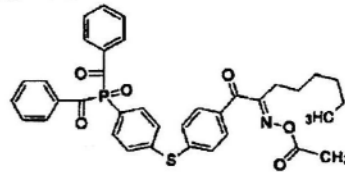


[0147]

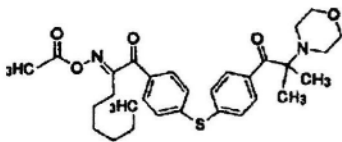
化合物No.3-52



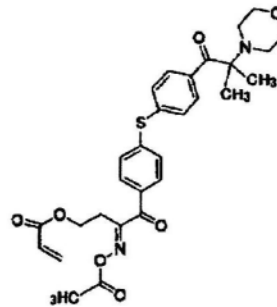
化合物No.3-53



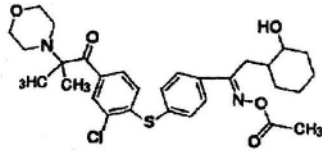
化合物No.3-54



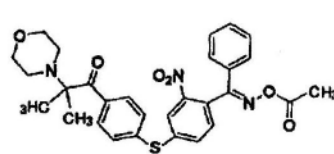
化合物No.3-55



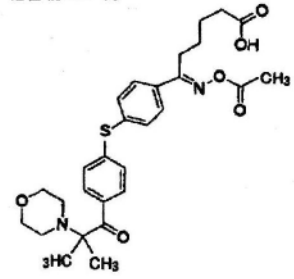
化合物No3-56



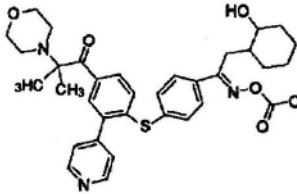
化合物No3-57



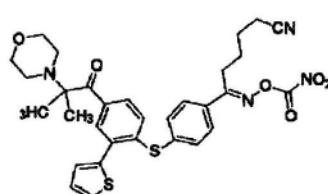
化合物No3-58



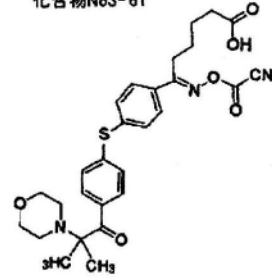
化合物No3-59



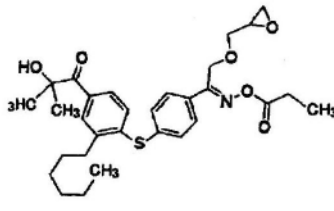
化合物No3-60



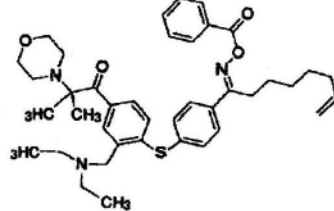
化合物No3-61



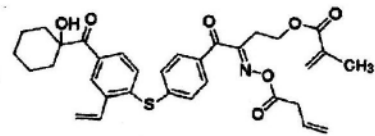
化合物No3-62



化合物No3-63

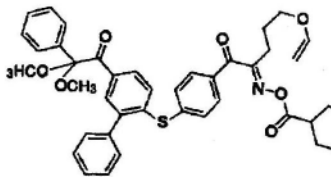


化合物No3-64

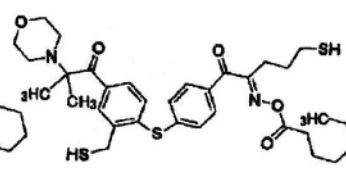


[0148]

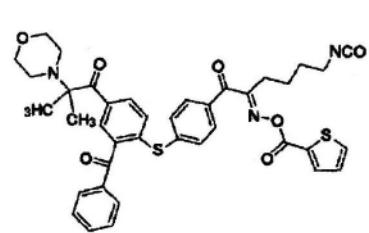
化合物No3-65



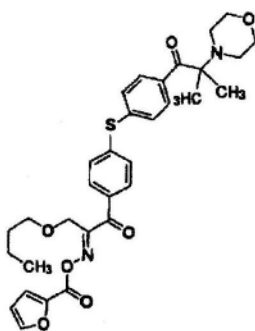
化合物No3-66



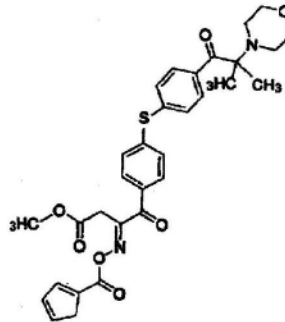
化合物No3-67



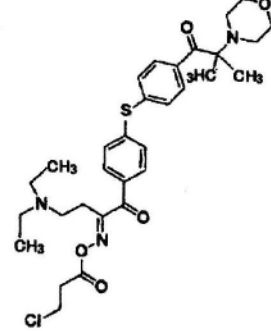
化合物No3-68



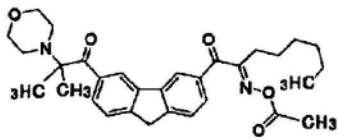
化合物No3-69



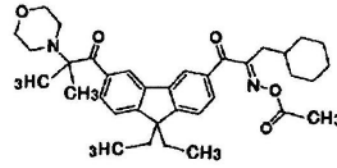
化合物No3-70



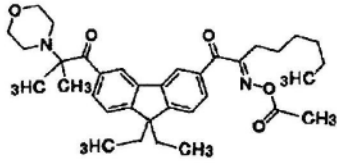
化合物No.4-1



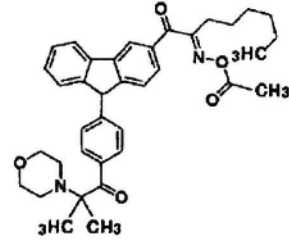
化合物No.4-2



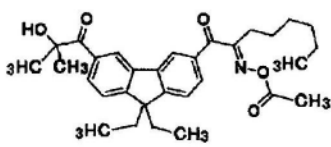
化合物No.4-3



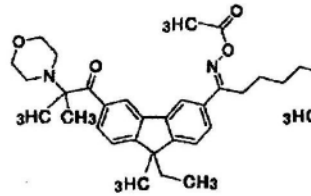
化合物No.4-4



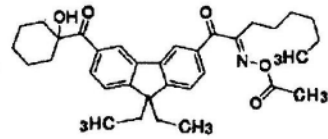
化合物No.4-5



化合物No.4-6

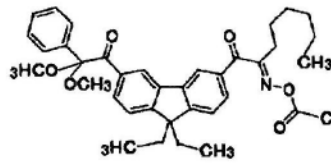


化合物No.4-7

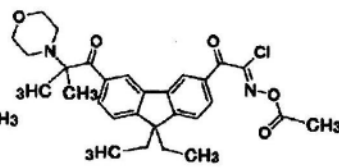


[0149]

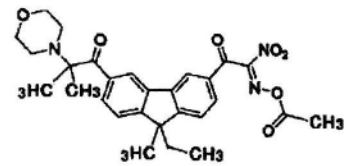
化合物No.4-8



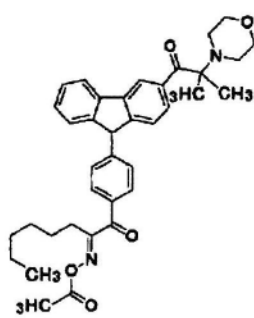
化合物No.4-9



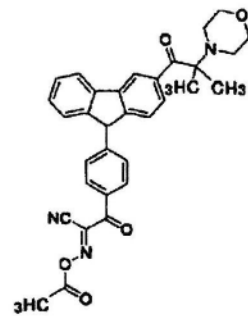
化合物No.4-10



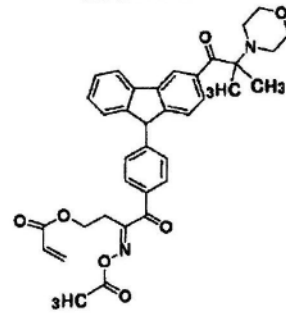
化合物No.4-11



化合物No.4-12

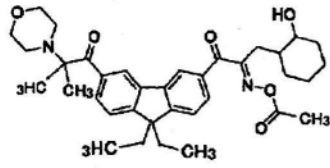


化合物No.4-13

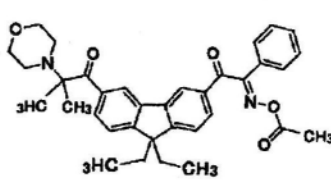


[0150]

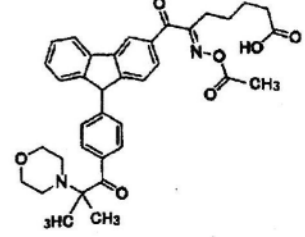
化合物No.4-14



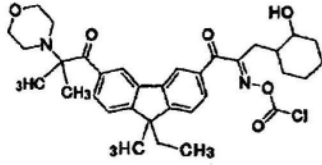
化合物No.4-15



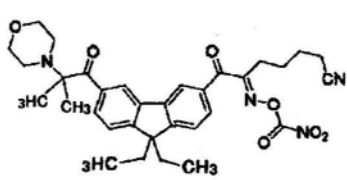
化合物No.4-16



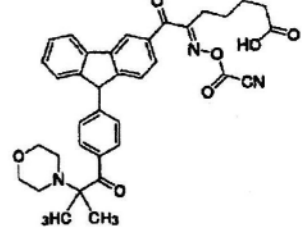
化合物No.4-17



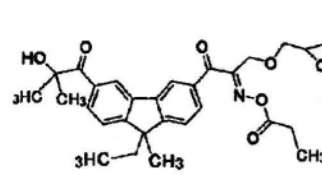
化合物No.4-18



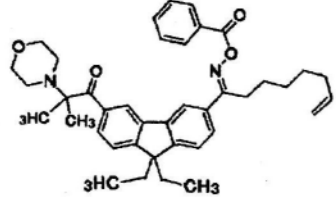
化合物No.4-19



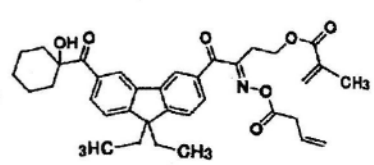
化合物No.4-20



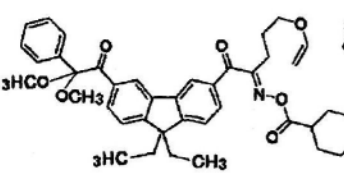
化合物No.4-21



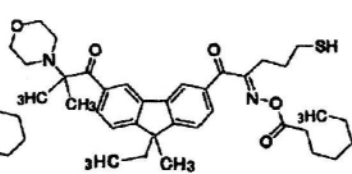
化合物No.4-22



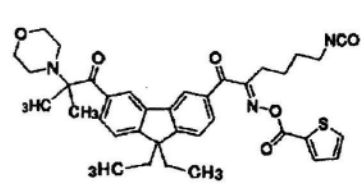
化合物No.4-23



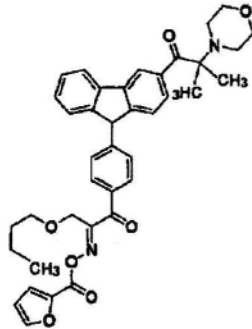
化合物No.4-24



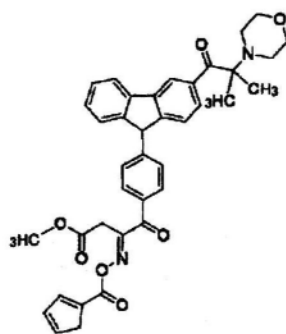
化合物No.4-25



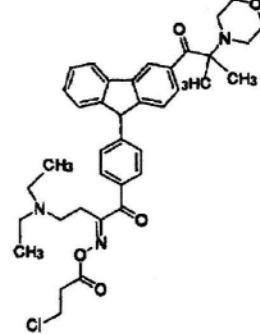
化合物No.4-26



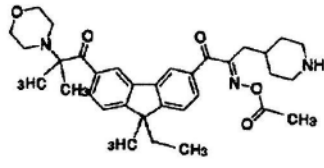
化合物No.4-27



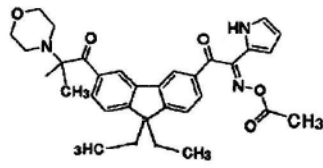
化合物No.4-28



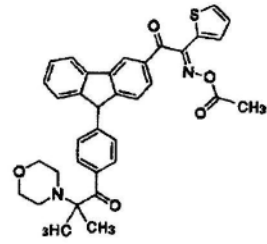
化合物No.4-29



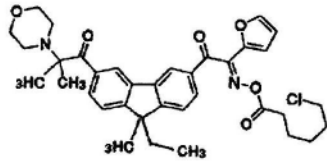
化合物No.4-30



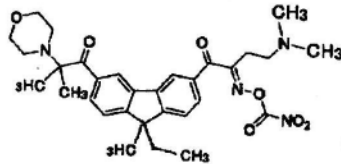
化合物No.4-31



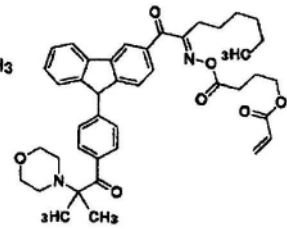
化合物No.4-32



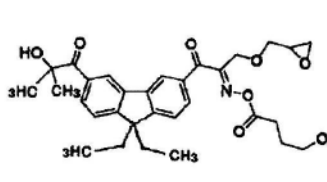
化合物No.4-33



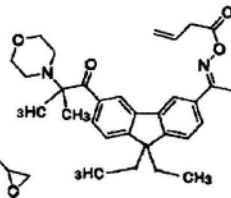
化合物No.4-34



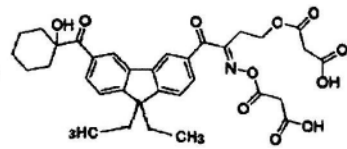
化合物No.4-35



化合物No.4-36

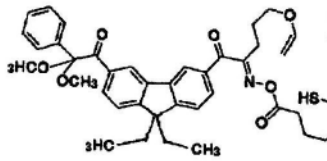


化合物No.4-37

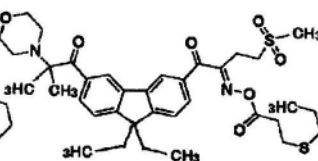


[0151]

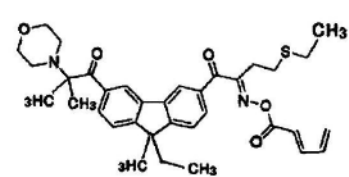
化合物No.4-38



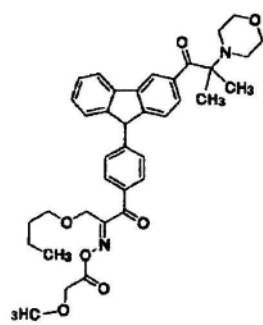
化合物No.4-39



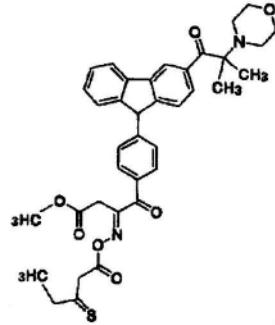
化合物No.4-40



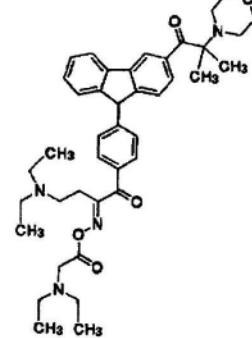
化合物No.4-41



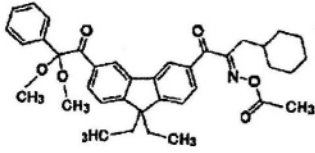
化合物No.4-42



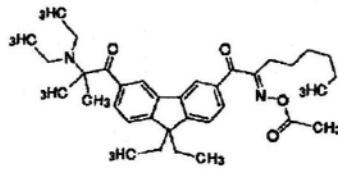
化合物No.4-43



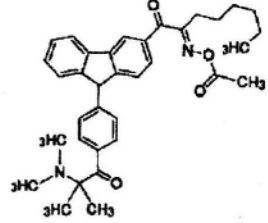
化合物No.4-44



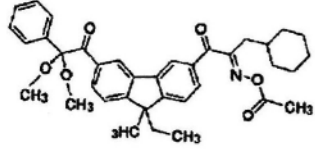
化合物No.4-45



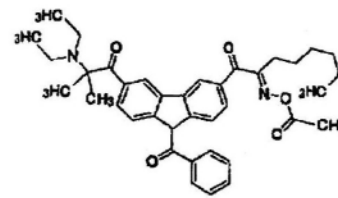
化合物No.4-46



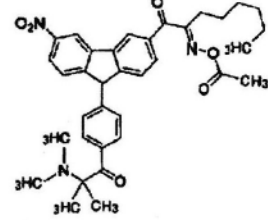
化合物No.4-47



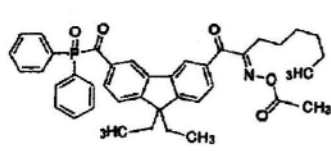
化合物No.4-48



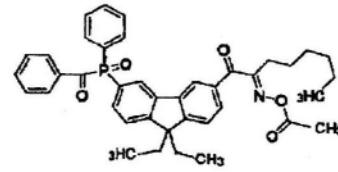
化合物No.4-49



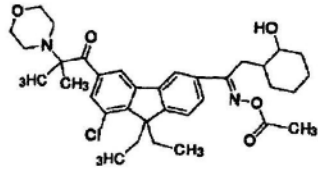
化合物No.4-50



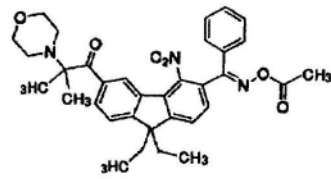
化合物No.4-51



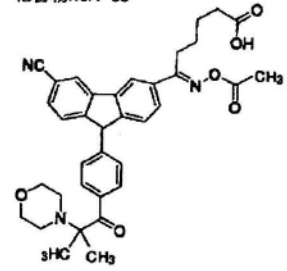
化合物No.4-56



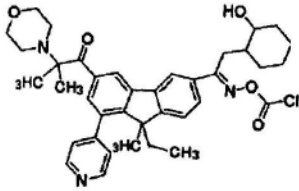
化合物No.4-57



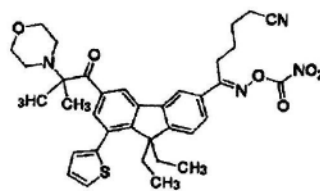
化合物No.4-58



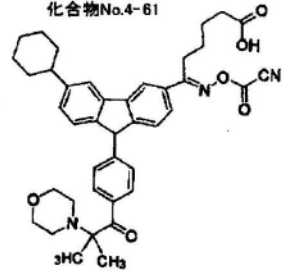
化合物No.4-59



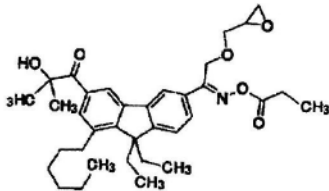
化合物No.4-60



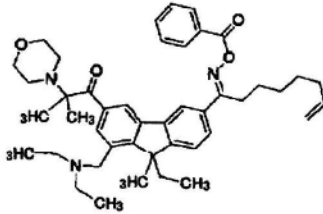
化合物No.4-61



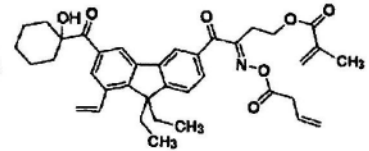
化合物No.4-62



化合物No.4-63

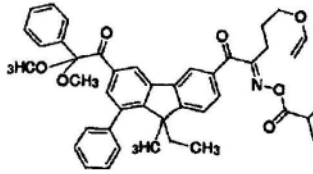


化合物No.4-64

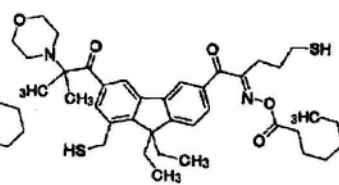


[0153]

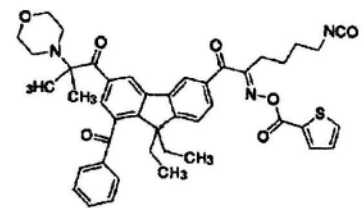
化合物No.4-65



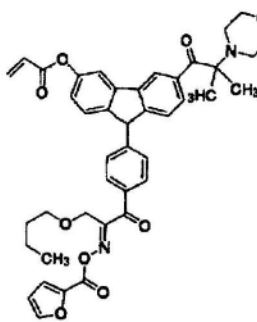
化合物No.4-66



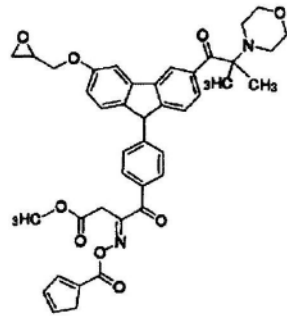
化合物No.4-67



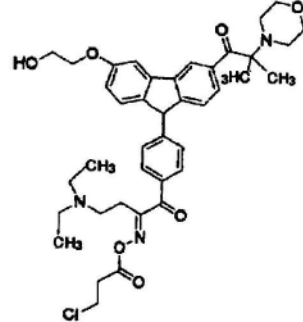
化合物No.4-68



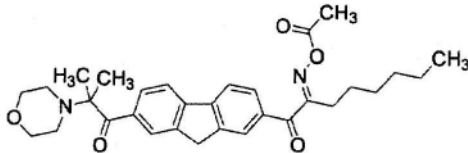
化合物No.4-69



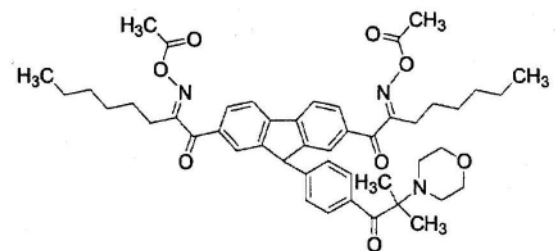
化合物No.4-70



化合物No. 4-71

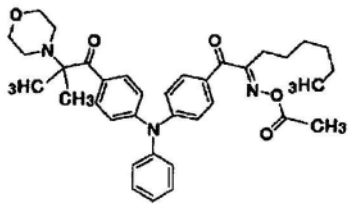


化合物No. 4-72

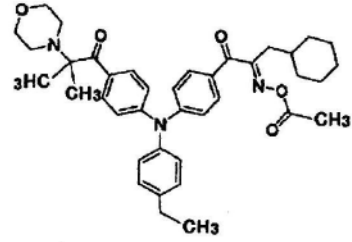


[0154]

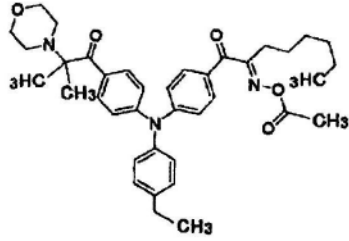
化合物No.5-1



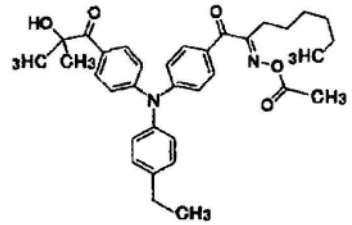
化合物No.5-2



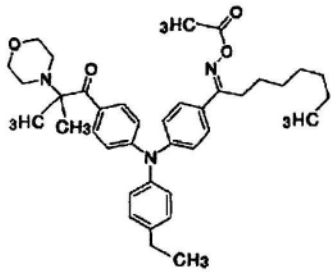
化合物No.5-3



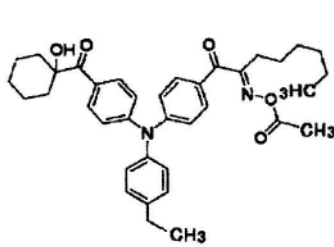
化合物No.5-4



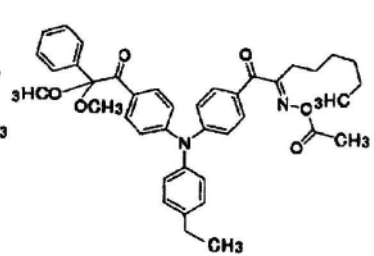
化合物No.5-5



化合物No.5-6

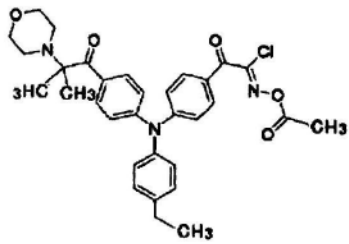


化合物No.5-7

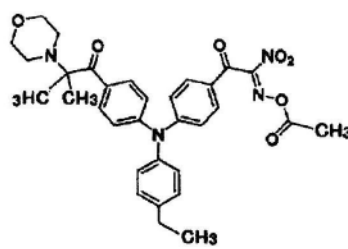


[0155]

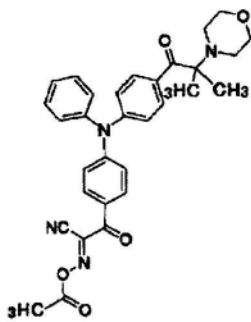
化合物No.5-8



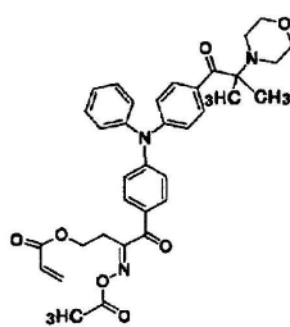
化合物No.5-9



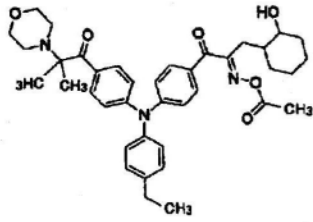
化合物No.5-10



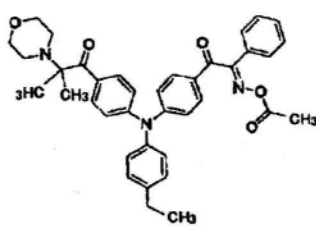
化合物No.5-11



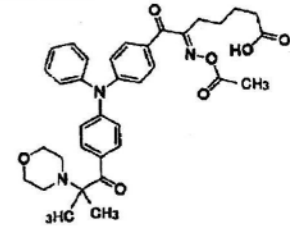
化合物No.5-12



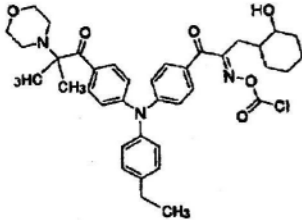
化合物No.5-13



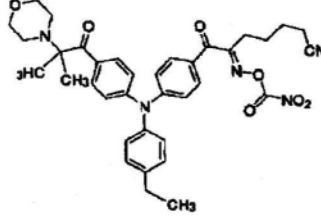
化合物No.5-14



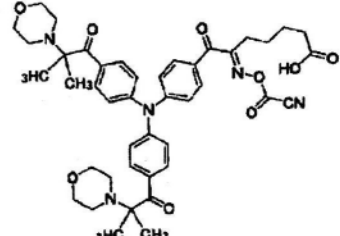
化合物No.5-15



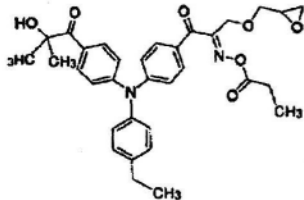
化合物No.5-16



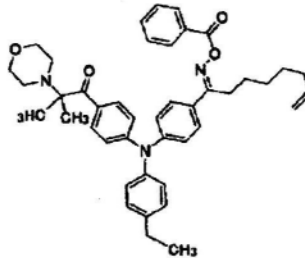
化合物No.5-17



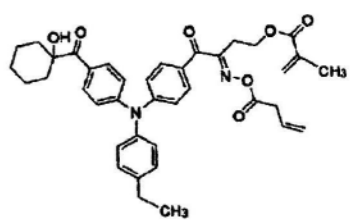
化合物No.5-18



化合物No.5-19

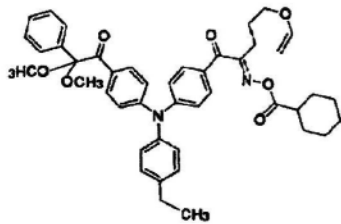


化合物No.5-20

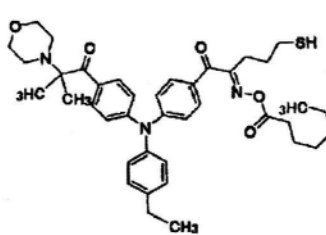


[0156]

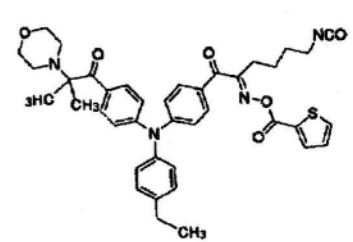
化合物No.5-21



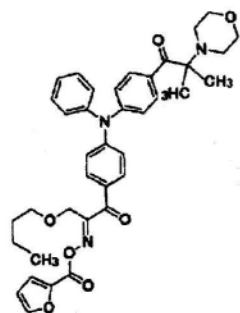
化合物No.5-22



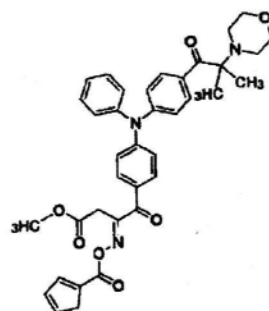
化合物No.5-23



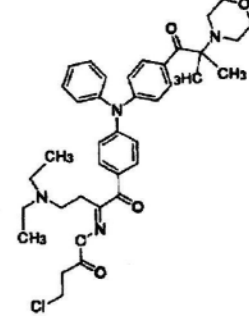
化合物No.5-24



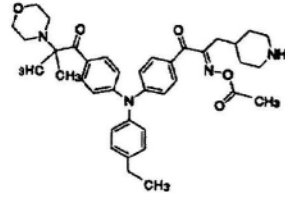
化合物No.5-25



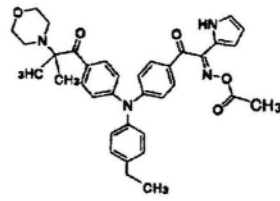
化合物No.5-26



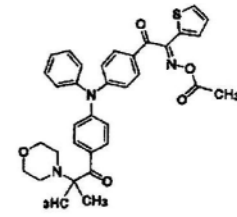
化合物No.5-27



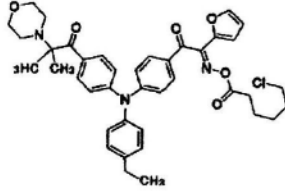
化合物No.5-28



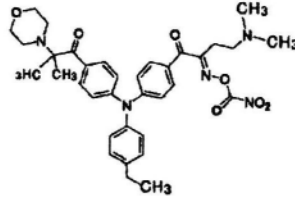
化合物No.5-29



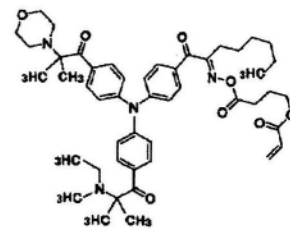
化合物No.5-30



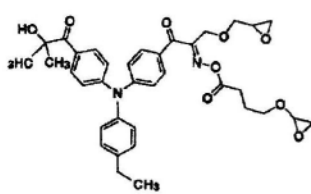
化合物No.5-31



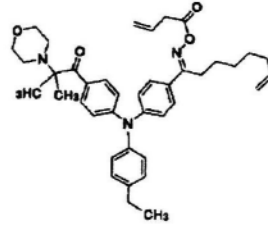
化合物No.5-32



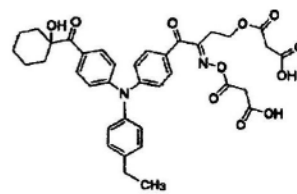
化合物No.5-33



化合物No.5-34

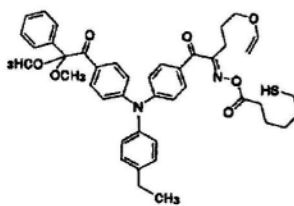


化合物No.5-35

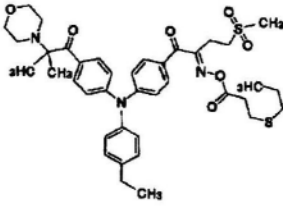


[0157]

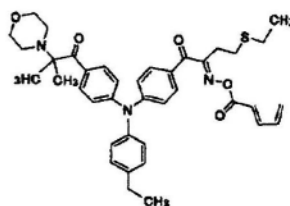
化合物No.5-36



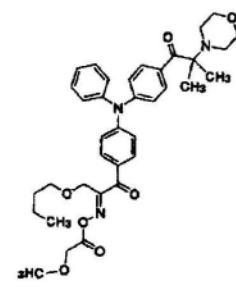
化合物No.5-37



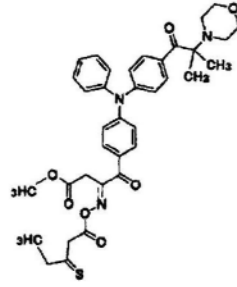
化合物No.5-38



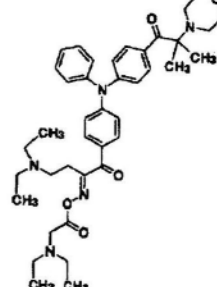
化合物No.5-39



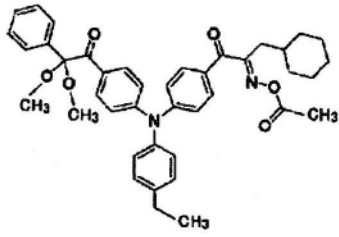
化合物No.5-40



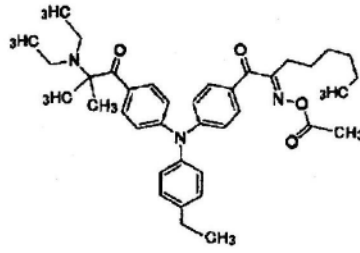
化合物No.5-41



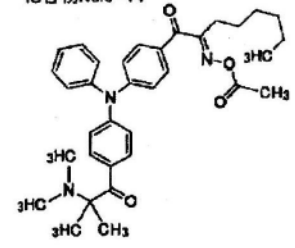
化合物No.5-42



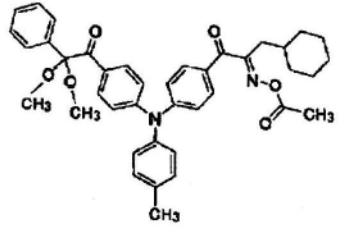
化合物No.5-43



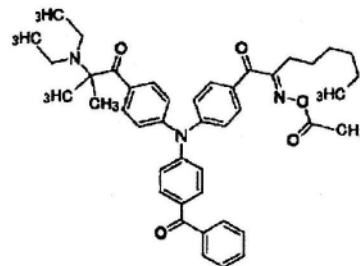
化合物No.5-44



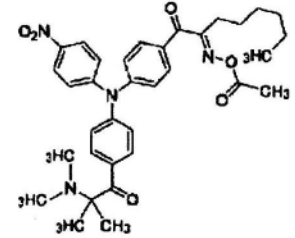
化合物No.5-45



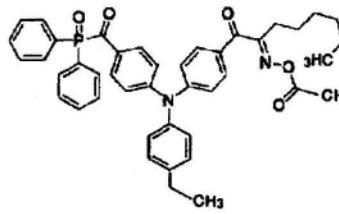
化合物No.5-46



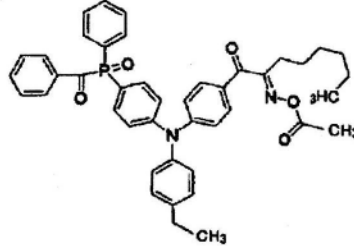
化合物No.5-47



化合物No.5-48

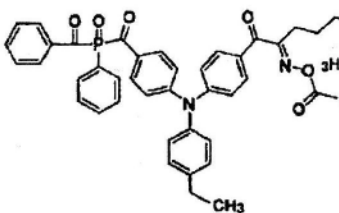


化合物No.5-49

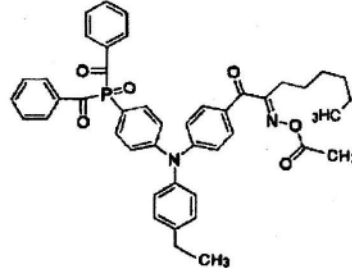


[0158]

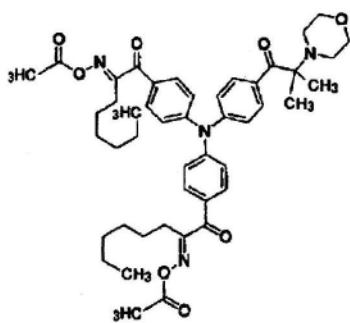
化合物No.5-50



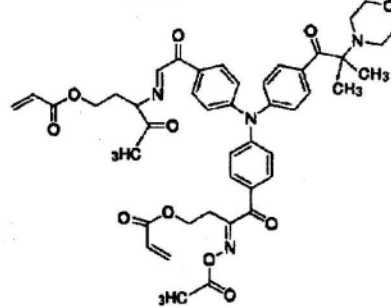
化合物No.5-51



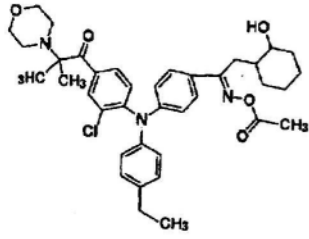
化合物No.5-52



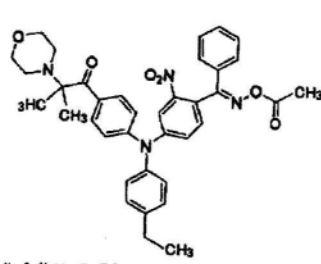
化合物No.5-53



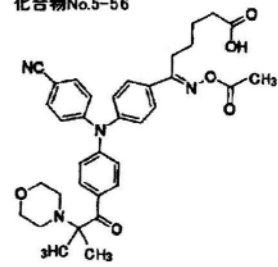
化合物No.5-54



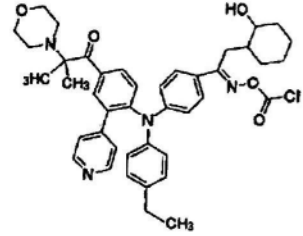
化合物No.5-55



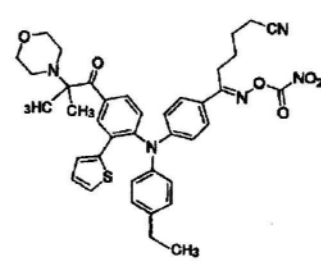
化合物No.5-56



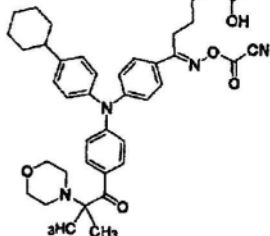
化合物No.5-57



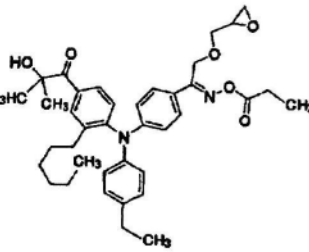
化合物No.5-58



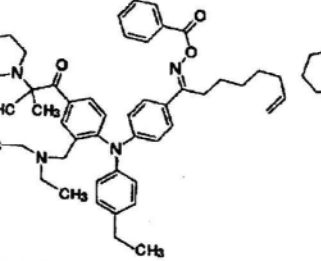
化合物No.5-59



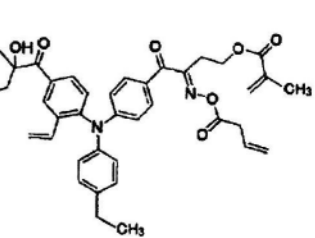
化合物No.5-60



化合物No.5-61

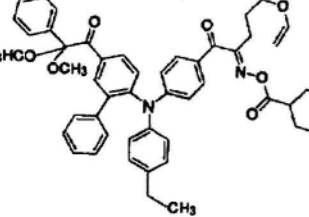


化合物No.5-62

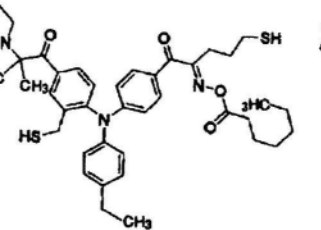


[0159]

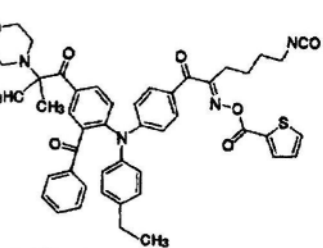
化合物No.5-63



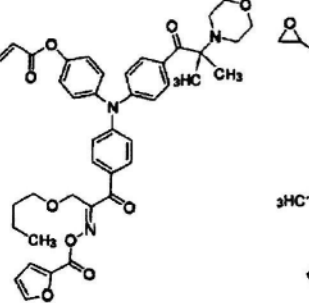
化合物No.5-64



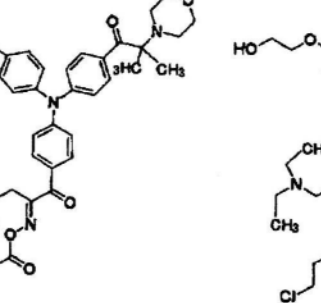
化合物No.5-65



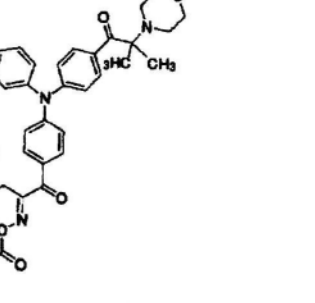
化合物No.5-66



化合物No.5-67



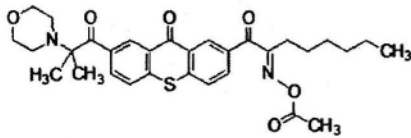
化合物No.5-68



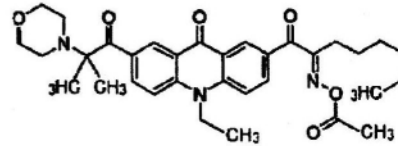
[0160]

作为本发明的脲酯化合物的例子,还可以举出以下的化合物。

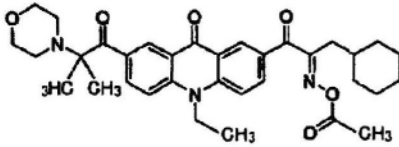
化合物No.6-1



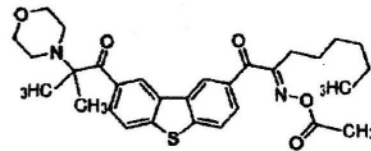
化合物No.6-2



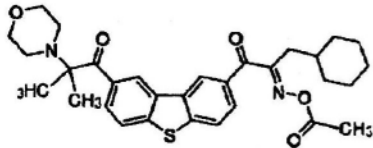
化合物No.6-3



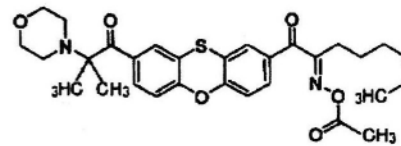
化合物No.6-4



化合物No.6-5

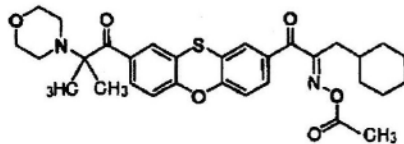


化合物No.6-6

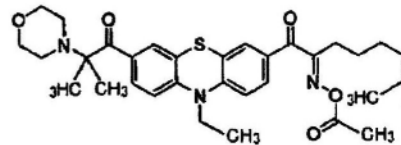


[0161]

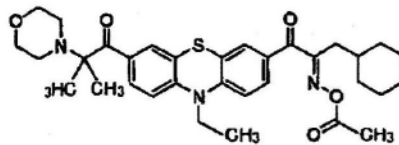
化合物No.6-7



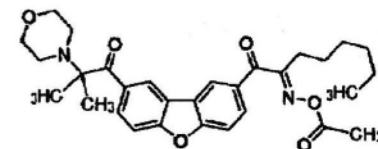
化合物No.6-8



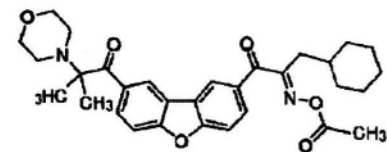
化合物No.6-9



化合物No.6-10

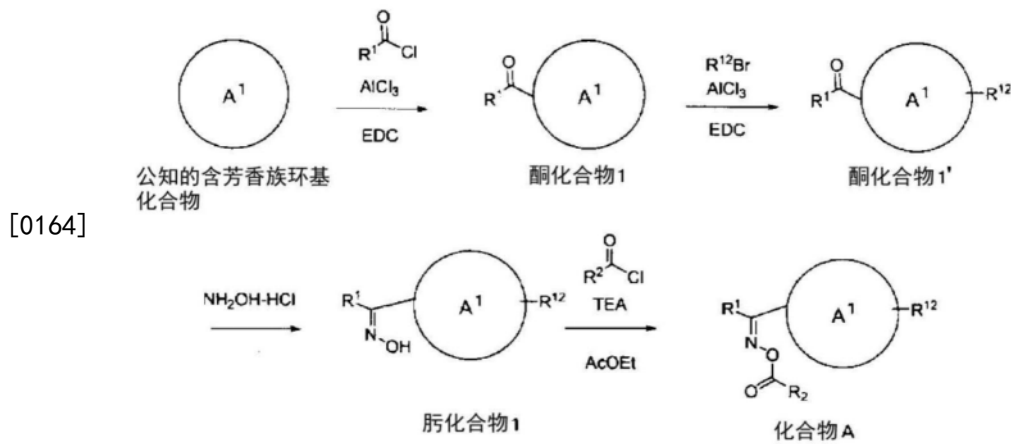


化合物No.6-11

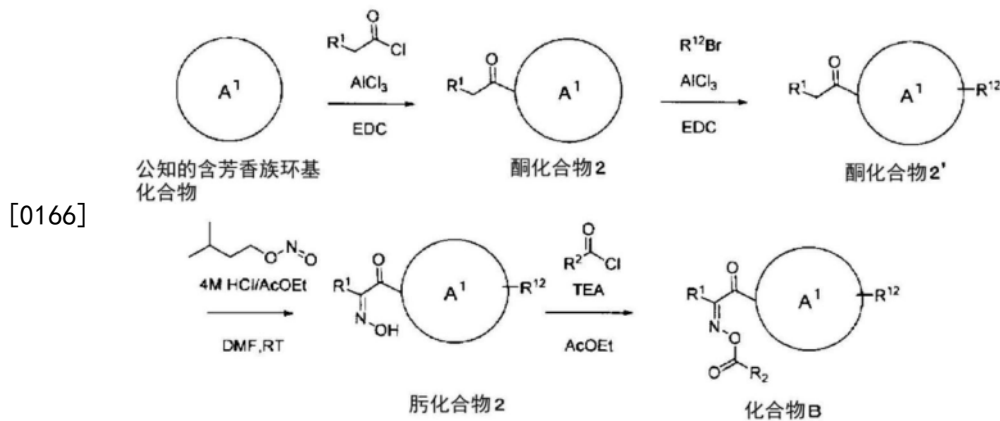


[0162] 在同一分子内具有通式(I)所示的基团和上述光自由基裂解性基团的化合物没有特别限定,例如可以以下述所示的方法合成。

[0163] 通式(I)中的 $n=0$ 的情况下,使公知的含芳香族环化合物与公知且市售的酰氯反应从而得到酮化合物1,使酮化合物1与具有光自由基裂解性基团的溴化物反应,从而得到酮化合物1',使酮化合物1'与盐酸羟基胺反应,由此得到肟化合物1。接着,在三乙胺(TEA)存在下使肟化合物1与酰氯反应,从而得到通式(I)所示的本发明的肟酯化合物A。肟化合物和肟酯化合物也可以利用日本专利4223071号报中记载的方法制造。



[0165] 通式(I)中的n为1、通式(II)中的c=0的情况下,可以举出依据下述反应式,通过以下方法而制造的方法。即,使公知的含芳香族环化合物与酰氯反应,从而得到酮化合物2,使酮化合物2与具有光自由基裂解性基团的溴化物反应,从而得到酮化合物2',使酮化合物2'与亚硝酸异丁酯反应,从而得到肟化合物2。接着,在TEA存在下使肟化合物2与酸酐或酰氯反应,从而得到通式(I)所示的本发明的肟酯化合物B。



[0167] 以上说明的本发明的新型的肟酯化合物在医药、农药、产碱剂和聚合引发剂等中是有用的,特别是作为聚合引发剂(光聚合引发剂或热聚合引发剂)是有用的。另外,本发明的新型的肟酯化合物也可以适合作为敏化剂使用。

[0168] 本发明的聚合性组合物含有本发明的聚合引发剂(A)和烯属不饱和化合物(B),作为任意成分,也可以组合含有着色剂(C)、碱显影性化合物(D)、无机化合物、溶剂等成分。

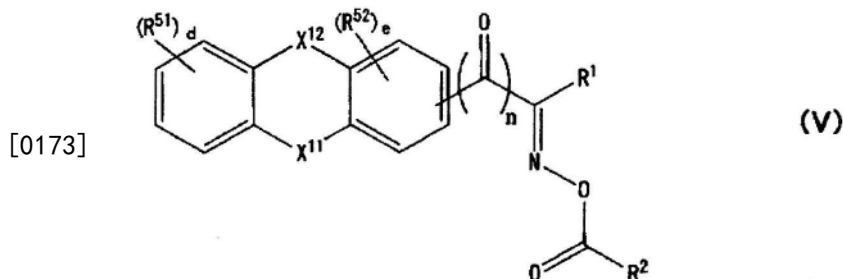
[0169] 本发明的聚合引发剂(A)含有至少一种在同一分子内具有通式(I)所示的基团和上述光自由基裂解性基团的化合物,也可以组合使用其他聚合引发剂。本发明的聚合引发剂(A)中的本发明的肟酯化合物的含量优选30~100质量%、更优选50~100质量%。另外,本发明的聚合引发剂(A)作为烯属不饱和化合物(B)的聚合引发剂是有用的。

[0170] 作为不属于本发明的肟酯化合物的其他光聚合引发剂,只要通过光照射而产生自由基就没有特别限制,可以使用以往已知的化合物,例如可以示例肟酯系化合物、苯乙酮系化合物、苯偶酰系化合物、二苯甲酮系化合物和噻吨酮系化合物等作为优选例。

[0171] 作为肟酯系化合物,可以举出具有通式(I)所示的基团的化合物等,光聚合引发剂中,从灵敏度良好的方面出发,可以优选用于本发明的聚合性组合物。

[0172] 这些肟酯系化合物中,从灵敏度高的方面出发,通式(V)所示的化合物特别优选

于本发明的聚合性组合物。



[0174] 此处,通式(V)中, R^1 、 R^2 和 n 分别与通式(I)中的 R^1 、 R^2 和 n 相同,

[0175] R^{51} 和 R^{52} 各自独立地表示氢原子、硝基、氰基、碳原子数1~20的烃基或含有杂环的碳原子数2~20的基团,作为碳原子数1~20的烃基,优选碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳基烷基,

[0176] X^{11} 表示氧原子、硫原子、硒原子、 $CR^{53}R^{54}$ 、 CO 、 NR^{55} 或 PR^{56} ,

[0177] X^{12} 表示无键合、直接键合、碳原子数1~20的烃基、 CO ,

[0178] $R^{53} \sim R^{56}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烃基或含有杂环的碳原子数2~20的基团, $R^{53} \sim R^{56}$ 所示的基团中的氢原子也有时被卤素原子、硝基、氰基、羟基、氨基、羧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、巯基、异氰酸酯基、含杂环基所取代,

[0179] $R^{51} \sim R^{56}$ 所示的基团中的亚甲基在氧不相邻的条件下也有时被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SCO-$ 或 $-COS-$ 所取代,

[0180] $R^{51} \sim R^{56}$ 也有时各自独立地与邻接的任意苯环一起形成环,

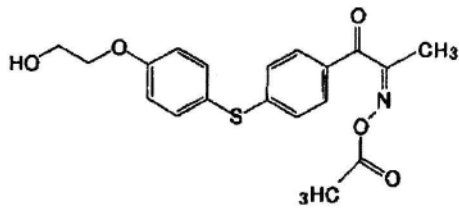
[0181] d 表示0~4的数, e 表示0~3的数。

[0182] 通式(V)中的 $R^{51} \sim R^{56}$ 所示的碳原子数1~20的烃基与 R^1 等中记载的碳原子数1~20的烃基同样。

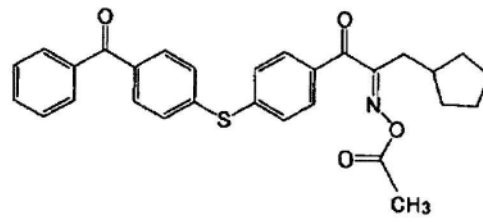
[0183] 通式(V)中的 $R^{51} \sim R^{56}$ 所示的、含有杂环的碳原子数2~20的基团与上述 R^1 等中记载的含有杂环的碳原子数2~20的基团同样。

[0184] 通式(V)所示的优选的脲酯系化合物例如可以举出下述的化合物No.A2-1~No.A2-28。但是,本发明的聚合性组合物中使用的聚合引发剂(A)不受以下的化合物的任何限制。

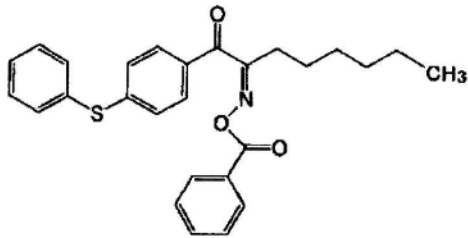
化合物No.A 2-1



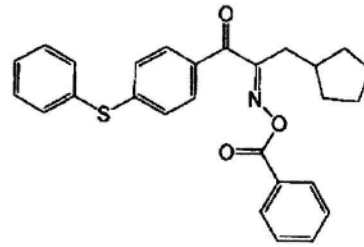
化合物No.A 2-2



化合物No.A 2-3

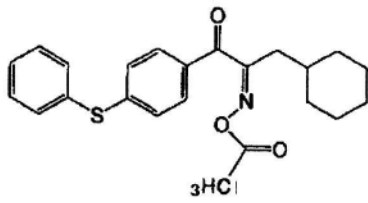


化合物No.A 2-4

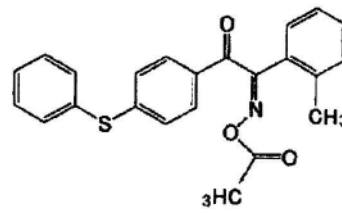


[0185]

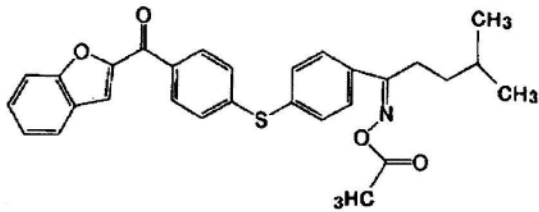
化合物No.A 2-5



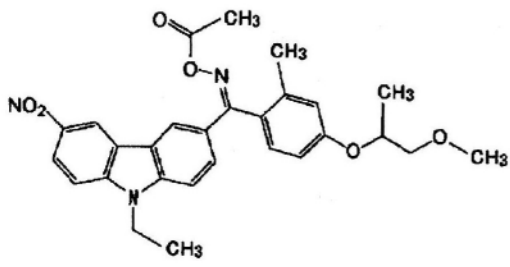
化合物No.A 2-6



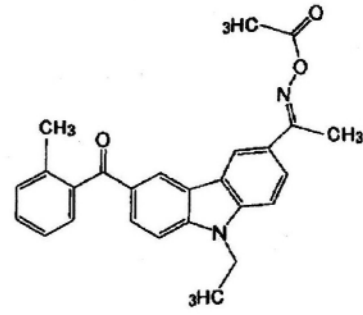
化合物No.A 2-7



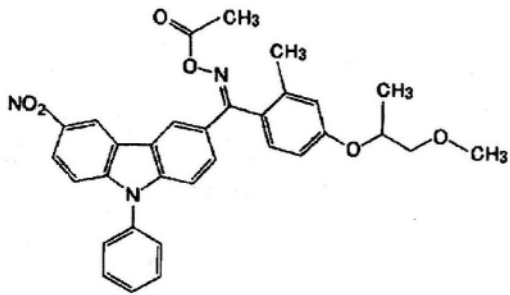
化合物No.A2-8



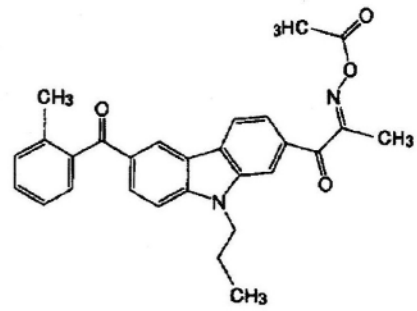
化合物No.A2-9



化合物No.A2-10

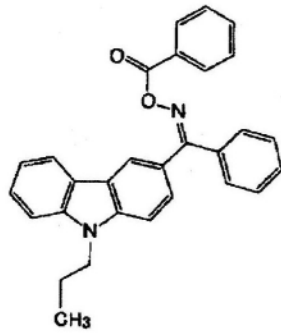


化合物No.A2-11

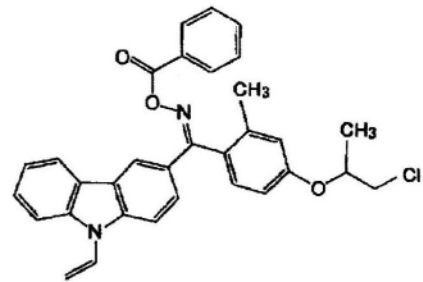


[0186]

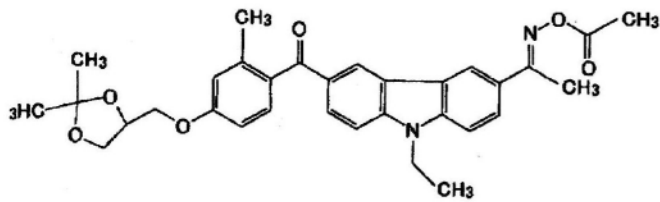
化合物No.A2-12



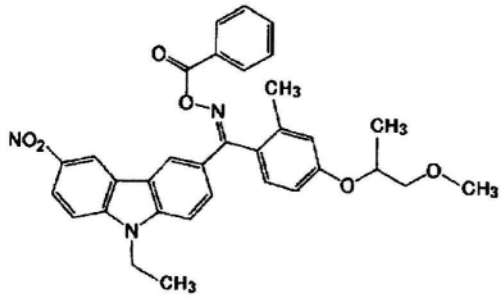
化合物No.A2-13



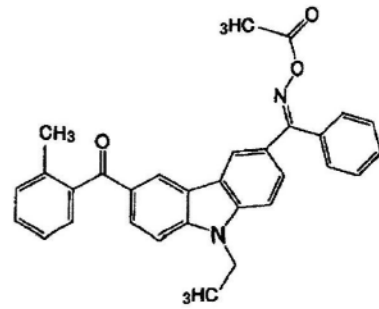
化合物No.A2-14



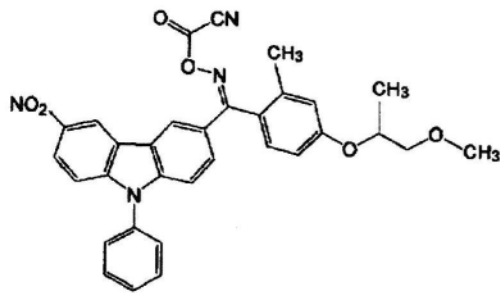
化合物No.A2-15



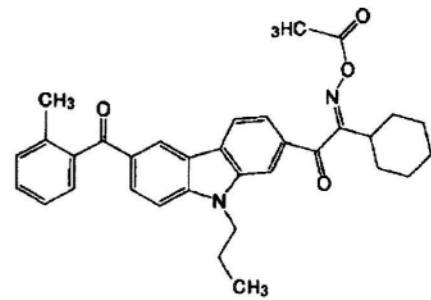
化合物No.A2-16



化合物No.A2-17

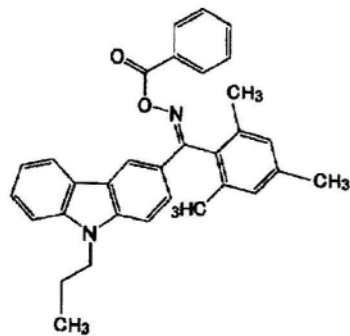


化合物No.A2-18

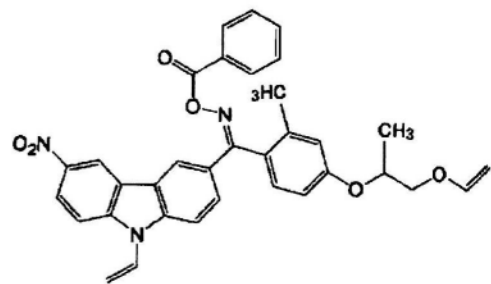


[0187]

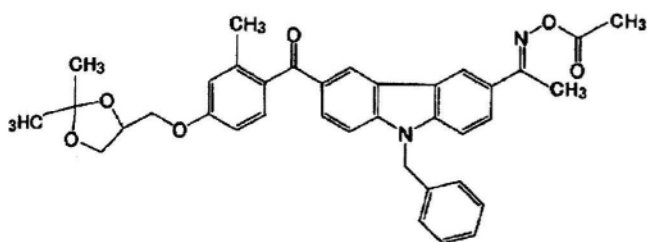
化合物No.A2-19



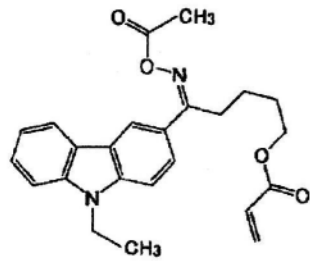
化合物No.A2-20



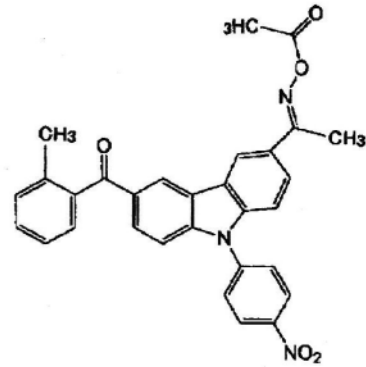
化合物No.A2-21



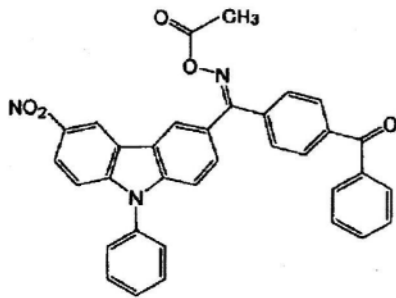
化合物No.A2-22



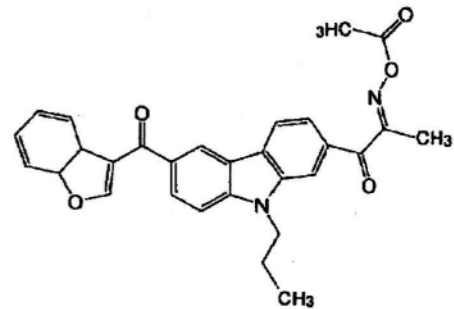
化合物No.A2-23



化合物No.A2-24

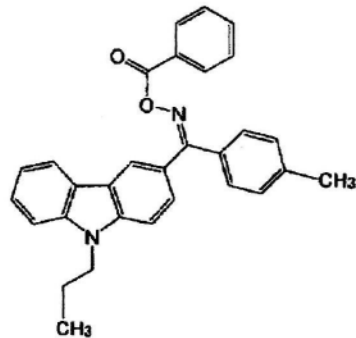


化合物No.A2-25

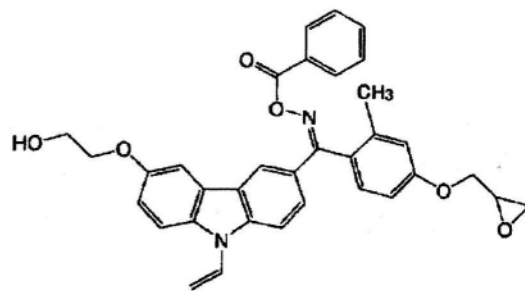


[0188]

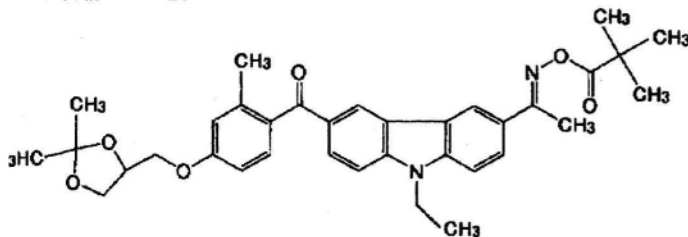
化合物No.A2-26



化合物No.A2-27



化合物No.A2-28



[0189] 通式(V)中, X^{11} 为硫原子、且 X^{12} 为无键合的情况下,成为化合物No.A2-1~A2-7所示的具有二苯基硫醚骨架的脲酯系化合物,作为聚合引发剂组合使用,从而在可以得到灵敏度良好的聚合性组合物的方面优选。

[0190] 通式(V)中, X^{11} 为 NR^{55} 、且 X^{12} 为直接键合的情况下,成为化合物No.A2-8~A2-28所示的具有咪唑骨架的脲酯系化合物,在可以得到灵敏度良好的聚合性组合物的方面特别优选。

[0191] 作为苯乙酮系化合物,例如可以举出二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙

烷-1-酮、4'-异丙基-2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基甲基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、对二甲基氨基苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、对叠氨基苯亚甲基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基丙酮-1,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻-正丁基醚、苯偶姻异丁基醚和1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮等。

[0192] 作为苯偶酰系化合物,可以举出苯偶酰等。

[0193] 作为二苯甲酮系化合物,例如可以举出二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、米蚩酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮和4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等。

[0194] 作为噻吨酮系化合物,可以举出噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮等。

[0195] 作为其他光聚合引发剂,可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等氧化膦系化合物和双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)]钛等二茂钛系化合物等。

[0196] 作为市售的自由基引发剂,可以举出Adeka Optomer N-1414、N-1717、N-1919、Adeka Arkls NCI-831、NCI-930(以上,ADEKA制);IRGACURE184、IRGACURE369、IRGACURE651、IRGACURE907、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE784(以上,BASF制);TR-PBG-304、TR-PBG-305、TR-PBG-309和TR-PBG-314(以上,TRONLY制);等。

[0197] 本发明的聚合性组合物中,聚合引发剂(A)的含量没有特别限定,相对于烯属不饱和化合物(B)100质量份,优选1~70质量份、更优选1~50质量份、最优选5~30质量份。

[0198] 烯属不饱和化合物(B)只要具有烯属的不饱和键即可。作为烯属不饱和化合物(B),没有特别限定,可以使用以往聚合性组合物中使用者,例如可以举出:乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯等不饱和脂肪族烃;(甲基)丙烯酸、 α -氯丙烯酸、衣康酸、马来酸、柠康酸、富马酸、腐植酸、巴豆酸、异巴豆酸、乙烯基乙酸、烯丙基乙酸、肉桂酸、山梨酸、中康酸、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等在两末端具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯;羟基乙基(甲基)丙烯酸酯/马来酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯/马来酸酯、二环戊二烯/马来酸酯或具有1个羧基和2个以上(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯等不饱和多元酸;(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、下述化合物No.A1~No.A4、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚(乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)

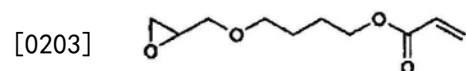
丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰基乙基]异氰脲酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等不饱和一元酸和多元醇或多元酚的酯；(甲基)丙烯酸锌、(甲基)丙烯酸镁等不饱和多元酸的金属盐；马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧化四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、十二烯基琥珀酸酐、甲基腐植酸酐等不饱和多元酸的酸酐；(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双-(甲基)丙烯酰胺、二亚乙基三胺三(甲基)丙烯酰胺、亚二甲苯基双(甲基)丙烯酰胺、 α -氯丙烯酰胺、N-2-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等不饱和一元酸和多元胺的酰胺；丙烯醛等不饱和醛；(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、双氰亚乙烯、氰化烯丙基等不饱和腈；苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-氯苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯酚、乙烯基磺酸、4-乙基苯磺酸、乙烯基苄基甲基醚、乙烯基苄基缩水甘油基醚等不饱和芳香族化合物；甲基乙烯基酮等不饱和酮；乙烯胺、烯丙胺、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基哌啶等不饱和胺化合物；烯丙醇、丁烯醇等乙烯醇；乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、烯丙基缩水甘油基醚等乙烯基醚；马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等不饱和酰亚胺类；茛、1-甲基茛等茛类；1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等脂肪族共轭二烯类；聚苯乙烯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯、聚-正丁基(甲基)丙烯酸酯、聚硅氧烷等在聚合物分子链的末端具有单(甲基)丙烯酰基的大分子单体类；氯乙烯、偏二氯乙烯、二乙烯基琥珀酸酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯、三烯丙基磷酸酯、三烯丙基异三聚氰酸酯、乙烯基硫醚、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑啉、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、含羟基乙烯基单体和多异氰酸酯化合物的乙烯基氨基甲酸酯化合物、含羟基乙烯基单体和聚环氧化合物的乙烯基环氧化合物。

[0199] 作为烯属不饱和化合物(B),可以使用市售品,例如可以举出Kayarad DPHA、DPEA-12、PEG400DA、THE-330、RP-1040、NPGDA、PET30(日本化药株式会社制)SPC-1000、SPC-3000(昭和电工制)、Aronix M-140、M-215、M-350(东亚合成株式会社制)、NK ester A-DPHA-TMPT、A-DCP、A-HD-N、A-9300、TMPT、DCP、NPG和HD-N(新中村化学工业株式会社制)等。

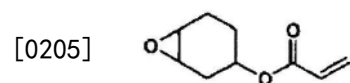
[0200] 其中,在两末端具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯、具有1个羧基和2个以上(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯、不饱和一元酸和多元醇或多元酚的酯适合于使用本发明的聚合性组合物作为后述的碱显影性感光性树脂组合物的情况。

[0201] 烯属不饱和化合物可以单独使用或混合2种以上而使用,而且混合2种以上使用的情况下,也可以将它们预先共聚而以共聚物的形式使用。

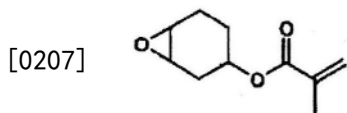
[0202] 化合物No. A1



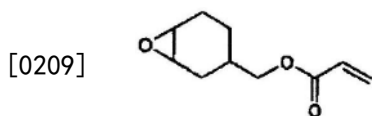
[0204] 化合物No. A2



[0206] 化合物No. A3



[0208] 化合物No. A4



[0210] 本发明的聚合性组合物中,也可以还含有着色剂(C)作为着色聚合性组合物。作为着色剂(C),可以举出颜料、染料、天然色素等。这些着色剂(C)可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0211] 作为颜料,例如可以使用亚硝基化合物;硝基化合物;偶氮化合物;二偶氮化合物;氧杂蒽化合物;喹啉化合物;蒽醌化合物;香豆素化合物;酞菁化合物;异吲哚啉酮化合物;异吲哚满化合物;喹吡啉酮化合物;蒽嵌蒽醌化合物;紫环酮化合物;茈化合物;二酮吡咯并吡咯化合物;硫靛化合物;二噁嗪化合物;三苯基甲烷化合物;喹啉酮化合物;萘四羧酸;偶氮染料、花青染料的金属络合物化合物;色淀颜料;通过炉法、槽法或热解法而得到的炭黑、或者乙炔黑、科琴黑或灯黑等炭黑;将上述炭黑用环氧树脂调整或覆盖而成者、使上述炭黑预先在溶剂中对树脂进行分散处理、且吸附了20~200mg/g的树脂而成者、对上述炭黑进行酸性或碱性表面处理而成者、平均粒径为8nm以上且DBP吸油量为90ml/100g以下者、由950℃下的挥发成分中的CO和CO₂算出的总氧量相对于每100m²炭黑的表面积为9mg以上者;石墨、石墨化炭黑、活性炭、碳纤维、碳纳米管、碳微线圈、碳纳米角、碳气凝胶、富勒烯;苯胺黑、颜料黑7、钛黑;氧化铬绿、米洛莉蓝、钴绿、钴蓝、锰系、亚铁氰化物、磷酸盐群青、紺青、群青、天蓝青、铬绿、翡翠绿、硫酸铅、黄色铅、锌黄、红色氧化铁(红色氧化铁(III))、镉红、合成铁黑、琥珀等有机或无机颜料。这些颜料可以单独使用、或者混合多种而使用。

[0212] 作为颜料,也可以使用市售的颜料,例如可以举出颜料红1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254;颜料橙13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71;颜料黄1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185;颜料绿7、10、36;颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、22、24、56、60、61、62、64;颜料紫1、19、23、27、29、30、32、37、40、50等。

[0213] 作为染料,可以举出偶氮染料、蒽醌染料、靛蓝染料、三芳基甲烷染料、氧杂蒽染料、茜素染料、吡啶染料、芪染料、噻唑染料、萘酚染料、喹啉染料、硝基染料、吲达胺染料、噁嗪染料、酞菁染料、花青染料等染料等,它们也有时混合多种而使用。

[0214] 本发明的聚合性组合物中,着色剂(C)的含量相对于烯属不饱和化合物(B)100质量份,优选50~350质量份、更优选100~250质量份。

[0215] 本发明的聚合性组合物中,也可以还含有碱显影性化合物(D)而形成碱显影性感光性树脂组合物。同时包含着色剂(C)和碱显影性化合物(D)者也称为着色碱显影性感光性树脂组合物。

[0216] 作为碱显影性化合物(D),只要可溶于碱水溶液就没有特别限定,例如可以举出日本特开2004-264414号公报中记载的树脂等。

[0217] 另外,作为碱显影性化合物(D),可以使用:丙烯酸酯的共聚物,对于酚和/或甲酚醛清漆环氧树脂、具有多官能环氧基的多苯基甲烷型环氧树脂、环氧丙烯酸酯树脂等环氧化合物的环氧基使不饱和一元酸作用、进而使多元酸酐作用而得到的树脂。此处所谓环氧丙烯酸酯树脂是指,使(甲基)丙烯酸作用于环氧化合物而得成者,作为其例子,可以举出Ripoxy SPC-2000、DIC株式会社制的Diclite UE-777、日本U-PICA公司制U-PICA 4015等。

[0218] 另外,任选具有烯属不饱和键的具备碱显影性的化合物优选含有0.2~1.0当量的不饱和基团。其中,优选为环氧丙烯酸酯树脂和具有羧基的聚合物。

[0219] 具有羧基的聚合物只要具备具有羧基的结构单元(以下,称为“结构单元(U1)”)就没有特别限制,优选具备具有甲基丙烯酰基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基、乙烯基醚基、巯基、氧杂环丁烷基或异氰酸酯基等交联性基团的结构单元(以下,称为“结构单元(U2)”)、具有甲硅烷基的结构单元(以下称为“结构单元(U3)”)。上述具有羧基的聚合物也可以具备除上述结构单元(U1)~(U3)以外的结构单元(以下,称为“结构单元(U4)”)。

[0220] 作为结构单元(U1),优选源自自由不饱和羧酸和不饱和羧酸酐组成的组中的至少1种(以下,称为“化合物(u1)”)的结构单元。

[0221] 作为化合物(u1),例如可以举出单羧酸、二羧酸、二羧酸的酐等。分别地,作为单羧酸,例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等;作为二羧酸,例如可以举出马来酸、富马酸、柠康酸等;作为二羧酸的酐,可以举出上述二羧酸的酐等。

[0222] 其中,从共聚反应性、得到的共聚物对显影液的溶解性的方面出发,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸或马来酸酐。而且,化合物(u1)可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0223] 作为结构单元(U2),优选源自具有环氧基或氧杂环丁烷基的聚合性不饱和化合物(以下,称为“化合物(u2)”)的结构单元。

[0224] 化合物(u2)优选自由具有环氧基的聚合性不饱和化合物和具有氧杂环丁烷基的聚合性不饱和化合物组成的组中的至少1种。

[0225] 作为具有环氧基的聚合性不饱和化合物,分别地例如可以举出(甲基)丙烯酸环氧乙烷基(环)烷基酯、 α -烷基丙烯酸环氧乙烷基(环)烷基酯、具有聚合性不饱和键的缩水甘油基醚化合物等;作为具有氧杂环丁烷基的聚合性不饱和化合物,例如可以举出具有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0226] 关于化合物(u2),对于它们的具体例,作为(甲基)丙烯酸环氧乙烷基(环)烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-甲基缩水甘油酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯缩水甘油基醚、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸6,7-环氧庚酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基(甲基)丙烯酸酯等。

[0227] 作为 α -烷基丙烯酸环氧乙烷基(环)烷基酯,例如可以举出 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、 α -乙基丙烯酸6,7-环氧庚

酯、 α -乙基丙烯酸3,4-环氧环己酯等。

[0228] 作为具有聚合性不饱和键的缩水甘油基醚化合物,例如可以举出邻乙基苄基缩水甘油基醚、间乙基苄基缩水甘油基醚、对乙基苄基缩水甘油基醚等。

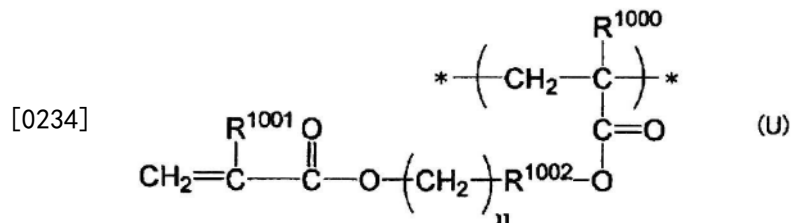
[0229] 作为具有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如分别可以举出3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-((甲基)丙烯酰氧基乙基)-3-乙基氧杂环丁烷、2-乙基-3-((甲基)丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-甲基-3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-3-((甲基)丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷等。

[0230] 这些具体例中,在聚合性的方面,特别优选甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-甲基缩水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基丙烯酸酯、3-甲基丙烯酰氧基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷或3-乙基-3-甲基丙烯酰氧基甲基氧杂环丁烷。

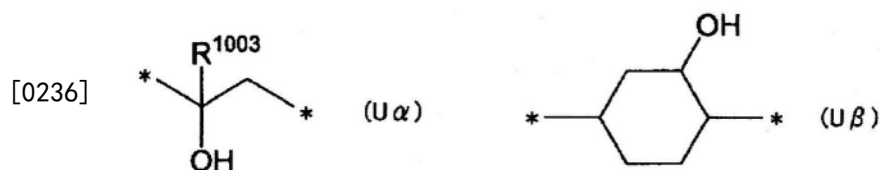
[0231] 这些化合物(u2)可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0232] 结构单元(U2)中,对于具有甲基丙烯酰基或丙烯酰基作为交联性基团的结构单元,可以优选使用具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元。

[0233] 具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元是使聚合物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的。反应后的具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元期望为下述通式(U)所示的结构单元。



[0235] 此处,通式(U)中, R^{1000} 和 R^{1001} 分别独立地为氢原子或甲基。 u 为1~6的整数。 R^{1002} 为下述通式(U α)或下述通式(U β)所示的2价的基团,*表示原子键。



[0237] 此处,通式(U α)中, R^{1003} 为氢原子或甲基。通式(U α)和通式(U β)中,*表示原子键。

[0238] 关于通式(U)所示的结构单元,例如使具有羧基的共聚物与甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-甲基缩水甘油酯等化合物反应的情况下,通式(U)中的 R^{1002} 成为通式(U α)。另一方面,使具有羧基的共聚物与甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等化合物反应的情况下,通式(U)中的 R^{1002} 成为通式(U β)。

[0239] 上述聚合物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯等不饱和化合物的反应中,根据需要在适当的催化剂的存在下,优选在包含阻聚剂的聚合物的溶液中,投入具有环氧基的不饱和化合物,在加热下搅拌规定时间。作为催化剂,例如可以举出四丁基溴化铵等。作为阻聚剂,例如可以举出对甲氧基苯酚等。反应温度优选70℃~100℃。反应时间优选8小

时~12小时。

[0240] 具有羧基的聚合物的结构单元比率中,具有(甲基)丙烯酰氧基作为交联性基团的结构单元的含有比率优选为具有羧基的聚合物全部结构单元中的10摩尔%~70摩尔%、更优选为20摩尔%~50摩尔%。

[0241] 具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元比率为上述范围,从而耐热性和显影时的显影不良变少,可以抑制显影残渣的发生。

[0242] 作为结构单元(U3),优选源自具有甲硅烷基的聚合性不饱和化合物(以下,称为“化合物(u3)”)的结构单元。

[0243] 作为化合物(u3),例如可以举出3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。

[0244] 上述化合物(u3)可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0245] 结构单元(U4)为除上述(U1)~(U3)以外的结构单元,优选源自除上述(u1)~(u3)以外的聚合性不饱和化合物(以下,称为“化合物(u4)”)的结构单元。作为化合物(u4),例如可以举出(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、(甲基)丙烯酸芳烷基酯、不饱和二羧酸二烷基酯、具有含氧杂5元环或含氧杂6元环的(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳香族化合物、共轭二烯化合物和其他聚合性不饱和化合物。

[0246] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以举出丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等;

[0247] 作为(甲基)丙烯酸环烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、(甲基)丙烯酸2-(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0248] 作为(甲基)丙烯酸芳基酯,例如可以举出丙烯酸苯酯等;

[0249] 作为(甲基)丙烯酸芳烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0250] 作为不饱和二羧酸二烷基酯,例如可以举出马来酸二乙酯、富马酸二乙酯等。

[0251] 作为具有含氧杂5元环或含氧杂6元环的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸四氢呋喃-2-基酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃-2-基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基四氢吡喃-2-基酯等。

[0252] 作为乙烯基芳香族化合物,例如可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。

[0253] 作为共轭二烯化合物,例如可以举出1,3-丁二烯、异戊二烯等。

[0254] 作为其他聚合性不饱和化合物,例如可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等。

[0255] 以上中列举的化合物(u4)中,从共聚反应性的方面出发,优选甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-甲基缩水甘油酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、甲基丙烯酸四氢呋喃-2-基酯、1,3-丁二烯等。

[0256] 化合物(u4)可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0257] 本发明的优选的具有羧基的聚合物可以通过使分别以以下的比率包含上述的化合物(u1)~(u4)的聚合性不饱和化合物的混合物共聚,从而合成。

[0258] 另外,使得到的共聚物中的源自化合物(u1)的结构单元中的羧基与具有环氧基的

(甲基)丙烯酸酯反应,从而可以形成具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元者。

[0259] 优选的是,以如下范围使用:

[0260] 化合物(u1): 优选0.1摩尔%~30摩尔%、更优选1摩尔%~20摩尔%、进而优选5摩尔%~15摩尔%

[0261] 化合物(u2): 优选1摩尔%~95摩尔%、更优选10摩尔%~60摩尔%、进而优选20摩尔%~30摩尔%

[0262] 化合物(u3): 优选50摩尔%以下,更优选1摩尔%~40摩尔%、进而优选10摩尔%~30摩尔%

[0263] 化合物(u4): 优选80摩尔%以下,更优选1摩尔%~60摩尔%、进而优选25摩尔%~50摩尔%。

[0264] 含有使上述的范围含有化合物(u1)~化合物(u4)的聚合性不饱和化合物的混合物共聚而得到的具有羧基的聚合物的聚合性组合物由于可以在不有损良好的涂布性情况下达成高的分辨率,因此,即使为高精细的图案,也可以提供特性的平衡性经高度调整的固化膜,故优选。

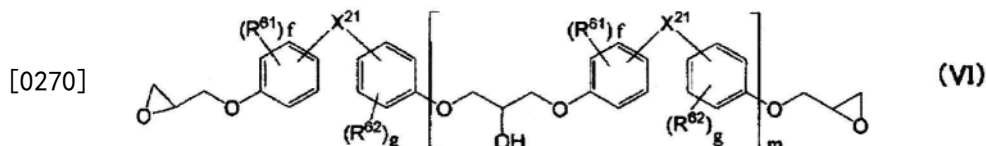
[0265] 具有羧基的聚合物的重均分子量(Mw) 优选2000~100000、更优选5000~50000。通过使用具有该范围的Mw的具有羧基的聚合物,从而可以在不有损良好的涂布性的情况下达成高的分辨率,因此,即使为高精细的图案,也可以提供特性的平衡性经高度调整的固化膜。需要说明的是,此处,重均分子量的测定方法是指,通过凝胶渗透色谱法(GPC)而测定的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)。

[0266] 具有羧基的聚合物可以如下制造:使上述的聚合性不饱和化合物的混合物在优选在适当的溶剂中、优选在自由基聚合引发剂的存在下进行聚合,从而可以制造。

[0267] 作为聚合中使用的溶剂,例如可以举出二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、环己醇乙酸酯、苜醇、3-甲氧基丁醇等。这些溶剂可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0268] 作为自由基聚合引发剂,没有特别限定,例如可以举出2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物。这些自由基聚合引发剂可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0269] 具有羧基的聚合物中,作为优选者,优选日本特开2005-234362号公报中记载的聚合物、使不饱和一元酸作用于下述通式(VI)所示的环氧化合物的环氧基、进而使多元酸酐作用而得到的聚合物。

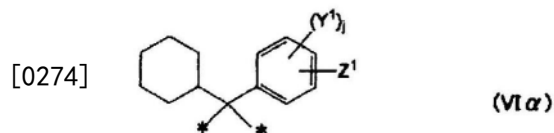


[0271] 此处,通式(VI)中, X^{21} 表示直接键合、亚甲基、碳原子数1~4的烷叉基、碳原子数3~20的脂环式烃基、-O-、-S-、-SO₂-、-SS-、-SO-、-CO-、-OCO-或下述(VI α)、(VI β)或下述(VI γ)所示的基团,上述烷叉基也有时被卤素原子所取代, R^{61} 和 R^{62} 各自独立地表示碳原子数1

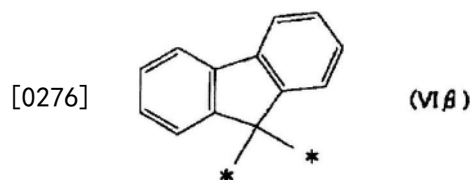
~5的烷基、碳原子数1~8的烷氧基、碳原子数2~5的烯基或卤素原子,上述烷基、烷氧基和烯基也有时被卤素原子所取代,

[0272] 分别存在多个 R^{61} 和 R^{62} 的情况下,有相同的情况也有不同的情况, f 为0~4的整数, g 为0~4的整数, m 为0~10的整数,

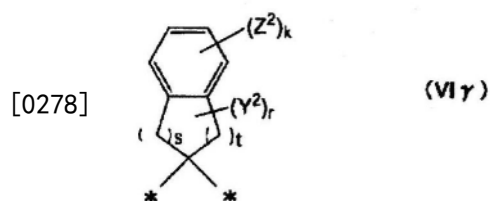
[0273] m 不是0的情况下存在的光学异构物可以为任意异构物。



[0275] 此处,通式(VIα)中, Z^1 表示氢原子、任选被碳原子数1~10的烷基或碳原子数1~10的烷氧基所取代的苯基、或任选被碳原子数1~10的烷基或碳原子数1~10的烷氧基所取代的碳原子数3~10的环烷基, Y^1 表示碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烯基或卤素原子,上述烷基、烷氧基和烯基也有时被卤素原子所取代, j 表示0~5的整数,*表示原子键。



[0277] 此处,通式(VIβ)中,*表示原子键。



[0279] 此处,通式(VIγ)中, Y^2 和 Z^2 分别独立地表示任选被卤素原子所取代的碳原子数1~10的烷基、任选被卤素原子所取代的碳原子数6~20的芳基、任选被卤素原子所取代的碳原子数6~20的芳基氧基、任选被卤素原子所取代的碳原子数6~20的芳硫基、任选被卤素原子所取代的碳原子数6~20的芳基烯基、任选被卤素原子所取代的碳原子数7~20的芳基烷基、任选被卤素原子所取代的碳原子数2~20的杂环基、或卤素原子, Y^2 所示的基团中的亚甲基有时被不饱和键、-O-或-S-所取代, Z^2 与邻接的 Z^2 彼此任选形成环, k 表示0~4的整数, r 表示0~8的整数, s 表示0~4的整数, t 表示0~4的整数, s 与 t 的数的总计为2~4的整数,*表示原子键。

[0280] 作为作用于环氧化合物的上述不饱和一元酸,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、羟基乙基甲基丙烯酸酯/马来酸酯、羟基乙基丙烯酸酯/马来酸酯、羟基丙基甲基丙烯酸酯/马来酸酯、羟基丙基丙烯酸酯/马来酸酯、二环戊二烯/马来酸酯等。

[0281] 作为使不饱和一元酸作用后起作用的上述多元酸酐,可以举出联苯四羧酸二酐、四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、双邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、2,2'-3,3'-二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双脱水偏苯三甲酸酯、丙三醇三脱水偏苯三甲酸酯、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、降冰片烯二酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧化四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-

二羧酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、十二烯基琥珀酸酐、甲基腐植酸酐等。

[0282] 环氧化合物、不饱和一元酸和多元酸酐的反应摩尔比优选设为以下。即,具有对于环氧化合物的环氧基1个、以0.1~1.0个加成了不饱和一元酸的羧基而得到的结构的环氧加成物中,优选使得相对于环氧加成物的羟基1个、多元酸酐的酸酐结构成为0.1~1.0个的比率。环氧化合物、不饱和一元酸和多元酸酐的反应可以依据常规方法而进行。

[0283] 作为具有羧基的聚合物的优选例,可以举出下述[聚合物U1]和[聚合物U2]。

[0284] [聚合物U1]在具备冷凝管和搅拌机的烧瓶中,投入2,2'-偶氮二异丁腈4质量份和丙二醇单甲基醚乙酸酯190质量份,接着,投入甲基丙烯酸55质量份、甲基丙烯酸苄酯45质量份、以及作为分子量调节剂的 α -甲基苯乙烯二聚体2质量份,缓慢地搅拌的同时将溶液的温度上升至80℃,保持该温度4小时后,上升至100℃,保持该温度1小时进行聚合,从而得到含有共聚物的溶液。接着,在该包含共聚物的溶液中,加入四丁基溴化铵1.1质量份、作为阻聚剂的4-甲氧基苯酚0.05质量份,在空气气氛下、以90℃搅拌30分钟后,放入甲基丙烯酸缩水甘油酯74质量份,保持90℃不变地反应10小时,从而得到重均分子量Mw为9000的聚合物U1。聚合物U1具有结构单元(U1)、结构单元(U2)和结构单元(U4)。

[0285] [聚合物U2]在具备冷凝管和搅拌机的烧瓶中,投入2,2'-偶氮二异丁腈5质量份和乙酸3-甲氧基丁酯250质量份,进而投入甲基丙烯酸18质量份、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯25质量份、苯乙烯5质量份、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷20质量份和甲基丙烯酸缩水甘油酯32质量份,进行氮气置换后,缓慢地搅拌的同时将溶液的温度上升至80℃。保持该温度5小时进行聚合,从而得到重均分子量Mw为12000的聚合物U2。聚合物U2具有结构单元(U1)、结构单元(U2)、结构单元(U3)和结构单元(U4)。

[0286] 作为本发明的聚合性组合物的实施方式之一的、本发明的碱显影性感光性树脂组合物含有聚合引发剂(A)、烯属不饱和化合物(B)和碱显影性化合物(D)作为必须成分,组合含有无机化合物、溶剂等成分作为任意成分。需要说明的是,本发明的碱显影性感光性树脂组合物中,将含有着色剂(C)者特别是也称为本发明的着色碱显影性感光性树脂组合物。烯属不饱和化合物(B)与碱显影性化合物(D)可以为相同的化合物,也可以不同,另外,可以单独使用也可以组合使用2种以上。

[0287] 为了调整酸值而改良本发明的(着色)碱显影性感光性树脂组合物的显影性,可以与上述任选具有烯属不饱和键的具有碱显影性的化合物一起进而使用单官能或多官能环氧化合物。任选具有烯属不饱和键的具有碱显影性的化合物的固体成分的酸值优选为5~120mgKOH/g的范围,优选选择单官能或多官能环氧化合物的用量使得满足上述酸值。

[0288] 作为单官能环氧化合物,可以举出甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油基醚、乙基缩水甘油基醚、丙基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、丁基缩水甘油基醚、异丁基缩水甘油基醚、叔丁基缩水甘油基醚、戊基缩水甘油基醚、己基缩水甘油基醚、庚基缩水甘油基醚、辛基缩水甘油基醚、壬基缩水甘油基醚、癸基缩水甘油基醚、十一烷基缩水甘油基醚、十二烷基缩水甘油基醚、十三烷基缩水甘油基醚、十四烷基缩水甘油基醚、十五烷基缩水甘油基醚、十六烷基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚、烯丙基缩水甘油基醚、炔丙基缩水甘油基醚、对甲氧基乙基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、对甲氧基缩水甘油基醚、对丁基苯酚缩水甘油基醚、甲苯基缩水甘油基醚、2-甲基甲苯基缩水甘油基醚、4-壬基苯基

缩水甘油基醚、苜基缩水甘油基醚、对枯基苯基缩水甘油基醚、三苯甲基缩水甘油基醚、2,3-环氧丙基甲基丙烯酸酯、环氧化大豆油、环氧化亚麻仁油、缩水甘油基丁酸酯、乙烯基环己烷单氧化物、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、苯乙烯氧化物、蒎烯氧化物、甲基苯乙烯氧化物、环己烯氧化物、环氧丙烷、上述化合物No.A2、No.A3等。

[0289] 如果使用选自自由双酚型环氧化合物和缩水甘油基醚类组成的组中的一种以上的化合物作为多官能环氧化合物,则可以得到特性进一步良好的(着色)碱显影性感光性树脂组合物,故优选。作为双酚型环氧化合物,除可以使用通式(VI)所示的环氧化合物之外,例如还可以使用氢化双酚型环氧化合物等双酚型环氧化合物。

[0290] 另外,作为缩水甘油基醚类,可以使用乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、1,8-辛二醇二缩水甘油基醚、1,10-癸二醇二缩水甘油基醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二缩水甘油基醚、二乙二醇二缩水甘油基醚、三乙二醇二缩水甘油基醚、四乙二醇二缩水甘油基醚、六乙二醇二缩水甘油基醚、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油基醚、1,1,1-三(缩水甘油氧基甲基)丙烷、1,1,1-三(缩水甘油氧基甲基)乙烷、1,1,1-三(缩水甘油氧基甲基)甲烷、1,1,1,1-四(缩水甘油氧基甲基)甲烷等。

[0291] 此外,也可以使用苯酚酚醛清漆型环氧化合物、联苯酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物、双酚A酚醛清漆型环氧化合物、二环戊二烯酚醛清漆型环氧化合物等酚醛清漆型环氧化合物;3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、1-环氧乙基-3,4-环氧环己烷等脂环式环氧化合物;邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、二聚体酸缩水甘油基酯等缩水甘油基酯类;四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、N,N-二缩水甘油基苯胺等缩水甘油胺类;1,3-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、三缩水甘油基异氰尿酸酯等杂环式环氧化合物;二环戊二烯二氧化物等二氧化物化合物;萘型环氧化合物;三苯基甲烷型环氧化合物;二环戊二烯型环氧化合物等。

[0292] 特别是,将本发明的聚合性组合物形成碱显影性感光性树脂组合物的情况下,上述任选具有烯属不饱和键的具有碱显影性的化合物的含量在本发明的碱显影型感光性树脂组合物中、优选为1~20质量%、特别优选为3~12质量%。

[0293] 本发明的聚合性组合物中,可以进而加入溶剂。作为溶剂,通常为根据需要能使上述各成分(聚合引发剂(A)和烯属不饱和化合物(B)等)溶解或分散的溶剂,例如可以举出甲乙酮、甲基戊基酮、二乙基酮、丙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、2-庚酮等酮类;乙基醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二丙二醇二甲基醚等醚系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸环己酯、乳酸乙酯、琥珀酸二甲酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(Texanol)等酯系溶剂;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等溶纤剂系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇或正丙醇、异丁醇或正丁醇、戊醇等醇系溶剂;乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-甲氧基丁基醚乙酸酯、乙氧基乙基醚丙酸酯等醚酯系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等BTX系溶剂;己烷、庚烷、辛烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;松节油、D-柠檬烯、蒎烯等萜烯系烃油;矿物精油、Swazol#310(Cosmo松山石油公司)、Solvesso#100(Exxon Mobil Chemical Company)等链烷烃系溶剂;四氯化碳、氯仿、三氯乙

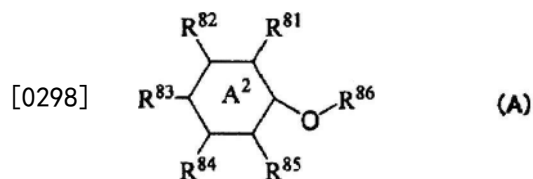
烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代脂肪族烃系溶剂;氯苯等卤代芳香族烃系溶剂;卡必醇系溶剂;苯胺;三乙胺;吡啶;乙酸;乙腈;二硫化碳;N,N-二甲基甲酰胺;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc);N-甲基吡咯烷酮;二甲基亚砷;水等,这些溶剂可以使用1种或以2种以上的混合溶剂的形式使用。

[0294] 其中,酮类、醚酯系溶剂等、特别是丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯、环己酮等在聚合性组合物中,抗蚀剂与聚合引发剂(A)的相容性良好,故优选。

[0295] 另外,本发明的聚合性组合物中,根据需要可以加入对苯甲醚、氢醌、儿茶酚、叔丁基邻苯二酚、无机化合物、潜在性添加剂、有机聚合物、链转移剂、敏化剂、表面活性剂、硅烷偶联剂、三聚氰胺化合物、热聚合抑制剂;增塑剂;粘接促进剂;填充剂;消泡剂;流平剂;表面调节剂;抗氧化剂;紫外线吸收剂;分散助剂;防聚集剂;催化剂;效果促进剂;交联剂;增稠剂等常用的添加物。

[0296] 本发明的聚合性组合物中,可以加入使着色剂(C)和/或无机化合物分散的分散剂。作为分散剂,只要可以使着色剂(C)或无机化合物分散、稳定化就没有限制,可以使用市售的分散剂、例如Byk chemie公司制的BYK系列等。特别适合使用由具有碱性官能团的聚酯、聚醚、或聚氨基甲酸酯形成的高分子分散剂、具有氮原子作为碱性官能团、且具有氮原子的官能团为胺和/或其季盐、胺值为1~100mgKOH/g者。

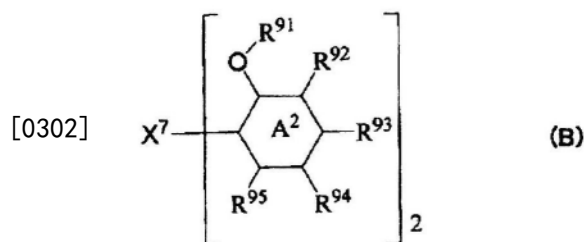
[0297] 潜在性添加剂用下述通式(A)~(C)表示。



[0299] 此处,通式(A)中,环A²为六元环的脂环、芳香环或杂环,R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴和R⁸⁵表示氢原子、卤素原子、氰基、羟基、硝基、羧基、任选具有取代基的碳原子数1~40的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳基烷基、碳原子数2~20的含杂环基或-O-R⁸⁶,

[0300] R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴和R⁸⁵中的至少1者不是氢原子,

[0301] R⁸⁶表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳基烷基、碳原子数2~20的含杂环基或三烷基甲硅烷基。



[0303] 此处,通式(B)中,环A²和R⁹¹与上述通式(A)的R⁸⁶相同,

[0304] X⁷为下述通式(2)所示的基团,

[0305] R⁹²、R⁹³、R⁹⁴和R⁹⁵表示氢原子、卤素原子、氰基、羟基、硝基、羧基、任选具有取代基的碳原子数1~40的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳基烷基或碳原子数2~20的含杂环基,

[0306] R⁹²、R⁹³、R⁹⁴和R⁹⁵中的至少1者不是氢原子。

[0307] * -Z⁵-X⁸-Z⁶-*(2)

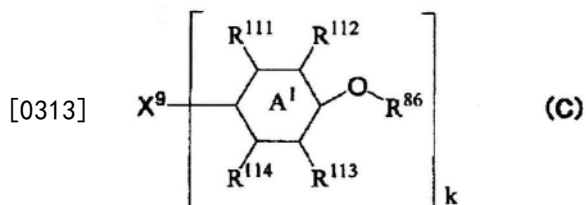
[0308] 通式(2)中,X⁸表示-CR⁹⁷R⁹⁸-、-NR⁹⁹-、二价的碳原子数1~35的脂肪族烃基、碳原子数6~35的芳香族烃基或碳原子数2~35的杂环基、或与上述(VIα)、(VIβ)或(VIγ)所示的任意取代基相同的基团,

[0309] 脂肪族烃基中的亚甲基任选被-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-或-NH-、或者在氧原子不相邻的情况下组合了它们的连接基团所取代,

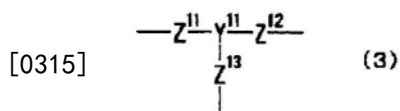
[0310] R⁹⁷和R⁹⁸表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数7~20的芳基烷基,

[0311] Z⁵和Z⁶各自独立地表示直接键合、-O-、-S-、>CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-、-SS-、-SO-或>NR¹⁰⁰,

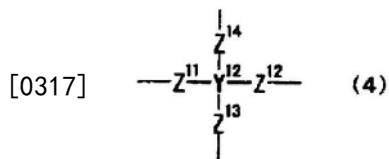
[0312] R⁹⁹和R¹⁰⁰表示氢原子、任选具有取代基的碳原子数1~35的脂肪族烃基、任选具有取代基的碳原子数6~35的芳香族烃基或任选具有取代基的碳原子数2~35的杂环基,*表示原子键。



[0314] 此处,通式(C)中,k=2~6,X⁹在k=2时为上述通式(2)所示的基团,k=3时为下述通式(3)所示的基团,k=4时为下述通式(4)所示的基团,k=5时为下述通式(5),k=6时为下述通式(6),R¹¹¹、R¹¹²、R¹¹³和R¹¹⁴表示氢原子、卤素原子、氰基、羟基、硝基、羧基、任选具有取代基的碳原子数1~40的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳基烷基或碳原子数2~20的含杂环基,R¹¹¹、R¹¹²、R¹¹³和R¹¹⁴中的至少1者不是氢原子,环A¹和R⁸⁶与上述通式(A)相同。

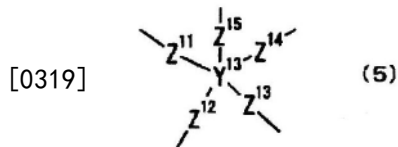


[0316] 此处,通式(3)中,Y¹¹表示三价的碳原子数3~35的脂肪族烃基、碳原子数3~35的脂环族烃基、碳原子数6~35的芳香族烃基或碳原子数2~35的杂环基,Z¹¹、Z¹²和Z¹³各自独立地表示直接键合、-O-、-S-、>CO-、-CO-O-、-O-CO-、-SO₂-、-SS-、-SO-、-NR¹²¹-、-PR¹²¹-或任选具有取代基的碳原子数1~35的脂肪族烃基、任选具有取代基的碳原子数6~35的芳香族烃基或任选具有取代基的碳原子数2~35的杂环基,R¹²¹表示氢原子、任选具有取代基的碳原子数1~35的脂肪族烃基、任选具有取代基的碳原子数6~35的芳香族烃基或任选具有取代基的碳原子数2~35的杂环基,脂肪族烃基中的亚甲基也有时被碳-碳双键、-O-、-CO-、-O-CO-、-CO-O-或-SO₂-所取代。

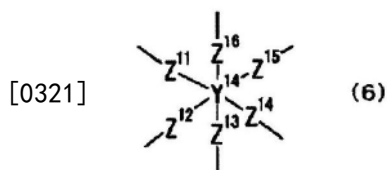


[0318] 此处,通式(4)中,Y¹²表示碳原子、或四价的碳原子数1~35的脂肪族烃基、碳原子

数6~35的芳香族烃基或碳原子数2~35的杂环基,脂肪族烃基中的亚甲基也有时被-COO-、-O-、-OCO-、-NHC-、-NH-或-CONH-所取代, $Z^{11} \sim Z^{14}$ 各自独立地为与通式(3)中的 $Z^{11} \sim Z^{13}$ 所示的基团相同的范围的基团。



[0320] 此处,通式(5)中, Y^{13} 表示五价的碳原子数2~35的脂肪族烃基、碳原子数6~30的芳香族烃基或碳原子数2~30的杂环基,脂肪族烃基任选被-COO-、-O-、-OCO-、-NHC-、-NH-或-CONH-所中断, $Z^{11} \sim Z^{15}$ 各自独立地为与通式(3)中的 $Z^{11} \sim Z^{13}$ 所示的基团相同的范围的基团。



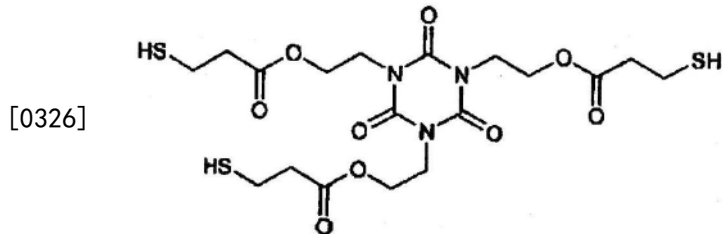
[0322] 此处,通式(6)中, Y^{14} 表示六价的碳原子数2~35的脂肪族烃基、碳原子数6~35的芳香族烃基或碳原子数2~35的杂环基,脂肪族烃基任选被-COO-、-O-、-OCO-、-NHC-、-NH-或-CONH-所中断, $Z^{11} \sim Z^{16}$ 各自独立地为与通式(3)中的 $Z^{11} \sim Z^{13}$ 所示的基团相同的范围的基团。

[0323] 本发明的聚合性组合物中,通过使用有机聚合物[除烯属不饱和化合物(B)之外],作为也可以改善固化物的特性的有机聚合物,例如可以举出聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物、聚(甲基)丙烯酸、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙炔基共聚物、聚氯乙烯树脂、ABS树脂、尼龙6、尼龙66、尼龙12、氨基甲酸酯树脂、聚碳酸酯聚乙烯醇缩丁醛、纤维素酯、聚丙烯酰胺、饱和聚酯、酚醛树脂、苯氧基树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰胺酸树脂、环氧树脂等,其中,优选聚苯乙烯、(甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、环氧树脂。使用有机聚合物的情况下,其用量相对于具有烯属不饱和键的聚合性化合物100质量份优选10~500质量份。

[0324] 作为链转移剂或敏化剂,通常使用含硫原子化合物。例如可以举出巯基乙酸、硫代苹果酸、硫代水杨酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、3-巯基丁酸、N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸、2-巯基烟酸、3-[N-(2-巯基乙基)氨基甲酰基]丙酸、3-[N-(2-巯基乙基)氨基]丙酸、N-(3-巯基丙酰基)丙氨酸、2-巯基乙磺酸、3-巯基丙磺酸、4-巯基丁磺酸、十二烷基(4-甲基硫代)苯基醚、2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、1-巯基-2-丙醇、3-巯基-2-丁醇、巯基苯酚、2-巯基乙胺、2-巯基咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-3-吡啶醇、2-巯基苯并噻唑、巯基乙酸、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等巯基化合物、将巯基化合物氧化而得到的二硫醚化合物、碘乙酸、碘丙酸、2-碘乙醇、2-碘乙烷磺酸、3-碘丙烷磺酸等碘化烷基化合物、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基异丁酸酯)、己二硫醇、癸二硫醇、1,4-二甲基巯基苯、丁二醇双硫代丙酸酯、丁二醇双巯基乙酸酯、乙二醇双巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、丁二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、三

羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、三羟基乙基三硫代丙酸酯、二乙基噻吨酮、二异丙基噻吨酮、下述化合物No.C1、三巯基丙酸三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯等脂肪族多官能硫醇化合物、昭和电工株式会社制Karenc MT BD1、PE1、NR1等。

[0325] 化合物No.C1



[0327] 作为表面活性剂,可以使用全氟烷基磷酸酯、全氟烷基羧酸盐等氟表面活性剂;高级脂肪酸碱盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐等阴离子系表面活性剂;高级胺卤素酸盐、季铵盐等阳离子系表面活性剂;聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯等非离子表面活性剂;两性表面活性剂;有机硅系表面活性剂等表面活性剂,也可以将它们组合。

[0328] 作为硅烷偶联剂,例如可以使用信越化学工业株式会社制硅烷偶联剂,其中,适合使用KBE-9007、KBM-5103、KBM-502、KBE-403等具有异氰酸酯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或环氧基的硅烷偶联剂。

[0329] 作为三聚氰胺化合物,可以举出(聚)羟甲基三聚氰胺、(聚)羟甲基甘脲、(聚)羟甲基苯并胍胺、(聚)羟甲基脲等氮化合物中的活性羟甲基(CH_2OH 基)的全部或一部分(至少2个)经烷基醚化而得到的化合物等。

[0330] 此处,作为构成烷基醚的烷基,可以举出甲基、乙基或丁基,可以彼此相同也可以不同。另外,未经烷基醚化的羟甲基可以在一分子内自缩合,也可以在二分子间缩合,其结果,可以形成低聚物成分。

[0331] 具体而言,可以使用六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基甘脲、四丁氧基甲基甘脲等。其中,优选六甲氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺等经烷基醚化的三聚氰胺。

[0332] 作为流平剂,只要存在流平效果就可以使用现有的流平剂,其中,可以特别优选使用有机硅系流平剂和氟系流平剂。

[0333] 作为有机硅系流平剂,可以使用市售的有机硅系流平剂,例如可以使用BYK-300、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-313、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-341、BYK-344、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-378、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3570、BYK-3550、BYK-SILCLEAN3700、BYK-SILCLEAN3720(以上,Byk chemie·Japan制);AC FS 180、AC FS 360、AC S 20(以上,Algin Chemie制);Polyflow KL-400X、Polyflow KL-400HF、Polyflow KL-401、Polyflow KL-402、Polyflow KL-403、Polyflow KL-404(以上,共荣社化学制);KP-323、KP-326、KP-341、KP-104、KP-110、KP-112(以上,信越化学工业制);LP-7001、LP-7002、8032ADDITIVE、57ADDITIVE、L-7604、FZ-2110、FZ-2105、67ADDITIVE、8618ADDITIVE、3ADDITIVE、56ADDITIVE(以上,Dow Corning Toray制)等市售品。

[0334] 作为氟系流平剂,可以使用市售的氟系流平剂,例如可以使用Optool DSX、Optool DAC-HP(以上,大金工业制);Surflon S-242、Surflon S-243、Surflon S-420、Surflon S-611、Surflon S-651、Surflon S-386(以上,AGC清美化学制);BYK-340(Byk chemie • Japan 制);AC 110a、AC 100a(以上,Algin Chemie制);Megafac F-114、Megafac F-410、Megafac F-444、Megafac EXP TP-2066、Megafac F-430、Megafac F-472SF、Megafac F-477、Megafac F-552、Megafac F-553、Megafac F-554、Megafac F-555、Megafac R-94、Megafac RS-72-K、Megafac RS-75、Megafac F-556、Megafac EXP TF-1367、Megafac EXP TF-1437、Megafac F-558、Megafac EXP TF-1537(以上,DIC制);FC-4430、FC-4432(以上,住友3M制);Ftergent 100、Ftergent 100C、Ftergent 110、Ftergent 150、Ftergent 150CH、Ftergent A-K、Ftergent 501、Ftergent 250、Ftergent251、Ftergent 222F、Ftergent 208G、Ftergent 300、Ftergent 310、Ftergent 400SW(以上,Neos制);PF-136A、PF-156A、PF-151N、PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520、PF-651、PF-652、PF-3320(以上,北村化学产业制)等市售品。

[0335] 本发明的聚合性组合中,除聚合引发剂(A)、烯属不饱和化合物(B)、着色剂(C)、碱显影性化合物(D)、溶剂、无机化合物、有机聚合物之外的任意成分的用量可以根据其使用目的而适宜选择,没有特别限制,优选相对于烯属不饱和化合物(B)100质量份总计设为50质量份以下。

[0336] 本发明的固化物是指,通过使本发明的聚合性组合或碱显影性感光性树脂组合物固化而得到的物质。

[0337] 本发明的聚合性组合、碱显影性感光性树脂组合或固化物可以用于光固化性涂料或清漆;光固化性粘接剂;印刷基板;显示装置(彩色电视、PC监视器、便携式信息终端、数码相机等)彩色显示的液晶显示元件中的滤色器;CCD感像器的滤色器;等离子体显示面板用的电极材料;粉末涂层;印刷墨;印刷版;粘接剂;齿科用组合;胶涂层;电子工学用的光致抗蚀剂;电镀抗蚀剂;蚀刻抗蚀剂;干膜;阻焊剂;用于形成各种显示装置的结构抗蚀剂;用于封入电气和电子部件的组合;阻焊剂;磁气记录材料;微小机械部件;波导;光交换器;镀覆用掩模;蚀刻掩模;色彩试验系;玻璃纤维电缆涂层;丝网印刷用模板;用于通过立体微影制造三维物体的材料;全像记录用材料;图像记录材料;微细电子电路;脱色材料;用于图像记录材料的脱色材料;使用微囊的图像记录材料用的脱色材料;印刷电路板用光致抗蚀剂材料;UV和可见光激光直接图像系用的光致抗蚀剂材料;印刷电路基板的依次层叠中的电介质层形成中使用的光致抗蚀剂材料或保护膜等各种用途,对其用途没有特别限制。

[0338] 本发明的聚合性组合或碱显影性感光性树脂组合物可以形成高亮度的固化物,因此,作为滤色器用的聚合性组合物是有用的。

[0339] 本发明的聚合性组合或碱显影性感光性树脂组合物也可以出于形成液晶显示面板用的间隔物的目的和形成垂直取向型液晶显示元件用突起的目的而使用。作为用于同时形成垂直取向型液晶显示元件用的突起与间隔物的聚合性组合物是特别有用的。

[0340] 接着,以下中对本发明的聚合性组合或碱显影性感光性树脂组合物的固化物的制造方法详细地进行说明。

[0341] 本发明的聚合性组合或碱显影性感光性树脂组合物可以利用旋转涂布机、辊涂机、棒涂机、模涂机、帘幕涂布机、各种印刷、浸渍等公知的手段应用于钠玻璃、石英玻璃、半

导体基板、金属、纸、塑料等支撑基体上。另外,也可以暂时施加于薄膜等支撑基体上后,转印至其他支撑基体上,对其应用方法没有限制。

[0342] 制造本发明的聚合性组合物的固化物时,具备如下工序:对聚合性组合物的涂膜进行光照射的工序或通过加热使聚合性组合物的涂膜固化的工序。

[0343] 作为进行光照射的工序中使用的照射光源,可以利用由超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞灯、水银蒸气弧灯、氙弧灯、碳弧灯、金属卤化物灯、荧光灯、钨灯、准分子灯、杀菌灯、发光二极管、CRT光源等得到的具有2000埃~7000埃的波长的电磁波能量、电子束、X射线、辐射线等高能量射线,优选可以举出发出波长300~450nm的光的超高压汞灯、水银蒸气弧灯、碳弧灯、氙弧灯等。

[0344] 进而,通过在曝光光源中使用激光束,从而可以在不使用掩模的情况下由计算机等的数字信息直接形成图像的激光直描法不仅实现生产率还能实现分辨率、位置精度等的改善,因此,是有用的,作为该激光束,适合使用340~430nm的波长的光,也可以使用准分子激光、氮激光、氙离子激光、氦镭激光、氦离子激光、氙离子激光、各种半导体激光和YAG激光等发出从可见光至红外区域的光者。使用这些激光的情况下,可以加入吸收可见光至红外的该区域的敏化色素。

[0345] 对通过加热使其固化的工序进行说明。加热温度可以根据成为处理对象的组合物的涂膜或固化物的厚度、热聚合引发剂的聚合开始温度等而适宜设定,例如可以设为50℃以上且250℃以下,其中,优选100℃以上且200℃以下,特别优选100℃以上且150℃以下。需要说明的是,本发明的固化物的制造方法中,加热温度例如表示上述聚合性组合物的涂膜或固化物的表面温度。另外,加热时间可以设为10分钟以上且2小时以下。需要说明的是,加热时间是指,组合物的涂膜或固化物达到规定的温度后,持续维持该温度的时间。

[0346] 上述液晶显示面板用间隔物更优选通过如下工序而形成:(1)在基板上形成本发明的聚合性组合物的涂膜的工序、(2)隔着具有规定的图案形状的掩模对涂膜照射辐射线的工序、(3)曝光后的烘烤工序、(4)将曝光后的覆膜进行显影的工序、(5)将显影后的覆膜加热的工序。

[0347] 添加有拒墨剂的本发明的聚合性组合物的涂膜作为喷墨方式用分隔壁形成树脂组合物的涂膜是有用的,组合物的涂膜用作滤色器用,特别优选用于齿廓角为50°以上的喷墨方式滤色器用分隔壁。作为拒墨剂,适合使用氟系表面活性剂和包含氟系表面活性剂的组合物。

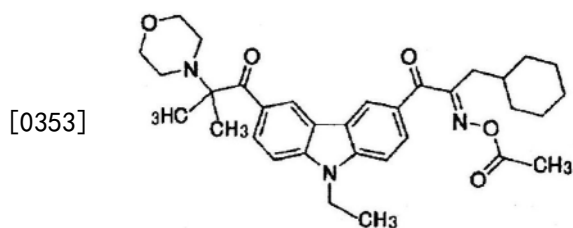
[0348] 通过由本发明的聚合性组合物的涂膜形成的分隔壁将被转印体上区分,利用喷墨法对区分后的被转印体上的凹部赋予液滴,形成图像区域的方法而制造光学元件。此时,优选上述液滴含有着色剂,且上述图像区域被着色,优选使用如下光学元件:在基板上至少具有由多个着色区域形成的像素组和用于分隔上述像素组的各着色区域的分隔壁,且通过上述光学元件的制造方法而制作的光学元件。

[0349] 实施例

[0350] 以下,列举实施例和比较例对本发明进而详细地进行说明,但本发明不受这些实施例等的限定。

[0351] [制造例1:化合物No.1-1的制造]

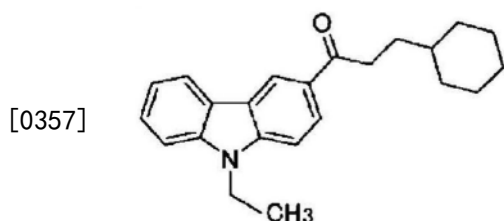
[0352] 化合物No.1-1



[0354] (1) 中间体1-A的制造

[0355] 在四口烧瓶中,投入氯化铝(16.8g、126mmol)、二氯乙烷120.0g,在冰冷下,依次投入乙基吡唑(23.4g、120mmol)、3-环己基丙酰氯(16.8g、126mmol)。在室温下反应1小时后,将反应液放入冰水中进行油水分离。将有机层用离子交换水清洗3次后,脱溶剂后,得到淡黄色固体的中间体1-A(32.4g、收率81%)。

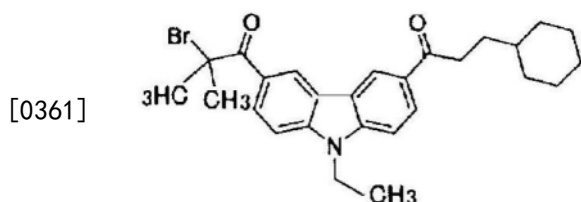
[0356] 中间体1-A



[0358] (2) 中间体1-B的制造

[0359] 在四口烧瓶中,投入氯化铝(17.4g、131mmol)、二氯乙烷90.0g,在冰冷下,依次投入中间体1-A(20.7g、62.2mmol)、2-溴异丁酰溴(15.0g、65.3mmol)。在室温下反应1小时后,将反应液放入冰水中进行油水分离。将有机层用离子交换水清洗3次后,脱溶剂后,得到淡黄色固体的中间体1-B(27.0g、收率90%)。

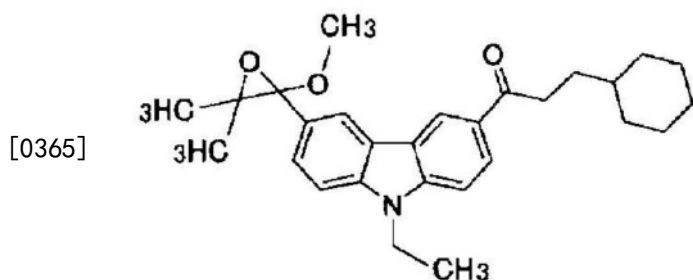
[0360] 中间体1-B



[0362] (3) 中间体1-C的制造

[0363] 投入中间体1-B(30.0g、62.2mmol)、二甲苯(54.2g)、甲醇(27.1g)、碳酸钾(17.2g、124.4mmol)g,在室温下搅拌3小时。过滤除去无机盐,将滤液脱溶剂后,得到淡黄色油状的中间体1-C(27.1g、收率100%)。

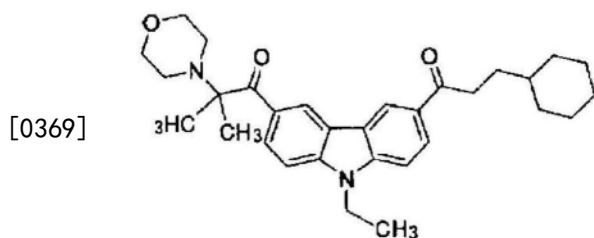
[0364] 中间体1-C



[0366] (4) 中间体1-D的制造

[0367] 在四口烧瓶中,投入中间体1-C(27.1g、62.2mmol)、吗啉81.3g,在氮气流下进行回流。搅拌12小时并反应后,进行脱溶剂。投入乙酸乙酯、1%盐酸并搅拌后,进行油水分离。将有机层水洗3次,脱溶剂后,得到淡黄色油状的中间体1-D(28.9g、收率95%)。

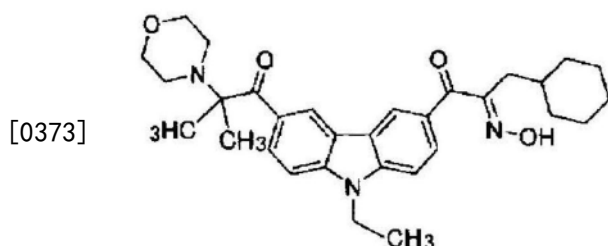
[0368] 中间体1-D



[0370] (5) 中间体1-E的制造

[0371] 在四口烧瓶中,投入中间体1-D(8.73g、17.8mmol)、DMF30.0g、在5℃下边搅拌边投入35%盐酸4.0g、亚硝酸异丁酯(3.87g、37.5mmol),在室温下反应12小时。投入乙酸乙酯,油水分离后,将有机层水洗3次,脱溶剂后,得到中间体1-E(9.0g、收率97%)。

[0372] 中间体1-E

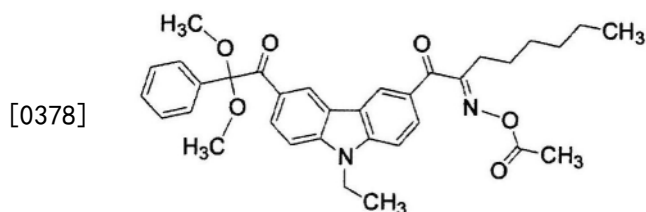


[0374] (6) 化合物No.1-1的制造

[0375] 在四口烧瓶中,投入中间体1-E(9.24g、17.9mmol)、乙酸乙酯30.0g,在冰冷下,依次滴加乙酰氯(1.54g、19.7mmol)、三乙胺(1.99g、19.7mmol)。在室温下搅拌1小时后,投入离子交换水,进行油水分离。将有机层水洗3次,脱溶剂后,供于硅胶柱(乙酸乙酯/己烷=3/10),得到化合物No.1-1(2.1g、收率21%)。将得到的化合物No.1-1的NMR数据示于[表1]。

[0376] [制造例2:化合物No.1-7的制造]

[0377] 化合物No.1-7

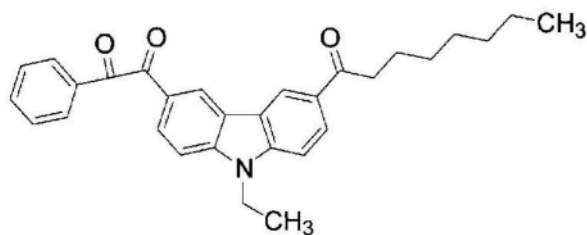


[0379] (1) 中间体1-7-A的制造

[0380] 将中间体1-A的制造中使用的3-环己基丙酰氯变更为苯甲酰基甲酰氯,将中间体1-B的制造中使用的酰氯变更为辛酰氯,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到中间体1-7-A。

[0381] 中间体1-7-A

[0382]

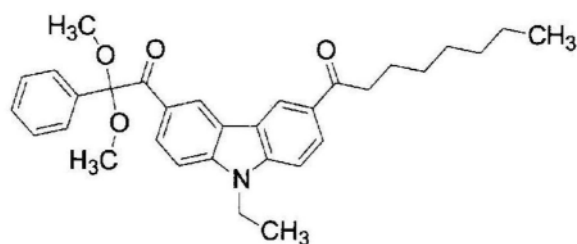


[0383] (2) 中间体1-7-B的制造

[0384] 投入中间体1-7-A (9.1g、20.0mmol)、二氧杂环己烷 (30.0g)、二甲基硫酸 (3.2g、60.0mmol), 边保持室温边添加甲醇钠 (3.2g、60.0mmol)。在室温下反应5小时后, 投入乙酸乙酯、离子交换水, 进行油水分离。将有机层水洗3次后, 脱溶剂, 供于硅胶柱, 得到中间体1-7-B。

[0385] 中间体1-7-B

[0386]



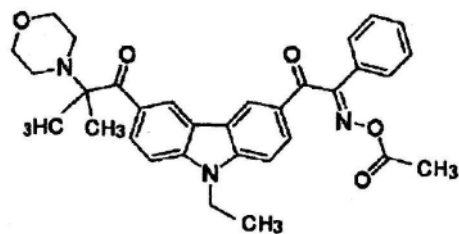
[0387] (3) 化合物No.1-7的制造

[0388] 将中间体1-D变更为中间体1-7-B, 除此之外, 利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-7。

[0389] [制造例3: 化合物No.1-14的制造]

[0390] 化合物NO.1-14

[0391]

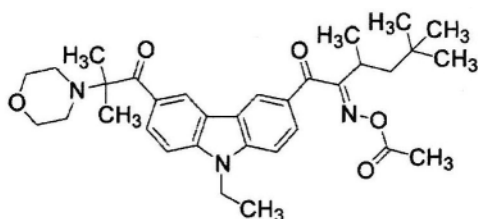


[0392] 将制造中间体1-A时使用的3-环己基丙酰氯变更为苯基乙酰氯, 除此之外, 利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-14。将得到的化合物No.1-14的NMR数据示于[表1]。

[0393] [制造例4: 化合物No.1-70的制造]

[0394] 化合物No.1-70

[0395]

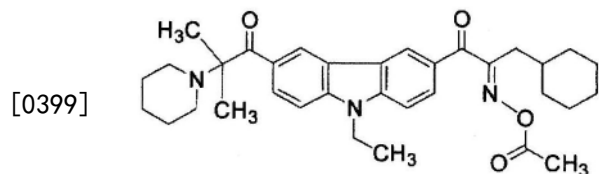


[0396] 将制造中间体1-A时使用的3-环己基丙酰氯变更为3,5,5-三甲基己酰氯, 除此之外, 利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-70。将得到的化合物No.1-70的NMR数据示

于[表1]。

[0397] [制造例5:化合物No.1-71的制造]

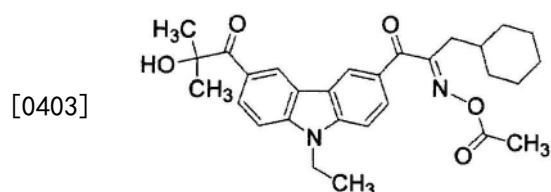
[0398] 化合物No1-71



[0400] 将制造中间体1-D时使用的吗啉变更为哌啶,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-71。将得到的化合物No.1-71的NMR数据示于[表1]。

[0401] [制造例6:化合物No.1-72的制造]

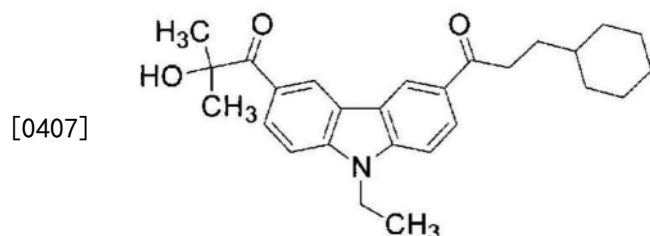
[0402] 化合物No.1-72



[0404] (1) 中间体1-72-A的制造

[0405] 投入化合物1-B(5.75g、11.9mmol)、THF(17.2g)、离子交换水(17.2g)、48%氢氧化钠水溶液(1.1g),在室温下反应24小时。用乙酸乙酯进行提取,将有机层水洗3次后,脱溶剂,得到中间体1-72-A。

[0406] 中间体1-72-A

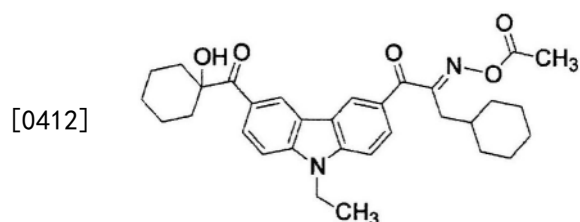


[0408] (2) 化合物No.1-72的制造

[0409] 之后,与制造例1同样地得到化合物No.1-72。将得到的化合物No.1-72的NMR数据示于[表1]。

[0410] [制造例7:化合物No.1-73的制造]

[0411] 化合物No.1-73

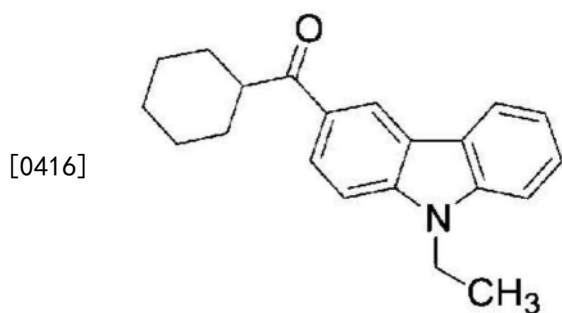


[0413] (1) 中间体1-73-A的制造

[0414] 将制造中间体1-B时使用的、酰氯变更为环己烷羰基氯,除此之外,利用与实施例1

同样的方法得到中间体1-73-A。

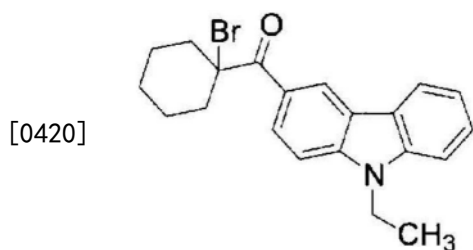
[0415] 中间体1-73-A



[0417] (2) 中间体1-73-B的制造

[0418] 投入中间体1-73-A (11.9g、39.0mmol)、二氯甲烷 (50g), 在冰冷下, 缓慢投入溴 (6.8g、42.9mmol)。在室温下反应1小时后, 脱溶剂, 得到中间体1-73-B。

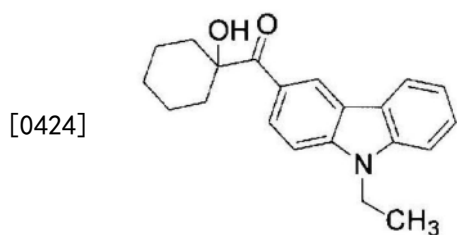
[0419] 中间体1-73-B



[0421] (3) 中间体1-73-C的制造

[0422] 投入中间体1-73-B (5.9g、15.6mmol)、THF (12.0g)、离子交换水 (12.0g)、48% 氢氧化钠水溶液 (1.9g), 在室温下反应24小时。用乙酸乙酯进行提取, 将有机层水洗3次后, 脱溶剂, 得到中间体1-73-C。

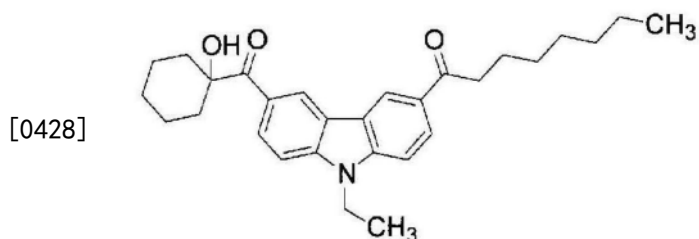
[0423] 中间体1-73-C



[0425] (4) 中间体1-73-D的制造

[0426] 将制造中间体1-A时使用的乙基吡唑变更为中间体1-73-C, 将3-环己基丙酰氯变更为辛酰氯, 除此之外, 利用与中间体1-A的制造同样的方法得到中间体1-73-D。

[0427] 中间体1-73-D

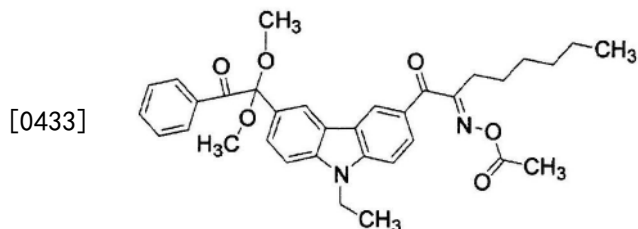


[0429] (5) 化合物No.1-73的制造

[0430] 将中间体1-D变更为中间体1-73-D,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-73。

[0431] [制造例8:化合物No.1-74的制造]

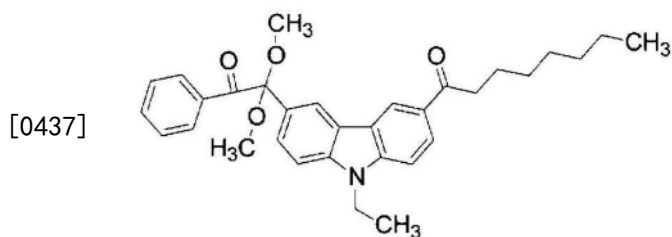
[0432] 化合物No.1-74



[0434] (1) 中间体1-74-A的制造

[0435] 以利用与制造中间体1-7-B同样的方法得到的异构物的形式得到中间体1-74-A。需要说明的是,化合物No.1-7的中间体1-7-B与化合物No.1-74的中间体1-74-A为利用相同的制造方法制造的异构物,使用硅胶柱进行了纯化分离。

[0436] 中间体1-74-A

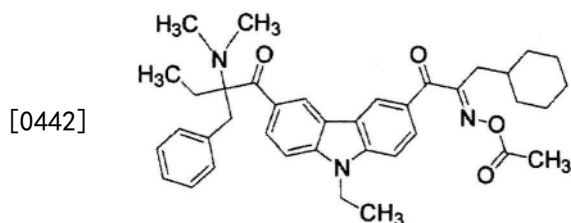


[0438] (2) 化合物No.1-74的制造

[0439] 之后,将中间体1-D变更为中间体1-74-A,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-74。

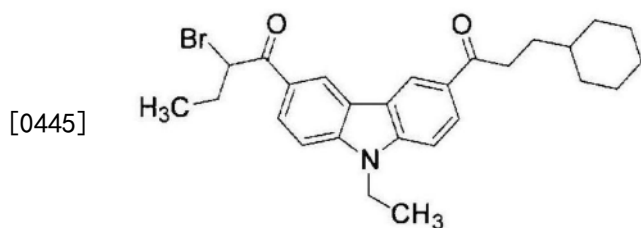
[0440] [制造例9:化合物No.1-75的制造]

[0441] 化合物No.1-75



[0443] (1) 中间体1-75-A的制造

[0444] 中间体1-75-A

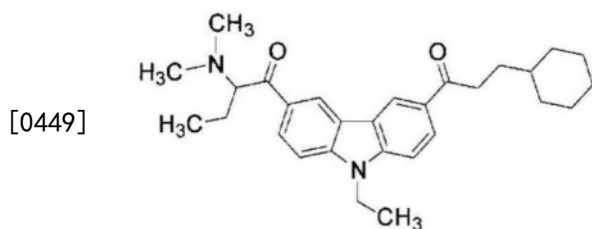


[0446] 将对于中间体1-B使用的、2-溴异丁酰溴变更为2-溴丁酰溴,除此之外,利用同样

的方法得到中间体1-75-A。

[0447] (2) 中间体1-75-B的制造

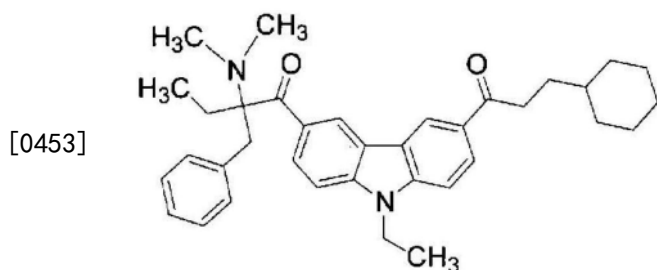
[0448] 中间体1-75-B



[0450] 投入中间体-75-A(10.0g, 20.7mmol)、丙酮(30.0g)、二甲胺50%水溶液(5.6g, 62.2mol)、碳酸钾(4.3g, 31.1mmol), 在室温下搅拌4小时。反应后, 投入乙酸乙酯、离子交换水, 进行油水分离。将有机层水洗3次, 脱溶剂后, 得到中间体1-75-B。

[0451] (3) 中间体1-75-C的制造

[0452] 中间体1-75-C



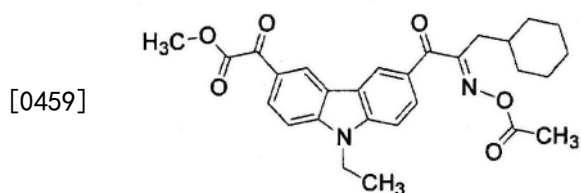
[0454] 投入中间体1-75-B(8.3g, 18.6mmol)、乙酸乙酯(30.0g)、离子交换水(30.0g)、苄基溴(3.5g, 20.5mmol)、48%氢氧化钠(1.7g, 20.5mmol), 在室温下反应3小时。反应后, 投入乙酸乙酯、离子交换水, 进行油水分离。将有机层水洗3次, 脱溶剂后, 供于硅胶柱, 得到中间体1-75-C。

[0455] (4) 化合物No.1-75的制造

[0456] 将中间体1-D变更为中间体1-75-C, 除此之外, 利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-75。

[0457] [制造例10: 化合物No.1-76的制造]

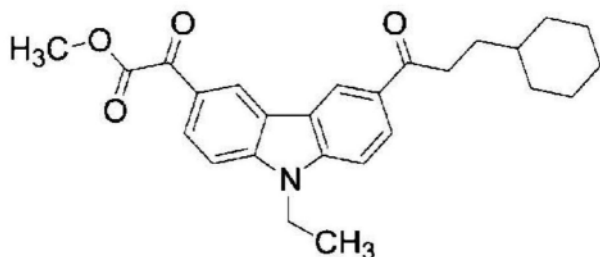
[0458] 化合物No.1-76



[0460] (1) 中间体1-76-A的制造

[0461] 中间体1-76-A

[0462]



[0463] 将对于中间体1-B使用的、2-溴异丁酰溴变更为氯乙醛酸甲酯,除此之外,利用同样的方法得到中间体1-76-A。

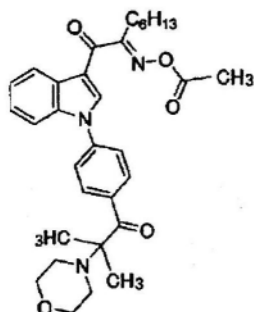
[0464] (2) 化合物No.1-76的制造

[0465] 将中间体1-D变更为中间体1-76-A,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到化合物No.1-76。将得到的化合物No.1-76的NMR数据示于[表1]。

[0466] [制造例11:化合物No.2-1的制造]

[0467] 化合物No.2-1

[0468]



[0469] (1) 中间体2-C的制造

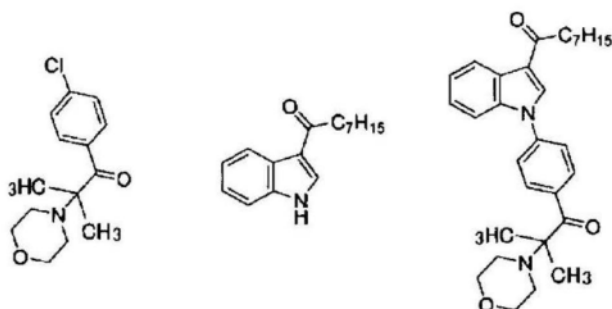
[0470] 在四口烧瓶中,投入中间体2-A(12.7g、47.4mmol)、中间体2-B(10.5g、43.1mmol)、碳酸钾(11.9g、86.3mmol)、二甲基乙酰胺(dimethylformacetamide)60.0g,在氮气流下进行加热回流12小时。冷却至室温后,投入离子交换水、乙酸乙酯,以60℃进行油水分离。边将有机层加热至60℃边进行3次水洗,冷却至室温后,将析出物过滤除去,得到中间体2-C(8.5g、收率57%)。

中间体2-A

中间体2-B

中间体2-C

[0471]



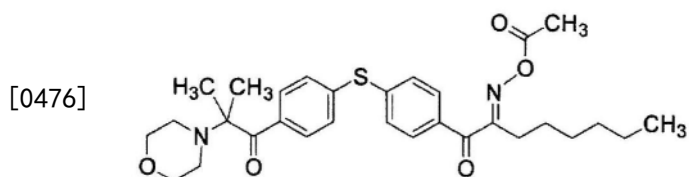
[0472] (2) 化合物No.2-1的制造

[0473] 在四口茄型烧瓶中,投入中间体2-C(4.35g、9.16mmol)、DMF(40.0g),边在冰冷下进行搅拌边滴加35%盐酸(2.00g)、亚硝酸异丁酯(1.98g、10.1mmol),以40℃搅拌30小时。加入离子交换水、乙酸乙酯,进行油水分离,将有机层水洗3次。接着,在冰冷下,对有机层滴加乙酰氯(1.51g、19.2mmol)、三乙胺(1.95g、19.2mmol)。在室温下搅拌1小时后,加入离子交

换水,进行油水分离,将有机层水洗3次。脱溶剂后,供于硅胶柱(乙酸乙酯/己烷=2/10),得到化合物No.2-1(2.1g:收率45%)。将得到的化合物No.2-1的NMR数据示于[表1]。

[0474] [制造例12:化合物No.3-1的制造]

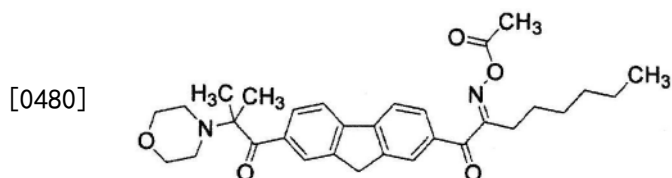
[0475] 化合物No.3-1



[0477] 将中间体1-A时使用的乙基吡唑变更为二苯基硫醚,将3-环己基丙酰氯变更为辛酰氯,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到化合物No.3-1。将得到的化合物No.3-1的NMR数据示于[表1]。

[0478] [制造例13:化合物No.4-71的制造]

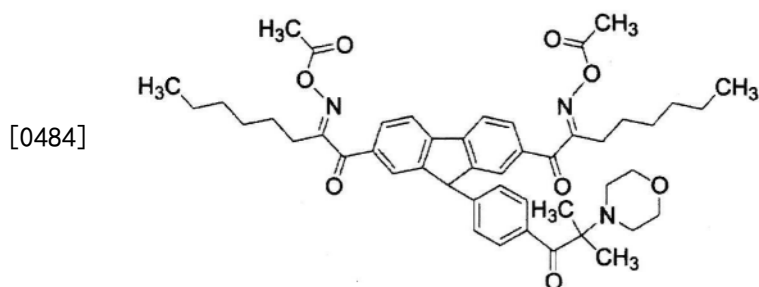
[0479] 化合物No.4-71



[0481] 将制造中间体1-A时使用的乙基吡唑变更为苄,将3-环己基丙酰氯变更为辛酰氯,除此之外,利用与制造例1同样的方法得到化合物No.4-71。将得到的化合物No.4-71的NMR数据示于[表1]。

[0482] [制造例14:化合物No.4-72的制造]

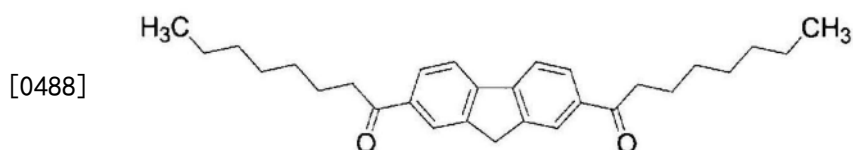
[0483] 化合物No.4-72



[0485] (1) 中间体4-72-A的制造

[0486] 投入氯化铝(309.56g、71.7mmol)、二氯乙烷(30.0g),在冰冷下,依次投入苄(3.97g、23.9mmol)、辛酰氯(7.97g、49.0mmol)。在室温下反应1小时后,在冰水中注入反应液,将析出物过滤除去。用离子交换水、甲醇清洗,得到中间体4-72-A。

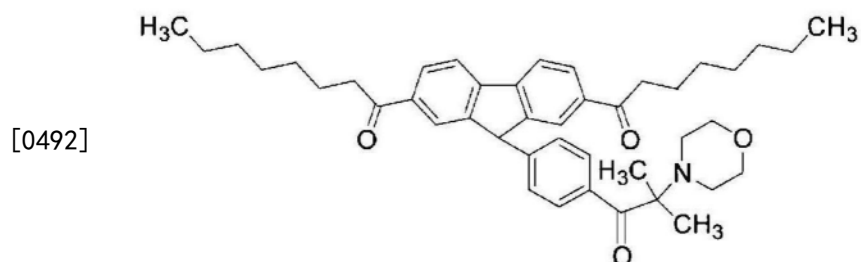
[0487] 中间体4-72-A



[0489] (2) 中间体4-72-B的制造

[0490] 对于得到的中间体4-72-A,与中间体2-C的合成同样地得到中间体4-72-B。

[0491] 中间体4-72-B

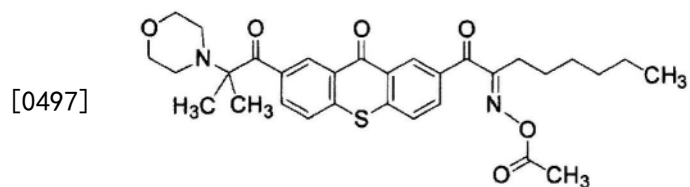


[0493] (3) 化合物No.4-72的制造

[0494] 与化合物No.2-1的制造同样地得到化合物No.4-72。将得到的化合物No.4-72的NMR数据示于[表1]。

[0495] [制造例15:化合物No.6-1的制造]

[0496] 化合物No.6-1



[0498] 将中间体1-A时使用的乙基吡唑变更为噻吨酮,将3-环己基丙酰氯变更为辛酰氯,除此之外,利用同样的方法得到化合物No.6-1。

[0499] [表1]

	化学位移/ppm(多重性、质子数)
化合物No.1-1	9.70(s,1H)、8.98(s,1H)、8.73(d,1H)、8.34(d,1H)、7.48(d,1H)、7.46(d,1H)、4.42(q,2H)、3.74(m,4H)、2.84(d,2H)、2.68(m,4H)、2.30(s,3H)、1.80-1.05(m,20H)
化合物No.1-14	9.60(s,1H)、8.76(d,1H)、8.72(s,1H)、8.10(d,1H)、7.82(d,2H)、7.40-7.50(m,5H)、4.42(q,2H)、3.68(m,4H)、2.65(m,4H)、2.01(s,3H)、1.50(t,3H)、1.41(s,6H)
化合物No.1-70	9.67(s,1H)、8.92(s,1H)、8.75(d,1H)、8.27(d,1H)、7.47(d,1H)、7.45(d,1H)、4.43(q,2H)、3.74(m,4H)、3.50(m,1H)、2.67(d,4H)、2.30(s,3H)、1.93(q,1H)、1.55-1.35(m,13H)、0.95(s,9H)
化合物No.1-71	9.70(s,1H)、8.93(s,1H)、8.73(d,1H)、8.34(d,1H)、7.48(d,1H)、7.45(d,1H)、4.43(q,2H)、2.84(d,2H)、2.53(m,4H)、2.30(s,3H)、1.80-1.05(m,26H)
化合物No.1-72	9.04(s,1H)、8.94(s,1H)、8.33(d,1H)、8.28(d,1H)、7.48(m,2H)、4.43(q,2H)、4.35(s,1H)、2.83(d,2H)、2.31(s,3H)、1.77(s,6H)、1.75-1.00(m,14H)
化合物No.1-76	9.02(s,1H)、8.88(s,1H)、8.39(d,1H)、8.26(d,1H)、7.55(s,1H)、7.53(s,1H)、4.47(q,2H)、4.09(s,3H)、2.85(m,2H)、2.33(s,3H)、1.75-1.00(m,14H)
化合物No.2-1	8.79(d,2H)、8.62(s,1H)、8.54(d,1H)、7.63(d,2H)、7.58(d,1H)、7.38(m,2H)、3.74(m,4H)、2.81(t,2H)、2.63(m,4H)、2.28(s,3H)、2.58(m,2H)、1.38(s,6H)、1.40-1.30(m,6H)、3.43(m,3H)
化合物No.3-1	8.53(d,2H)、8.03(d,2H)、7.42(d,2H)、7.40(d,2H)、3.70(q,4H)、2.77(t,2H)、2.58(d,4H)、2.26(s,3H)、1.55(m,2H)、1.40-1.20(m,12H)、0.87(t,3H)
化合物No.4-71	8.75(d,1H)、8.71(s,1H)、8.29(s,1H)、7.16(d,1H)、7.92(d,1H)、7.88(d,1H)、4.03(s,2H)、3.72(m,4H)、2.82(t,2H)、2.62(m,4H)、2.29(s,3H)、1.60(m,2H)、1.45-1.25(m,12H)、0.87(t,3H)
化合物No.4-72	8.49(d,2H)、8.16(d,2H)、8.07(s,2H)、7.84(d,2H)、7.42(d,2H)、3.67(m,4H)、2.84(s,1H)、2.76(t,4H)、2.55(m,4H)、2.20(s,6H)、1.54(m,4H)、1.35-1.20(m,18H)、0.86(t,6H)

[0501] [蓝颜料分散液No.1的制造]

[0502] 使用珠磨机,使作为分散剂的DISPERBYK-161(12.5质量份;BicChem Japan制)和作为着色剂的颜料蓝15:6(15质量份)分散于PGMEA(72.5质量份),制造蓝颜料分散液。

[0503] [实施例1~15和比较例1~4]聚合性组合物的制备

[0504] 依据[表2]、[表3]的配方制备各成分,得到实施例1~15和比较例1~4的聚合性组合物。需要说明的是,表中的数字表示质量份。

[0505] A-1:化合物No.1-1

[0506] A-2:化合物No.1-7

[0507] A-3:化合物No.1-14

[0508] A-4:化合物No.1-70

[0509] A-5:化合物No.1-71

[0510] A-6:化合物No.1-72

[0511] A-7:化合物No.1-73

- [0512] A-8:化合物No.1-74
- [0513] A-9:化合物No.1-75
- [0514] A-10:化合物No.1-76
- [0515] A-11:化合物No.2-1
- [0516] A-12:化合物No.3-1
- [0517] A-13:化合物No.4-71
- [0518] A-14:化合物No.4-72
- [0519] A-15:化合物No.6-1
- [0520] A' -1:化合物No.A2-9
- [0521] A' -2:2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮
- [0522] B-1:SPC-3000(具有羧基的聚合物;昭和电工株式会社制、固体成分42.7%、PGMEA溶液)
- [0523] C-1:Kayarad DPHA(烯属不饱和化合物;日本化药株式会社制)
- [0524] D-1:蓝颜料分散液No.1
- [0525] E-1:KBE-403(偶联剂、信越化学株式会社制)
- [0526] F-1:PGMEA(溶剂)
- [0527] [由聚合性组合物得到的固化物的评价]
- [0528] 得到的聚合性组合物和其固化物中按照下述步骤进行灵敏度和亮度的评价。将结果一并记载于[表2]、[表3]。
- [0529] (灵敏度)
- [0530] 在玻璃基板上,旋涂各聚合性组合物(使得后烘烤后的色度坐标(x、y)成为=(0.135,0.098)),用热板,以90℃进行120秒预烘烤后,以23℃冷却60秒。之后,用超高压汞灯,隔着光掩模(掩模开口30μm)进行曝光(曝光间隙100μm、曝光量40mJ/cm²)。使用0.04质量%KOH水溶液作为显影液进行显影后,充分进行水洗,用无尘烘箱,以230℃进行20分钟后烘烤,使图案定影。用电子显微镜观察得到的图案,测定对应于掩模开口的部分的线宽。
- [0531] 将线宽为35μm以上记作A+、线宽为32.5μm以上且低于35μm记作A、线宽为30μm以上且低于32.5μm记作A-、线宽低于30μm记作B。线宽越大,表示灵敏度越良好,灵敏度为A+、A和A-者可以优选用作滤色器,更优选灵敏度为A+和A者,特别优选灵敏度为A+者。灵敏度为B者无法用作滤色器。
- [0532] (亮度)
- [0533] 在玻璃基板上旋涂各聚合性组合物,(使得后烘烤后的色度坐标(x、y)成为=(0.135,0.098)),用热板,以90℃进行120秒预烘烤后,以23℃冷却60秒。之后,用超高压汞灯,在150mJ/cm²下进行曝光后,用无尘烘箱,以230℃进行20分钟后烘烤,制成评价样品。由得到的样品的380~780nm下的透光率,依据JIS Z8701而求出Y值。Y值越高,表示亮度越高,在可见光区域中具有越高的透光率,是有用的。Y值为9.5以上者可以用作滤色器,可以特别优选使用Y值为11.0以上者,Y值低于9.5者不适宜作为滤色器。
- [0534] [表2]

[0535]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
A-1	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-2	-	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-
A-3	-	-	1.9	-	-	-	-	-	-	-
A-4	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-	-
A-5	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-
A-6	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-
A-7	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-
A-8	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-
A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-
A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9
A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A'-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A'-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
C-1	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
D-1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1
E-1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
F-1	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0
总计	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3
亮度	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.1	11.1	11.1
灵敏度	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+

[0536] [表3]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
A-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-11	1.9	—	—	—	—	—	—	—	—
A-12	—	1.9	—	—	—	—	—	—	—
A-13	—	—	1.9	—	—	—	—	—	—
A-14	—	—	—	1.9	—	—	—	—	—
A-15	—	—	—	—	1.9	—	—	—	—
A'-1	—	—	—	—	—	1.9	3.8	—	—
A'-2	—	—	—	—	—	—	—	1.9	9.5
B-1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
C-1	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
D-1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1	120.1
E-1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
F-1	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0	186.0
总计	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	422.3	424.2	422.3	429.9
亮度	11.1	11.1	11.1	11.1	10.9	10.5	9.4	11.0	11.0
灵敏度	A	A-	A-	A	A	B	A-	B	B

[0537] 根据[表2]、[表3]表明,本发明的聚合性组合物的灵敏度高,本发明的固化物的亮度高。由于可以得到聚合性组合物和固化物,因此,本发明的脲酯化合物作为聚合引发剂是有用的。

[0538] (耐热性)

[0539] 采集[表4]中记载的化合物作为试样,用差示-热重同时测定装置(SII Nano Technology Co.,Ltd.制、型号:EXSTArTG/DTA6200),对于试样约5~10mg、在氮200mL/分钟气氛下以升温开始温度30℃、升温结束温度500℃、升温速度10℃/分钟升温时的试样,测定

热减量。将相对于30℃时刻的试样重量减量10%的时刻的温度作为10%重量减少温度。需要说明的是,10%重量减少温度为230℃以上时,可以用作耐热性优异的光自由基聚合引发剂。

[0541] [表4]

	10%热量减少温度/℃
化合物No.1-1	243
化合物No.1-14	240
[0542] 化合物No.1-71	233
化合物No.4-71	230
化合物No.4-72	234
A'-2	220

[0543] 根据[表4]表明,本申请发明的脲酯化合物的耐热性高,作为要求耐热性的用途的光自由基聚合引发剂是特别有用的。