



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 003 960 T2** 2008.10.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 778 636 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 003 960.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2005/053894**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 779 228.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/018405**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.08.2005**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.02.2006**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2007**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 209/86** (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

04103962 18.08.2004 EP

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**TANABE, Junichi, Takarazuka-shi, Hyogo
665-0864, JP; KUNIMOTO, Kazuhiko,
Kawahishi-shi, Hyogo 666-0145, JP; KURA,
Hisatoshi, Takarazuka-shi, Hyogo 665-0013, JP;
OKA, Hidetaka, Takarazuka-shi, Hyogo 665-0016,
JP; OHWA, Masaki, Kobe-shi, Hyogo 657-0025, JP**

(54) Bezeichnung: **Oximester-Photoinitiatoren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Oximester-Verbindungen und deren Verwendung als Photostarter in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

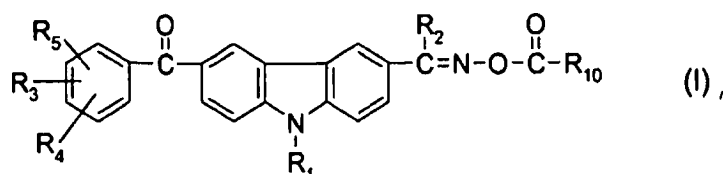
[0002] Aus US 3 558 309 ist bekannt, dass bestimmte Oximester-Derivate Photostarter sind. In US 4 255 513 werden Oximester-Verbindungen offenbart. US 4 202 697 offenbart Acrylamino-substituierte Oximester. In Derwent Nr. 95-234519/31 (= JP 7-140658 A), Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4, Chemical Abstract Nr. 115: 115174 (= Han'guk Somyu Konghakhoechi 1990, 27(9), 672-85), Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7 und European Polymer Journal, 1970, 933-943, werden einige Aldoximester-Verbindungen beschrieben.

[0003] In US 4 590 145 und Derwent Nr. 86-073545/11 (= JP 61-24558-A) werden verschiedene Benzophenonoximester-Verbindungen offenbart. In Glas. Hem. Drus. Beograd 1981, 46(6), 215-30 (= Chemical Abstract Nr. 96: 52526c), J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964), J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41(5), 573-8 (1994), Chemical Abstract 109: 83463w (= JP 62-273259-A), Derwent Nr. 88-025703/04 (= JP 62-286961-A), Derwent Nr. 87-288481/41 (= JP 62-201859-A), Derwent Nr. 87-266739/38 (= JP 62-184056-A), US 5 019 482 und J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997), werden einige p-Alkoxyphenyloximester-Verbindungen beschrieben. Weiterhin werden Oximester-Verbindungen in WO 02/100903 offenbart.

[0004] In der Photopolymerisationstechnologie gibt es noch einen Bedarf für sehr reaktive, leicht herzustellende und leicht zu handhabende Photostarter. Außerdem müssen solche neuen Photostarter die hohen Anforderungen der Industrie bezüglich Eigenschaften, wie zum Beispiel thermische Stabilität und Lagerungsstabilität, erfüllen.

[0005] In überraschender Weise wurde gefunden, dass Verbindungen der Formel I

1. Verbindungen der Formel I



worin

R₁, R₂ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkylphenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl darstellen;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, NR₆R₇ oder SR₈ darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R₃ oder R₄ NR₆R₇ oder SR₈ darstellt;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl darstellen, oder R₆ und R₇, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch O, S oder NR₉ unterbrochen ist, und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiert ist;

R₈ Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthryl oder Phenanthryl darstellt, wobei alle davon gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiert sind; und

R₉ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl darstellt;

eine unerwartet gute Leistung bei Photopolymerisationsreaktionen zeigen, verglichen mit einzelnen Photostarterstrukturen oder Gemischen davon, auf denen sie basieren.

[0006] Naphthyl ist 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl.

C₁-C₂₀-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist zum Beispiel C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkyl oder C₄-C₁₂- oder C₄-C₈-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Icosyl.

[0007] C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₁-Alkyl, C₁-C₈-Alkyl und C₁-C₆-Alkyl haben die gleichen Bedeutungen, wie vorstehend für C₁-C₂₀-Alkyl bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen angegeben.

[0008] C₂-C₄-Hydroxyalkyl bedeutet C₂-C₄-Alkyl, das mit einem oder zwei O-Atomen substituiert ist. Der Alkylrest ist linear oder verzweigt. Beispiele sind 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl, 2,3-Dihydroxypro-

pyl oder 2,4-Dihydroxybutyl.

[0009] Wenn R_6 und R_7 , zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch O, S oder NR_9 unterbrochen ist, und der gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl zusätzlich substituiert ist, ist der Ring zum Beispiel Aziridin, Pyrrol, Pyrrolidin, Oxazol, Thiazol, Pyridin, 1,3-Diazin, 1,2-Diazin, Piperidin oder Morpholin. Die Ringe sind gegebenenfalls weiter substituiert mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl, zum Beispiel 1, 2 oder 3 Alkylgruppen, zum Beispiel 2 Alkylgruppen. C_1 - C_4 -Alkyl ist wie vorstehend definiert. Vorzugsweise sind die Substituenten ein oder mehrere, insbesondere 2, Methylreste.

[0010] C_1 - C_{12} -Alkylphenyl bedeutet Phenyl, substituiert mit einer oder mehreren Alkylgruppen, bis zu der Anzahl von 12 C-Atomen und ist zum Beispiel C_1 - C_{10} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 -, C_1 - C_4 -Alkylphenyl, wie Toly oder Xylyl. Die Positionen der Substituenten an dem Phenylring sind wie nachstehend beschrieben.

[0011] Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl ist zum Beispiel Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

[0012] Substituierte Reste Phenyl, Biphenylyl, Naphthyl, Anthryl oder Phenanthryl sind ein- bis viermal substituiert, zum Beispiel ein-, zwei- oder dreimal, insbesondere zwei- oder dreimal oder einmal. Substituenten an dem Phenylring sind zum Beispiel in 2-, 4-, 3-Position oder in 2,6-, 3,4-, 3,5- oder 2,4,6-Konfiguration an dem Phenylring. Die Alkylsubstituenten haben die wie vorstehend definierten Bedeutungen bis zu der entsprechenden Anzahl an C-Atomen.

[0013] Die Begriffe „und/oder“ oder „oder/und“ im vorliegenden Zusammenhang sind in der Bedeutung vorgesehen, dass nicht nur eine der definierten Alternativen (Substituenten) vorliegen kann, sondern auch verschiedene der definierten Alternativen (Substituenten) zusammen, nämlich Gemische von verschiedenen Alternativen (Substituenten).

[0014] Der Begriff „mindestens“ ist in der Definition von ein oder mehr als ein, zum Beispiel ein oder zwei oder drei, vorzugsweise ein oder zwei, aufzufassen.

[0015] Der Begriff „gegebenenfalls substituiert“ bedeutet, dass der Rest, auf den er sich bezieht, entweder unsubstituiert oder substituiert ist.

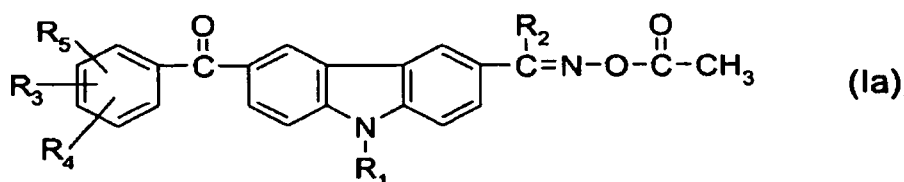
[0016] Innerhalb der gesamten Beschreibung und der nachstehenden Ansprüche ist, sofern der Zusammenhang nichts anderes erfordert, das Wort „umfasst“ oder Variationen, wie „umfassen“ oder „umfassend“ in der Bedeutung zu verstehen, dass es den Einschluss einer angegebenen ganzen Zahl oder eines angegebenen Schritts oder einer angegebenen Gruppe von ganzen Zahlen oder Schritten, jedoch nicht den Ausschluss irgendeiner anderen ganzen Zahl oder anderem Schritt oder Gruppe von ganzen Zahlen oder Schritten impliziert.

[0017] Insbesondere ist R_3 in der 4-Position des Phenylrings angeordnet und bedeutet vorzugsweise NR_6R_7 oder SR_8 .

[0018] R_{10} ist vorzugsweise C_1 - C_{20} -Alkyl, insbesondere Methyl.

[0019] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin
 R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl darstellen;
 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, NR_6R_7 oder SR_8 darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R_3 oder R_4 NR_6R_7 oder SR_8 darstellt;
 R_5 Wasserstoff darstellt;
 R_6 und R_7 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl darstellen, oder R_6 und R_7 , zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch O unterbrochen ist, und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;
 R_8 Phenyl darstellt; und
 R_{10} Methyl darstellt.

[0020] Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel Ia



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl oder Phenyl darstellen;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, ^{1-12}C -Alkyl, NR_6R_7 oder SR_8 darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R_3 oder R_4 NR_6R_7 oder SR_8 darstellt;

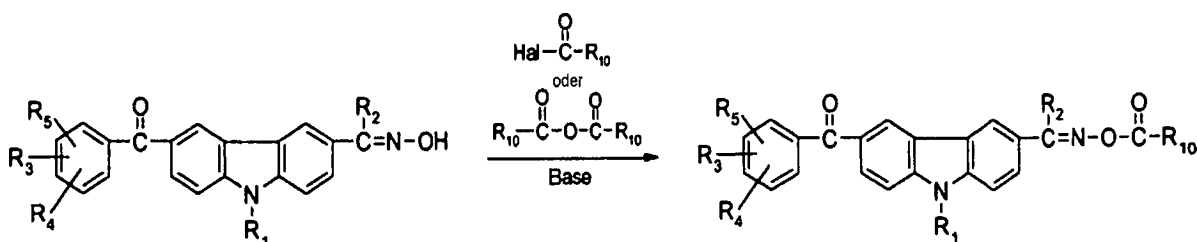
R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl darstellen, oder R_6 und R_7 , zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch O, S oder NR_9 unterbrochen ist und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;

R_8 Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthryl oder Phenanthryl darstellt; und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl darstellt; eine unerwartet gute Leistung bei Photopolymerisationsreaktionen, verglichen mit den einzelnen Photostarterstrukturen oder Gemischen davon, auf denen sie basieren, zeigen.

[0021] Oximester der Formel I werden durch in der Literatur beschriebene Verfahren hergestellt, zum Beispiel durch Reaktion der entsprechenden Oxime mit einem Acylhalogenid, insbesondere einem Chlorid oder einem Anhydrid, in einem inerten Lösungsmittel, wie zum Beispiel t-Butylmethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid, in Gegenwart einer Base, zum Beispiel Triethylamin oder Pyridin, oder in einem basischen Lösungsmittel, wie Pyridin.

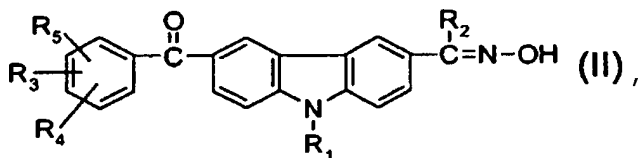


[0022] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_{10} sind wie vorstehend definiert, Hal bedeutet ein Halogenatom, insbesondere Cl.

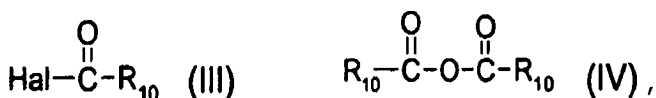
[0023] R_{10} ist vorzugsweise Methyl.

[0024] Solche Reaktionen sind dem Fachmann gut bekannt und werden im Allgemeinen bei Temperaturen von -15 bis $+50^\circ C$, vorzugsweise 0 bis $25^\circ C$, ausgeführt.

[0025] Der Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I durch Umsetzen einer Oxim-Verbindung der Formel II



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 wie vorstehend definiert sind, mit einem Acylhalogenid oder einem Anhydrid der Formel III oder IV,



worin Hal ein Halogenatom bedeutet und R_{10} wie vorstehend definiert ist, in Gegenwart einer Base.

[0026] Die als Ausgangsmaterialien erforderlichen Oxime können durch eine Vielzahl von Verfahren, die in

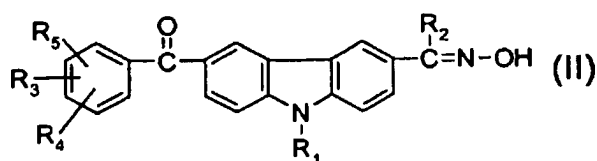
chemischen Lehrbüchern beschrieben werden (zum Beispiel in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Ausgabe, Wiley Interscience, 1992), oder in spezialisierten Monographien, zum Beispiel S. R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Band 3, Academic Press, erhalten werden.

[0027] Eines der zweckmäßigsten Verfahren ist zum Beispiel die Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit Hydroxylamin oder dessen Salz in polaren Lösungsmitteln, wie Ethanol oder wässrigem Ethanol. In dem Fall wird eine Base, wie Natriumacetat oder Pyridin, zum Steuern des pH-Werts des Reaktionsgemisches zugegeben. Es ist gut bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit pH-Wert-abhängig ist und die Base am Beginn oder kontinuierlich während der Reaktion zugegeben werden kann. Basische Lösungsmittel, wie Pyridin, können auch als Base und/oder Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel verwendet werden. Die Reaktionstemperatur ist im Allgemeinen die Rückflusstemperatur des Gemisches, gewöhnlich etwa 60–120°C.

[0028] Eine weitere zweckmäßige Synthese von Oximen ist die Nitrosierung von „aktiven“ Methylengruppen mit salpetriger Säure oder einem Alkylinitrit. Sowohl alkalische Bedingungen, wie zum Beispiel in Organic Syntheses Sammelband VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), Seiten 199 und 840, beschrieben, als auch saure Bedingungen, wie zum Beispiel in Organic Syntheses Sammelband V, Seiten 32 und 373, Sammelband III, Seiten 191 und 513, Sammelband II, Seiten 202, 204 und 363, beschrieben, sind für die Herstellung von als Ausgangsmaterialien in der Erfindung verwendeten Oximen geeignet. Salpetrige Säure wird gewöhnlich aus Natriumnitrit erzeugt. Das Alkylinitrit kann zum Beispiel Methylnitrit, Ethylnitrit, Isopropylnitrit, Butylnitrit oder Isoamylinitrit sein.

[0029] Jede Oximestergruppe kann in zwei Konfigurationen, (Z) oder (E), vorliegen. Es ist möglich, die Isomeren durch herkömmliche Verfahren zu trennen, jedoch ist es auch möglich, das Isomerengemisch als solches als photostartende Spezies anzuwenden. Deshalb betrifft die Erfindung auch Gemische von Konfigurationsisomeren der Verbindungen von Formel I.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel II



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 wie vorstehend definiert sind.

[0031] Folglich sind R_1 , R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, Phenyl, C_1 - C_{12} -Alkylphenyl oder Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl;

R_3 und R_4 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, NR_6R_7 oder SR_8 , mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R_3 oder R_4 NR_6R_7 oder SR_8 darstellt;

R_5 ist Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl;

R_6 und R_7 sind unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, oder R_6 und R_7 bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls durch O, S oder NR_9 unterbrochen ist und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist;

R_8 ist Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthryl oder Phenanthryl, wobei alle davon gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sind; und

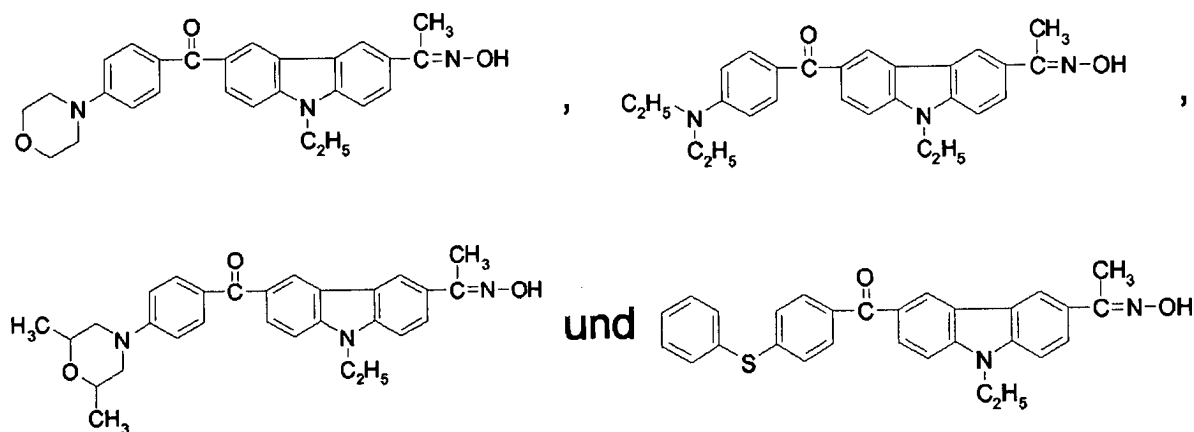
R_9 ist Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl.

[0032] Vorzugsweise ist, in den Verbindungen der Formel II, R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl, insbesondere Ethyl.

[0033] Bevorzugt sind weitere Verbindungen der Formel II, worin R_4 und R_5 Wasserstoff darstellen und R_3 NR_6R_7 oder SR_8 darstellt. Insbesondere ist in den Verbindungen R_3 in der 4-Position des Phenylrings angeordnet.

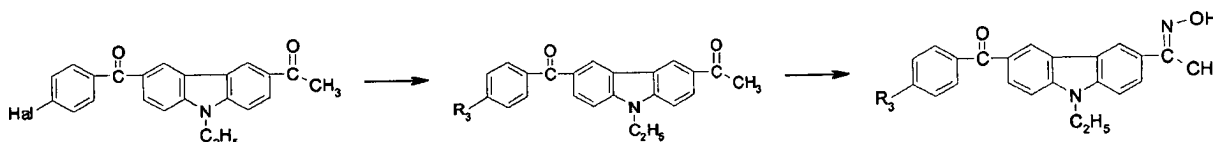
[0034] In R_3 als NR_6R_7 bilden R_6 und R_7 vorzugsweise einen 6-gliedrigen Ring, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, wobei der Ring durch O unterbrochen ist und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist. Insbesondere ist der Ring ein Morpholinring, gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl.

[0035] R_8 bedeutet insbesondere Phenyl.
Besonders bevorzugt sind



[0036] Wie bereits vorstehend beschrieben, sind die Oxim-Verbindungen der Formel II als Zwischenprodukte in dem Verfahren zur Herstellung von Photostarter-Verbindungen der Formel I verwendbar.

[0037] Die Zwischenprodukte werden zum Beispiel wie vorstehend beschrieben erhalten, zum Beispiel:



worin Hal F, Cl, Br oder I darstellt, R_3 wie vorstehend definiert ist.

[0038] Gemäß der Erfindung können die Verbindungen der Formel I als Photostarter für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder Gemischen, die solche Verbindungen umfassen, verwendet werden.

[0039] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, und
- (b) als Photostarter mindestens eine Verbindung der Formel I wie vorstehend definiert

[0040] Die Zusammensetzung kann zusätzlich zu dem Photostarter (b) mindestens einen weiteren Photostarter (c) und/oder andere Additive (d) umfassen.

[0041] Die ungesättigten Verbindungen (a) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen einschließen. Sie können von niedriger (monomerer) oder hoher (oligomerer) Molekülmasse sein. Beispiele für Monomere, die eine Doppelbindung enthalten, sind Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminoacrylate, oder Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminomethacrylate, zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Silikonacrylate sind auch vorteilhaft. Andere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

[0042] Beispiele für Monomere, die zwei oder mehrere Doppelbindungen enthalten, sind die Diacrylate von Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol oder von Eisphenol A, und 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropan, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

[0043] Beispiele für polyungesättigte Verbindungen mit relativ hoher Molekülmasse (Oligomere) sind acrylierte Epoxidharze, Polyester, enthaltend Acrylat-, Vinylether- oder Epoxygruppen, und auch Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die gewöhnlich aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 aufweisen. Zusätzlich ist es auch möglich, Vinylethermonomere und -oligomere und auch Maleat-endständige Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyester-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten anzuwenden. Von besonderer Eignung sind Kombinationen von Oligomeren, die Vinylethergruppen tragen,

und von Polymeren, wie in WO 90/01512 beschrieben. Jedoch sind Copolymere von Vinylether- und Maleinsäure-funktionalisierten Monomeren auch geeignet. Ungesättigte Oligomere dieser Art können auch als Prepolymere bezeichnet werden.

[0044] Besonders geeignete Beispiele sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, zum Beispiel ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane, und Copolymere davon, Polymere und Copolymere, enthaltend (Meth)acrylsäuregruppen in den Seitenketten, und auch Gemische von einem oder mehreren solcher Polymere.

[0045] Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure und ungesättigte Fettsäuren, wie Linolensäure oder Ölsäure. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt.

[0046] Geeignete Polyole sind aromatische und insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan und auch Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind jene, die auf den vorstehend erwähnten Polyolen basieren, insbesondere die aromatischen Polyole, und Epichlorhydrin. Andere geeignete Polyole sind Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wobei Beispiele Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polyhydroxyalkylmethacrylate oder Copolymere davon darstellen. Weitere Polyole, die geeignet sind, sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

[0047] Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von vorzugsweise 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

[0048] Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer Carbonsäure oder mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, und in Teilestern können die freien Hydroxylgruppen modifiziert sein, zum Beispiel verethert oder verestert mit anderen Carbonsäuren.

[0049] Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolethantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Dipentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat, Tripentaerythritoctaacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziertes Triacyrat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindiacyrat und -triacyrat, 1,4-Cyclohexandiacyrat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

[0050] Auch geeignet als Komponenten (a) sind die Amide von gleichen oder verschiedenen, ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Aminogruppen. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethyl-ether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, vorzugsweise mit zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette, und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrismethacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat und N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

[0051] Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide sind zum Beispiel von Maleinsäure und von Diolen oder Diaminen abgeleitet. Etwas von der Maleinsäure kann durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, zum Beispiel Styrol, verwendet werden. Die

Polyester und Polyamide können auch von Dicarbonsäuren und von ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, insbesondere von jenen mit relativ langen Ketten von zum Beispiel 6 bis 20 C-Atomen, abgeleitet sein. Beispiele für Polyurethane sind jene, zusammengesetzt aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten oder aus ungesättigten oder entsprechend gesättigten Diolen.

[0052] Polymere mit (Meth)acrylatgruppen in der Seitenkette sind gleichfalls bekannt. Sie können zum Beispiel die Reaktionsprodukte von Epoxidharzen, basierend auf Novolaken mit (Meth)acrylsäure, sein, oder können Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol- oder Hydroxyalkyl-Derivaten davon sein, die mit (Meth)acrylsäure verestert sind, oder können Homo- und Copolymere von (Meth)acrylaten sein, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

[0053] Andere geeignete Polymere mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen in den Seitenketten sind zum Beispiel Lösungsmittellösliche oder alkalisch lösliche Polyimidvorstufen, zum Beispiel Poly(amidsäureester)-Verbindungen, mit den photopolymerisierbaren Seitengruppen, entweder gebunden an das Gerüst oder an die Estergruppen in dem Molekül, d. h. gemäß EP 624 826. Solche Oligomere oder Polymere können mit den neuen Photostartern und gegebenenfalls reaktiven Verdünnungsmitteln, wie polyfunktionellen (Meth)acrylaten, formuliert werden, um hochempfindliche Polyimidvorstufenresists herzustellen.

[0054] Die photopolymerisierbaren Verbindungen können einzeln oder in beliebigen gewünschten Gemischen verwendet werden. Es ist bevorzugt, Gemische von Polyol(meth)acrylaten anzuwenden.

[0055] Beispiele für die Komponente (a) sind auch Polymere oder Oligomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen und mindestens einer Carboxylfunktion innerhalb der Molekülstruktur, wie ein Harz, erhalten durch die Reaktion eines gesättigten oder ungesättigten mehrbasigen Säureanhydrids mit einem Produkt der Reaktion von einer Epoxid-Verbindung und einer ungesättigten Monocarbonsäure, zum Beispiel lichtempfindliche Verbindungen, wie in JP 6-1638 und JP 10301276 beschrieben, und kommerzielle Produkte, wie EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., Ltd., oder ein Additionsprodukt, gebildet zwischen einem Carboxylgruppen-enthaltendem Harz und einer ungesättigten Verbindung mit einer α,β -ungesättigten Doppelbindung und einer Epoxidgruppe (zum Beispiel ACA200M, Daicel Industries, Ltd.).

[0056] Als Verdünnungsmittel können eine mono- oder multifunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindung oder Gemische von verschiedenen der Verbindungen in die vorstehende Zusammensetzung mit bis zu 70 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffteil der Zusammensetzung, eingeschlossen sein.

[0057] Die ungesättigten Verbindungen (a) können auch als ein Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren, filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können zum Beispiel physikalisch trocknende Polymere oder Lösungen davon in organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat, sein. Sie können jedoch auch chemisch und/oder thermisch härtbare (wärmehärtbare) Harze sein, wobei Beispiele Polyisocyanate, Polyepoxide und Melaminharze sowie Polyimidvorstufen sind. Die Verwendung von wärmehärtbaren Harzen gleichzeitig ist zur Verwendung in Systemen, die als Hybridsysteme bekannt sind, wichtig, welche in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe mit Hilfe von thermischer Nachbehandlung vernetzt werden.

[0058] Die Erfindung stellt auch Zusammensetzungen bereit, umfassend als Komponente (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, die in Wasser emulgiert oder gelöst wird. Viele Varianten für solche strahlungshärtbaren, wässrigen Prepolymerdispersionen sind kommerziell erhältlich. Eine Prepolymerdispersion wird als eine Dispersion von Wasser und mindestens einem Prepolymer, darin dispergiert, verstanden. Die Konzentration von Wasser in diesen Systemen ist zum Beispiel 5 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 60 Gewichtsprozent. Die Konzentration von dem strahlungshärtbaren Prepolymer oder Prepolymergemisch ist zum Beispiel 95 bis 20 Gewichtsprozent, insbesondere 70 bis 40 Gewichtsprozent. In diesen Zusammensetzungen ist die angegebene Summe der Prozentsätze für Wasser und Prepolymer in jedem Fall 100, wobei Hilfsstoffe und Additive in variierenden Mengen in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung zugegeben werden.

[0059] Die strahlungshärtbaren, filmbildenden Prepolymere, die in Wasser dispergiert sind, und häufig auch in wässrigen Prepolymerdispersionen von mono- oder polyfunktionellen, ethylenisch ungesättigten Prepolymeren, die an sich bekannt sind, gelöst werden, können durch freie Radikale gestartet werden und haben zum Beispiel einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol polymerisierbarer Doppelbindungen pro 100 g des Prepolymers und ein mittleres Molekulargewicht von zum Beispiel mindestens 400, insbesondere 500 bis 10 000. Prepolymere mit höheren Molekulargewichten können jedoch auch in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung be-

trachtet werden. Zum Beispiel werden Polyester, enthaltend polymerisierbare C-C-Doppelbindungen und mit einer Säurezahl von nicht mehr als 10, Polyether, die polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten, Hydroxyl-enthaltende Reaktionsprodukte von einem Polyepoxid, enthaltend mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan-, (meth)acrylate und acrylische Copolymere, die α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylsäurereste enthalten, wie in EP 12 339 beschrieben, eingesetzt. Gemische von diesen Prepolymeren können gleichfalls verwendet werden. Auch geeignet sind die polymerisierbaren Prepolymere, die in EP 33 896 beschrieben werden, die Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol von polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer darstellen. Andere geeignete wässrige Dispersionen, die auf spezifischen Alkyl(meth)acrylatpolymeren basieren, werden in EP 41 125 beschrieben, und geeignete, in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere von Urethanacrylaten können in DE 29 36 039 gefunden werden.

[0060] Weitere Additive, die in diese strahlungshärtbaren, wässrigen Prepolymerdispersionen eingeschlossen sein können, sind Dispersionshilfsstoffe, Emulgatoren, Antioxidantien, zum Beispiel 2,2-Thiobis(4-methyl-6-t-butylphenol) oder 2,6-Di-t-butylphenol, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, wie Glas oder Aluminiumoxid, zum Beispiel Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Nivelliermittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Glättungsmittel, Antischaummittel und andere Hilfsmittel, die in der Anstrichtechnologie üblich sind. Geeignete Dispersionshilfsmittel sind in Wasser lösliche organische Verbindungen, die von hoher Molekülmasse sind und polare Gruppen enthalten, wobei Beispiele Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether sind. Emulgatoren, die verwendet werden können, sind nichtionische Emulgatoren und, falls erwünscht, ebenso ionische Emulgatoren.

[0061] In bestimmten Fällen kann es vorteilhaft sein, Gemische von zwei oder mehreren der neuen Photostarter anzuwenden. Es ist natürlich auch möglich, Gemische mit bekannten Photostartern (c) anzuwenden, zum Beispiel Gemische mit Campherchinon, Benzophenon, Benzophenon-Derivaten, wie 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 2-Methylbenzophenon, 3-Methylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2-Methoxycarbonylbenzophenon, 4,4'-Bis(chlormethyl)benzophenon, 4-Chlorbenzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, [4-(4-Methylphenylthio)phenyl]-phenylmethanon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 3-Methyl-4'-phenylbenzophenon, 2,4, 6-Trimethyl-4'-phenylbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon; Ketal-Verbindungen, wie zum Beispiel Benzildimethylketal (IRGACURE[®] 651); Acetophenon, Acetophenon-Derivate, zum Beispiel α -Hydroxycycloalkylphenylketone, oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanon (DAROCUR[®] 1173), 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton (IR-GACURE[®] 184), 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on (IRGACURE[®] 2959); 2-Hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-benzyl]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on (IRGACURE[®] 127); 2-Hydroxy-1-{4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenoxy]-phenyl}-2-methyl-propan-1-on; Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, zum Beispiel (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan (IR-GACURE[®] 907), (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan (IRGACURE[®] 369), (4-Morpholinobenzoyl)-1-(4-methylbenzyl)-1-dimethylaminopropan (IRGACURE[®] 379), (4-(2-Hydroxyethyl)aminobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, (3,4-Dimethoxybenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan; 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Phenylglyoxalsäureester und Derivate davon, zum Beispiel Oxo-phenyl-essigsäure-2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethylester, dimere Phenylglyoxalsäureester, zum Beispiel Oxo-phenyl-essigsäure-1-methyl-2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-propoxy]-ethylester (IRGACURE[®] 754); weitere Oximester, zum Beispiel 1,2-Octandion-1-[4-(phenylthio)phenyl]-2-(O-benzoyloxim) (IRGACURE[®] OXE01), Ethanon-1-[9-ethyl-6-(2-methylbenzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-1-(O-acetyl-oxim) (IRGACURE[®] OXE02), 9H-Thioxanthen-2-carboxaldehyd-9-oxo-2-(O-acetyloxim), Perester, zum Beispiel Benzophenontetracarbonsäureperester, wie zum Beispiel in EP 126 541 beschrieben, Monoacylphosphinoxide, zum Beispiel (2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphinoxid (DAROCUR[®] TPO), Bisacylphosphinoxide, zum Beispiel Bis(2,6-dimethoxy-benzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-phosphinoxid, Bis (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (IRGACURE[®] 819), Bis (2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenylphosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Halogenmethyltriazine, zum Beispiel 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin, Hexaarylbisimidazol/Co-Startersysteme, zum Beispiel ortho-Chlorhexaphenyl-bisimidazol, kombiniert mit 2-Mercaptobenzthiazol, und 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenonferrocenium-Verbindungen, oder Titanocene, zum Beispiel Bis(cyclopentadienyl)-bis (2,6-difluor-3-pyrryl-phenyl)titan (IRGACURE[®] 784). Weiterhin können Borat-Verbindungen als Co-Starter verwendet werden.

[0062] Wenn die neuen Photostartersysteme in Hybridsystemen angewendet werden, werden zusätzlich zu den neuen freien radikalischen Härtern kationische Photostarter, Peroxid-Verbindungen, wie Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide werden in US-Patent 4 950 581 Spalte 19, Zeilen 17–25 beschrieben), aromati-

sche Sulfonium-, Phosphonium- oder Jodoniumsalze, wie zum Beispiel in US-Patent 4 950 581, Spalte 18, Zeile 60, bis Spalte 19, Zeile 10, beschrieben, oder Cyclopentadienyl-areneisen(II)-komplexsalze, zum Beispiel (η^6 -Iso-propylbenzol) (η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, sowie Oximsulfonsäureester, wie zum Beispiel in EP 780 729 beschrieben, verwendet. Auch Pyridinium- und (Iso)chinoliniumsalze, wie zum Beispiel in EP 497 531 und EP 441 232 beschrieben, können in Kombination mit den neuen Photostartern verwendet werden.

[0063] Die neuen Photostarter können entweder einzeln oder in Gemischen mit anderen bekannten Photostartern und Sensibilisatoren, auch in Form einer Dispersion oder Emulsion in Wasser oder wässrigen Lösungen, verwendet werden.

[0064] Von Interesse sind Zusammensetzungen, die neben der Verbindung der Formel I mindestens ein α -Aminoketon, insbesondere (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan oder (4-Morpholinobenzoyl)-1-(4-methylbenzyl)-1-dimethylaminopropan, umfassen.

[0065] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen umfassen im Allgemeinen 0,05 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, des Photostarters, basierend auf der festen Zusammensetzung. Die Menge bezieht sich auf die Summe von allen zugegebenen Photostartern, falls Gemische von Startern angewendet werden. Folglich bezieht sich die Menge entweder auf den Photostarter (b) oder die Photostarter (b) + (c).

[0066] Zusätzlich zu dem Photostarter können die photopolymerisierbaren Gemische verschiedene Additive (d) einschließen. Beispiele von diesen sind thermische Inhibitoren, die beabsichtigt sind, vorzeitige Polymerisation zu verhindern, wobei Beispiele Hydrochinon, Hydrochinon-Derivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, darstellen. Um die Stabilität bei Lagerung im Dunkeln zu erhöhen, ist es zum Beispiel möglich, Kupfer-Verbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphor-Verbindungen, zum Beispiel Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternäre Ammonium-Verbindungen, zum Beispiel Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylamin-Derivate, zum Beispiel N-Diethylhydroxylamin, anzuwenden. Um atmosphärischen Sauerstoff während der Polymerisation auszuschließen, ist es möglich, Paraffin oder ähnliche wachsartige Substanzen zuzusetzen, die, wenn von unzureichender Löslichkeit in dem Polymer, zu der Oberfläche am Beginn der Polymerisation wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Eintritt von Luft verhindern. Es ist auch möglich, eine Sauerstoff-undurchlässige Schicht auf das Obere der Beschichtung, zum Beispiel Poly(vinylalkohol-covinylacetat), aufzutragen. Lichtstabilisatoren, die in einer kleinen Menge zugegeben werden können, sind UV-Absorptionsmittel, zum Beispiel jene von dem Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ. Diese Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, mit oder ohne sterisch gehinderte Amine (HALS), verwendet werden.

[0067] Beispiele für solche UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, zum Beispiel 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, Gemisch von 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethyl-hexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-(CH_2)_3]_2$, worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoesäuren, zum Beispiel 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin,

2, 4-Di-tert-butyl-phenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

4. Acrylate, zum Beispiel Isooctyl- oder Ethyl- α -cyano- β , β -diphenylacrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Butyl- oder Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- α -carboxymethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, Kondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropyl-amino)ethan, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion und 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxamide, zum Beispiel 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- und von o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-di-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyl/Tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythryldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythryldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis(isodecyl)oxy-pentaerythryldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-tert-butylphenyl)pentaerythryldiphosphit, Tristearylsorbityltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyldibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

[0068] Um die Photopolymerisation zu beschleunigen, ist es möglich, Amine als Komponente (d) zuzusetzen, zum Beispiel Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Ethyl-p-dimethylaminobenzoat, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat, Octyl-para-N,N-dimethylaminobenzoat, N-(2-Hydroxyethyl)-N-methyl-para-toluidin oder Michler's Keton. Die Wirkung der Amine kann durch die Zugabe von aromatischen Ketonen von dem Benzophenon-Typ intensiviert werden. Beispiele für Amine, die als Sauerstofffänger verwendet werden können, sind substituierte N,N-Dialkylaniline, wie in EP 339 841 beschrieben. Andere Beschleuniger, Co-Starter und Autooxidationsmittel sind Thiole, Thioether, Disulfide, Phosphoniumsalze, Phosphinoxide oder Phosphine, wie zum Beispiel in EP 438 123, in GB 2 180 358 und in JP Kokai Hei 6-68309 beschrieben.

[0069] Es ist weiterhin möglich, Kettenübertragungsmittel zuzusetzen, die auf dem Fachgebiet für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente (d) üblich sind. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzothiazol.

[0070] Die Photopolymerisation kann auch durch Zusetzen weiterer Photosensibilisatoren oder Co-Starter (als Komponente (d)), die die Spektralempfindlichkeit verschieben oder verbreitern, beschleunigt werden. Diese sind insbesondere aromatische Verbindungen, zum Beispiel Benzophenon und Derivate davon, Thioxanthon und Derivate davon, Anthrachinon und Derivate davon, Cumarin und Phenothiazin und Derivate davon, und auch 3-(Aroylmethylen)thiazoline, Rhodanin, Campherchinon, jedoch auch Eosin, Rhodamin, Erythrosin, Xanthen, Thioxanthen, Acridin, zum Beispiel 9-Phenylacridin, 1,7-Bis(9-acridinyl)heptan, 1,5-Bis(9-acridinyl)pentan, Cyanin- und Merocyanin-Farbstoffe.

[0071] Spezielle Beispiele für solche Verbindungen sind

1. Thioxanthone

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

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(methylethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(p-isopropylphenoxy) benzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 1-[4-(4-Benzoyl-phenylsulfanyl)-phenyl]-2-methyl-2-(toluol-4-sulfonyl)-propan-1-on, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchloridmonohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolmethanaminiumchlorid;

3. Cumarine

Cumarin 1, Cumarin 2, Cumarin 6, Cumarin 7, Cumarin 30, Cumarin 102, Cumarin 106, Cumarin 138, Cumarin 152, Cumarin 153, Cumarin 307, Cumarin 314, Cumarin 314T, Cumarin 334, Cumarin 337, Cumarin 500, 3-Benzoylcumarin, 3-Benzoyl-7-methoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-di-propoxycumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorcumarin, 3-Benzoyl-6-chlorcumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-cumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxycumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylaminocumarin), 3-Isobutyroylcumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxycumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(-methoxyethoxy)-cumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)cumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminocumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminocumarin, 3-Isobutyroyl-7-dimethylaminocumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-cumarin, 5,7-Diethoxy-3-(1-naphthoyl)-cumarin, 3-Benzoyl-benzof[f]cumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylcumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxycumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dipropoxycumarin, 7-Dimethylamino-3-phenylcumarin, 7-Diethylamino-3-phenylcumarin, die Cumarin-Derivate, die in JP 09-179299-A und JP 09-325209-A offenbart werden, zum Beispiel 7-[(4-Chlor-6-(diethylamino)-S-triazin-2-yl)amino]-3-phenylcumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)-thiazoline

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

5. Rhodanine

4-Dimethylaminobenzalrhodanin, 4-Diethylaminobenzalrhodanin, 3-Ethyl-5-(3-octyl-2-benzothiazolinylden)-rhodanin, die Rhodanin-Derivate, Formel [1], [2], [7], offenbart in JP 08-305019A;

6. Andere Verbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzil, 2-Acetyl-naphthalin, 2-Naphthaldehyd, Dansylsäure-Derivate, 9,10-Anthrachinon, Anthracen, Pyren, Aminopyren, Perylen, Phenanthren, Phenanthrenchinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberone, Curcumin, Xanthon, Thio-Michler's-Keton, α -(4-Dimethylaminobenzyliden)ketone, zum Beispiel 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanone, 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-on, 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, N-Me-

thyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, Phenothiazin, Methylphenothiazin, Amine, zum Beispiel N-Phenylglycin, 4-Dimethylaminobenzoessäureethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäurebutoxyethylester, 4-Dimethylaminoacetophenon, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(Dimethylamino) ethylbenzoat, Poly(propylenglycol)-4-(dimethylamino)benzoat.

[0072] Eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend als weiteres Additiv (d) eine Photosensibilisator-Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenon und deren Derivaten, Thioxanthon und deren Derivaten, Anthrachinon und dessen Derivaten oder Cumarin-Derivaten, ist bevorzugt.

[0073] Das Härtingsverfahren kann durch Zusetzen von Photosensibilisatoren, insbesondere in Zusammensetzungen, die pigmentiert werden (zum Beispiel mit Titandioxid), unterstützt werden, und auch durch Zusetzen einer Komponente, die unter thermischen Bedingungen freie Radikale bildet, zum Beispiel eine Azo-Verbindung, wie 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), ein Triazen, Diazosulfid, Pentazadien, oder eine Peroxy-Verbindung, zum Beispiel ein Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, zum Beispiel t-Butylhydroperoxid, wie zum Beispiel in EP 245 639 beschrieben.

[0074] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weiteres Additiv (d) einen photoreduzierbaren Farbstoff, zum Beispiel Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder Trihalogenmethyl-Verbindungen, die durch Bestrahlung gespalten werden können, umfassen. Ähnliche Zusammensetzungen werden zum Beispiel in EP 445 624 beschrieben.

[0075] Weitere auf dem Fachgebiet bekannte Additive können als Komponente (d) zugesetzt werden, wie zum Beispiel Fließverbesserer, Haftungsförderer, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypopyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypopylmethyldimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropylmethyldimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Tenside, optische Aufheller, Pigmente, Farbstoffe, Benetzungsmittel, Nivellierhilfen, Dispersantien, Aggregationsverhinderer, Antioxidantien oder Füllstoffe sind weitere Beispiele für Additive (d).

[0076] Um dicke und pigmentierte Beschichtungen zu härten, ist es geeignet, Glasmikrokugeln oder pulverisierte Glasfasern zuzusetzen, wie zum Beispiel in US 5 013 768 beschrieben.

[0077] Die Auswahl von Additiv(en) (d) wird in Abhängigkeit von dem Anwendungsgebiet von den auf diesem Gebiet erforderlichen Eigenschaften ausgeführt. Die vorbeschriebenen Additive sind auf dem Fachgebiet üblich und werden folglich in Mengen zugesetzt, die in der entsprechenden Anwendung üblich sind.

[0078] Bindemittel (e) können ebenfalls zu den neuen Zusammensetzungen gegeben werden. Dies ist besonders zweckmäßig, wenn die photopolymerisierbaren Verbindungen flüssige oder viskose Substanzen sind. Die Menge an Bindemittel kann zum Beispiel 2–98%, vorzugsweise 5–95% und insbesondere 20–90%, auf das Gewicht, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt, sein. Die Auswahl an Bindemittel kann in Abhängigkeit von dem Anwendungsgebiet und von den auf diesem Gebiet erforderlichen Eigenschaften erfolgen, wie der Kapazität zur Entwicklung in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Anhaftung an Substraten und Empfindlichkeit auf Sauerstoff.

[0079] Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 2 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 1 000 000. Beispiele für alkalisch entwickelbare Bindemittel sind Acrylpolymer mit Carbonsäurefunktion als seitenständige Gruppe, wie herkömmlicherweise bekannte Copolymere, die durch Copolymerisieren von einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure erhalten werden, wie (Meth)acrylsäure, 2-Carboxyethyl(meth)acrylsäure, 2-Carboxypropyl(meth)acrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und ω -Carboxypolycaprolactonmono(meth)acrylat, mit einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Estern von (Meth)acrylsäure, wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurepropylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäurehydroxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxypropylester, Mono(meth)acrylsäureglycerinester, (Meth)acrylsäuretricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-ylester, (Meth)acrylsäureglycidylester, (Meth)acrylsäure-2-methylglycidylester, (Meth)acrylsäure-3,4-epoxybutylester, (Meth)acrylsäure-6,7-epoxyheptylester; vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Chlorstyrol, Vinylbenzylglycidylether; ungesättigte Verbindungen vom Amid-Typ, (Meth)acrylamiddiacetonacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Butoxymethacrylamid; und Verbindungen vom Polyolefin-Typ, wie Butadien, Isopren, Chloropren und dergleichen; Methacrylnitril, Methylisopropenylketon, Bernsteinsäuremono-2-[(meth)acryloyl-

loxy]ethylester, N-Phenylmaleimid, Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat, Polystyrolmakromonomer, oder Polymethyl(meth)-acrylatmakromonomer. Beispiele für Copolymere sind Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und mit Styrol oder substituiertem Styrol, Phenolharze, zum Beispiel Novolak, (Poly)hydroxystyrol, und Copolymere von Hydroxystyrol mit Acrylsäurealkylestern, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Bevorzugte Beispiele von Copolymeren sind Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Acrylsäureethylester/Methacrylsäure, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Styrol, Copolymere von Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Methacrylsäurehydroxyethylester, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäurebutylester/Methacrylsäure/Styrol, Copolymere von Methacrylsäuremethylester/Methacrylsäurebenzylester/Methacrylsäure/Methacrylsäurehydroxyphenylester. Beispiele für Lösungsmittel entwickelbare Bindemittelpolymere sind Poly(alkylmethacrylate), Poly(alkylacrylate), Poly(benzylmethacrylat-co-hydroxyethylmethacrylat-co-methacrylsäure), Poly(benzylmethacrylat-co-methacrylsäure); Celluloseester und Celluloseether, wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinyliden-Copolymere, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere, wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), und Polyester, wie Poly(ethylen-glycolterephthalat), und Poly(hexamethylen-glycolsuccinat) und Polyimid-Bindemittelharze.

[0080] Das erfindungsgemäße Polyimidbindemittelharz kann entweder ein in Lösungsmittel lösliches Polyimid oder eine Polyimidvorstufe, zum Beispiel eine Poly(amidsäure), sein.

[0081] Bevorzugt ist eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend als Bindemittelpolymer (e) ein Copolymer von Methacrylat und Methacrylsäure.

[0082] Von Interesse sind weiterhin polymere Bindemittelkomponenten, wie zum Beispiel in JP 10-171119-A beschrieben, insbesondere für die Verwendung in Farbfiltern.

[0083] Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, zum Beispiel als Druckfarben, zum Beispiel Siebdruckfarben, Druckfarben für Offset- und Flexodrucken, als ein Klarlack, als ein weißer oder gefärbter Lack, zum Beispiel für Holz oder Metall, als Pulverbeschichtung, als ein Beschichtungsmaterial, unter anderem für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als eine durch Tageslicht härtbare Beschichtung für das Herstellen von Gebäude- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionstechniken, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungstechniken oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösungsmitteln oder mit wässrigem Alkali entwickelt werden können, zur Herstellung von Masken zum Siebdrucken, als dentale Füllzusammensetzungen, als Klebstoffe, als Haftklebstoffe, als Laminierharze, als Ätzresists, Lötresists, Elektroplattierungsresists, oder Permanentresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, als photostrukturierbares Dielektrikum, für Leiterplatten und elektronische Schaltkreise, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigeanwendungen oder zur Erzeugung von Strukturen in dem Herstellungsverfahren von Plasma-Anzeigetafeln und Elektrolumineszenzanzeigen (wie zum Beispiel in US 5 853 446, EP 8 63 534, JP 09-244230-A, JP 10-62980-A, JP 08-171863-A, US 5 840 465, EP 855 731, JP 05-271576-A, JP 05-67405-A beschrieben), für die Herstellung von holographischem Datenspeicher-(HDS)-Material, für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgitter), Lichtschaltkreisen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massehärtung (UV-Härtung in transparenten Formen), oder durch Stereolithographietechnik, wie zum Beispiel in US 4 575 330 beschrieben, um Compositmaterialien herzustellen (zum Beispiel Styrolpolyester, die, falls erwünscht, Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe enthalten können), und andere dickschichtige Zusammensetzungen, zum Beschichten oder Versiegeln elektronischer Komponenten und integrierter Schaltkreise, oder als Beschichtungen für optische Fasern, oder für das Herstellen von optischen Linsen, zum Beispiel Kontaktlinsen oder Fresnel-Linsen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin für die Herstellung von medizinischer Ausrüstung, Hilfsstoffen oder Implantaten geeignet. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für die Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften, wie zum Beispiel in DE 19700064 und EP 678 534 beschrieben, geeignet.

[0084] Die neuen Photostarter können zusätzlich als Starter für Emulsionspolymerisationen, Perlpolymerisationen oder Suspensionspolymerisationen, als Polymerisationsstarter zum Fixieren von geordneten Zuständen von flüssig-kristallinen Monomeren und Oligomeren, oder als Starter zum Fixieren von Farbstoffen auf organischen Materialien, angewendet werden.

[0085] In Beschichtungsmaterialien erfolgt häufig Anwendung von Gemischen von einem Prepolymer mit polyungesättigten Monomeren, die zusätzlich ebenfalls ein monoungesättigtes Monomer einschließen können. Es ist das Prepolymer hier, das vorherrschend die Eigenschaften des Beschichtungsfilms diktiert, und durch Variieren ist der Fachmann in der Lage, die Eigenschaften des gehärteten Films zu beeinflussen. Das polyungesättigte Monomer wirkt als ein Vernetzungsmittel, das den Film unlöslich macht. Das monoungesättigte Monomer wirkt als ein reaktives Verdünnungsmittel, das verwendet wird, um die Viskosität, ohne den Bedarf, ein Lösungsmittel anzuwenden, zu vermindern.

[0086] Ungesättigte Polyesterharze werden gewöhnlich in Zwei-Komponenten-Systemen, zusammen mit einem monoungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, angewendet. Für Photoresists werden häufig spezielle Ein-Komponenten-Systeme verwendet, zum Beispiel Polymaleimide, Polychalcone oder Polyimide, wie in DE 23 08 830 beschrieben.

[0087] Die neuen Photostarter und Gemische davon können auch für die Polymerisation von strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen verwendet werden. Die Pulverbeschichtungen können auf festen Harzen oder Monomeren, die reaktive Doppelbindungen enthalten, zum Beispiel Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Gemischen davon, basieren. Eine freie radikalisch UV-härtbare Pulverbeschichtung kann durch Vermischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (zum Beispiel Methylacrylamidoglycolsäuremethylester) und einem neuen freien radikalischen Photostarter formuliert werden, wobei solche Formulierungen, wie zum Beispiel in dem Papier „Radiation Curing of Powder Coating“, Conference Proceedings, Radtech Europa 1993, von M. Wittig und Th. Gohmann, beschrieben, formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel, wie zum Beispiel in DE 42 28 514 und in EP 636 669 beschrieben, enthalten. Freie radikalische, UV-härtbare Pulverbeschichtungen können auch durch Vermischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und mit einem neuen Photostarter (oder Photostartergemisch) formuliert werden. Die Pulverbeschichtungen können auch Bindemittel, wie zum Beispiel in DE 42 28 514 und in EP 636 669 beschrieben, umfassen. Die UV-härtbaren Pulverbeschichtungen können zusätzlich weiße oder gefärbte Pigmente umfassen. Zum Beispiel kann vorzugsweise Rutilititandioxid in Konzentrationen von bis zu 50 Gewichtsprozent angewendet werden, um eine gehärtete Pulverbeschichtung mit gutem Tönungspulver zu ergeben. Das Verfahren umfasst normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Sprühen des Pulvers auf das Substrat, zum Beispiel Metall oder Holz, Schmelzen des Pulvers durch Erhitzen, und, nachdem sich ein glatter Film gebildet hat, Strahlungshärten der Beschichtung mit Ultraviolett- oder sichtbarem Licht, unter Verwendung von zum Beispiel Mitteldruck-Quecksilberlampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlungshärtbaren Pulverbeschichtungen gegenüber den wärmehärtbaren Gegenständen ist, dass die Fließzeit nach dem Schmelzen der Pulverteilchen verzögert werden kann, um die Bildung einer glatten Hochglanzbeschichtung zu sichern. Im Gegensatz zu wärmehärtbaren Systemen können strahlungshärtbare Pulverbeschichtungen zum Schmelzen bei niederen Temperaturen ohne die unerwünschte Wirkung auf das Verkürzen ihrer Lebensdauer formuliert werden. Aus diesem Grund können sie auch als Beschichtungen für wärmeempfindliche Substrate, zum Beispiel Holz oder Kunststoffe, geeignet sein. Zusätzlich zu den neuen Photostartersystemen können die Pulverbeschichtungsformulierungen auch UV-Ab-sorptionsmittel einschließen. Geeignete Beispiele sind vorstehend in Abschnitten 1.-8. angeführt.

[0088] Die neuen photohärtbaren Zusammensetzungen sind zum Beispiel als Beschichtungsmaterialien für Substrate aller Arten, zum Beispiel Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe, wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, und auch Metalle, wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co, oder GaAs, Si oder SiO₂, auf die es beabsichtigt ist, eine Schutzschicht aufzutragen, oder mit Hilfe bildmäßiger Belichtung, ein Bild zu erzeugen, geeignet.

[0089] Die neuen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden weiterhin Anwendung als Negativresists mit einer sehr hohen Empfindlichkeit für Licht, und sind in der Lage, in einem wässrigen alkalischen Medium, ohne Quellen, entwickelt zu werden. Sie sind für die Herstellung von Druckformen beim Reliefdrukken, planographischen Drucken, Photogravur- oder Siebdruckformen für die Herstellung von Reliefkopien, zum Beispiel für die Herstellung von Texten in Brailleschrift, für die Herstellung von Briefmarken, zur Verwendung beim Chemikalienvermahlen oder als Mikroresist für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen geeignet. Die Zusammensetzungen können weiterhin als photobemusterbare dielektrische Schicht oder Beschichtung, Einkapselungsmaterial und isolierende Beschichtung bei der Herstellung von Computerchips, Leiterplatten und anderen elektrischen oder elektronischen Komponenten verwendet werden. Die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der Beschichtungssubstrate sind wie eben variiert.

[0090] Die neue Zusammensetzung betrifft auch eine lichtempfindliche, wärmehärtende Harzzusammensetzung.

zung und ein Verfahren zum Bilden eines Lötresistmusters durch die Anwendung davon, und betrifft insbesondere die neue lichtempfindliche wärmehärtende Harzzusammensetzung, die als Materialien für die Herstellung von Leiterplatten verwendbar ist, für die Präzisionsherstellung von metallischen Gegenständen, das Ätzen von Glas und Steingegenständen, das Relief von Kunststoffgegenständen, und die Herstellung von Druckplatten und insbesondere verwendbar als ein Lötresist für Leiterplatten und ein Verfahren zum Bilden eines Lötresistmusters durch die Schritte des Aussetzens einer Schicht der Harzzusammensetzung selektiv einem aktinischen Strahl durch eine Photomaske mit einem Muster und Entwickeln des unbelichteten Teils der Schicht.

[0091] Der Lötresist ist eine Substanz, die während des Lötens von einem gegebenen Teil zu einer bedruckten Leiterplatte für den Zweck des Verhinderns, dass geschmolzenes Lötmetall an irrelevanten Teilen und geschützten Schaltkreisen anhaftet, verwendet wird. Es ist deshalb erforderlich, dass sie solche Eigenschaften, wie hohe Anhaftung, Isolierungsbeständigkeit, Beständigkeit gegen die Löttemperatur, Beständigkeit gegen Lösungsmittel, Beständigkeit gegen Alkalien, Beständigkeit gegen Säuren und Beständigkeit gegen Plattierung besitzen.

[0092] Weil die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eine gute thermische Stabilität aufweisen und ausreichende Beständigkeit gegen die Inhibierung von Sauerstoff aufweisen, sind sie besonders geeignet für die Herstellung von Farbfiltern oder Farbmosaiksystemen, wie zum Beispiel in EP 320 264 beschrieben. Farbfilter werden gewöhnlich beim Herstellen von LCD's, Projektionssystemen und Bildsensoren angewendet. Die Farbfilter können zum Beispiel für Display- und Bildscanner in Televisionsempfängern, Videomonitoren oder Computern, in Flachbildanzeigetechnologie usw. verwendet werden.

[0093] Die Farbfilter werden gewöhnlich durch Bilden von roten, grünen und blauen Pixeln und einer schwarzen Matrix auf einem Glassubstrat hergestellt. Bei diesen Verfahren können photohärtbare Zusammensetzungen gemäß der Erfindung angewendet werden. Ein besonders bevorzugtes Verfahren der Anwendung umfasst das Zusetzen von gefärbten Stoffen, Farbstoffen und Pigmenten von roten, grünen und blauen Farben zu der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, Beschichten des Substrats mit der Zusammensetzung, Trocknen der Beschichtung mit einer kurzen Wärmebehandlung, bildmäßige Belichtung der Beschichtung mit aktinischer Strahlung und anschließende Entwicklung des Musters in einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung und gegebenenfalls eine Wärmebehandlung. Somit kann durch aufeinander folgendes Anwenden einer roten, grünen und blauen pigmentierten Beschichtung in jeder gewünschten Reihenfolge auf das Obere voneinander mit diesem Verfahren eine Farbfilterschicht mit roten, grünen und blauen Farbpixeln hergestellt werden.

[0094] Die Entwicklung wird durch Auswaschen der Flächen, die nicht mit einer geeigneten Alkali entwickeln- den Lösung polymerisiert wurden, ausgeführt. Dieses Verfahren wird wiederholt, um das Bild mit vielen Farben zu bilden.

[0095] In der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Harzzusammensetzung wird mit einem Verfahren, worin mindestens ein oder mehrere Bildelemente auf einem transparenten Substrat gebildet und dann belichtet werden, auf eine Seite des transparenten Substrats gegeben, auf der die vorstehenden Bildelemente nicht gebildet werden, wobei die vorstehenden Bildelemente als eine Licht abschirmende Maske angewendet werden können. In diesem Fall, zum Beispiel in dem Fall, wo eine Gesamtbelichtung gegeben ist, wird eine Position, eingestellt auf eine Maske, nicht notwendig und Bedenken hinsichtlich einer Positionsverschiebung davon werden zerstreut. Und es ist möglich, alles von dem Teil, auf dem die vorstehenden Bildelemente nicht gebildet werden, zu härten. Weiterhin ist es in diesem Fall möglich, ebenfalls einen Teil von dem Teil, auf dem die vorstehenden Bildelemente nicht gebildet werden, durch Anwenden von teilweise einer Licht abschirmenden Maske zu entwickeln und zu entfernen.

[0096] Da in jedem Fall kein Spalt zwischen den Bildelementen, die vorher gebildet wurden, und jenen, die später gebildet wurden, gebildet wird, ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung zum Beispiel für ein Herstellungsmaterial für einen Farbfilter geeignet. Insbesondere, werden die färbenden Stoffe, Farbstoffe und Pigmente von roten, grünen und blauen Farben zu der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung gegeben und die Verfahren zum Erzeugen eines Bildes werden wiederholt, um die Bildelemente von roten, grünen und blauen Farben zu erzeugen. Dann wird die lichtempfindliche Harzzusammensetzung, zu der zum Beispiel die schwarz färbenden Materialien, Farbstoffe und Pigmente gegeben werden, auf einer Gesamtfläche bereitgestellt. Eine Gesamtbelichtung (oder einer Teilbelichtung über eine Licht abschirmende Maske) kann darauf zur Bildung von Bildelementen von einer schwarzen Farbe über alle Räume bzw. Abstände (oder alle, bis auf einen Teilbereich von der Licht abschirmenden Maske) zwischen den Bildelementen von roten, grünen und blauen Farben bereitgestellt werden.

[0097] Zusätzlich zu einem Verfahren, bei dem die lichtempfindliche Harzzusammensetzung auf ein Substrat beschichtet und getrocknet wird, kann die erfindungsgemäße lichtempfindliche Harzzusammensetzung ebenfalls für ein Schichtübertragungsmaterial verwendet werden. Das heißt, die lichtempfindliche Harzzusammensetzung wird schichtweise direkt auf einem temporären Träger, vorzugsweise auf einem Polyethylenterephthalatfilm, oder einem Polyethylenterephthalatfilm, auf dem eine Sauerstoff abschirmende Schicht und eine Abschälschicht oder die Abschälschicht und die Sauerstoff abschirmende Schicht bereitgestellt sind, bereitgestellt. Gewöhnlich wird eine entfernbare Deckschicht, die aus einem synthetischen Harz hergestellt wurde, darauf für einen Schutz bei der Handhabung laminiert. Weiterhin kann ebenfalls eine Schichtstruktur, worin eine Alkali-lösliche thermoplastische Harzschicht und eine Zwischenschicht auf einem temporären Träger bereitgestellt werden und weiterhin eine lichtempfindliche Harzzusammensetzungsschicht darauf bereitgestellt werden (JP 5-173320-A), angewendet werden.

[0098] Die vorstehend genannte Deckplatte wird bei Anwendung entfernt und die lichtempfindliche Harzzusammensetzung wird auf einen permanenten Träger laminiert. Anschließend wird Abschälen zwischen jener Schicht und einem temporären Träger ausgeführt, wenn eine Sauerstoff abschirmende Schicht und eine Abschälschicht zwischen der Abschälschicht und der Sauerstoff abschirmenden Schicht, bereitgestellt sind, wenn die Abschälschicht und die Sauerstoff abschirmende Schicht bereitgestellt werden, und zwischen dem temporären Träger und der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht, wenn entweder die Abschälschicht oder die Sauerstoff abschirmende Schicht nicht bereitgestellt werden und der temporäre Träger entfernt wird.

[0099] Ein Metallträger, Glas, Keramik und ein synthetischer Harzfilm können als ein Träger für einen Farbfilter verwendet werden. Glas und ein synthetischer Harzfilm, der transparent ist und eine ausgezeichnete Maßhaltigkeit aufweist, ist besonders bevorzugt.

[0100] Die Dicke der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht ist gewöhnlich 0,1 bis 50 Mikrometer, insbesondere 0,5 bis 5 Mikrometer.

[0101] Eine verdünnte wässrige Lösung von einer alkalischen Substanz kann als eine entwickelnde Lösung für die erfindungsgemäße lichtempfindliche Harzzusammensetzung verwendet werden, wenn die Zusammensetzung ein Alkali-lösliches Harz oder in Alkali lösliche Monomere oder Oligomere enthält, und weiterhin ist eine Entwicklerlösung, hergestellt durch Zusetzen einer kleinen Menge von einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel dazu ebenfalls eingeschlossen.

[0102] Beispiele für geeignete alkalische Materialien schließen Alkalimetallhydroxide (zum Beispiel Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid), Alkalimetallcarbonate (zum Beispiel Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat), Alkalimetallbicarbonate (zum Beispiel Natriumbicarbonat und Kaliumbicarbonat), Alkalimetallsilikate (zum Beispiel Natriumsilikat und Kaliumsilikat), Alkalimetallmetasilikate (zum Beispiel Natriummetasilikat und Kaliummetasilikat), Triethanolamin, Diethanolamin, Monoethanolamin, Morpholin, Tetraalkylammoniumhydroxide (zum Beispiel Tetramethylammoniumhydroxid) oder Trinatriumphosphat ein. Die Konzentration der alkalischen Substanz ist 0,01 bis 30 Gewichtsprozent und der pH-Wert ist vorzugsweise 8 bis 14.

[0103] Geeignete organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, schließen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-methoxypropionat, Essigsäure-n-butylester, Benzylalkohol, Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, 2-Pentanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidinon ein. Die Konzentration des organischen Lösungsmittels, das mit Wasser mischbar ist, ist 0,1 bis 30 Gewichtsprozent.

[0104] Weiterhin kann ein öffentlich bekanntes oberflächenaktives Mittel zugesetzt werden. Die Konzentration des oberflächenaktiven Mittels ist vorzugsweise 0,001 bis 10 Gewichtsprozent.

[0105] Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Harzzusammensetzung kann auch mit organischen Lösungsmitteln, einschließlich Elends von zwei oder mehreren Lösungsmitteln, die keine alkalischen Verbindungen enthalten, entwickelt werden. Geeignete Lösungsmittel schließen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-methoxypropionat, Essigsäure-n-butylester, Benzylalkohol, Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, 2-Pentanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dime-

thylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidinon ein. Gegebenenfalls kann Wasser zu diesen Lösungsmitteln bis zu einem Anteil, bei dem noch eine klare Lösung erhalten wird und bei dem ausreichend Löslichkeit von den nichtbelichteten Flächen der lichtempfindlichen Zusammensetzung gehalten wird, zugesetzt werden.

[0106] Die Entwicklerlösung kann in allen Formen, die dem Fachmann bekannt sind, zum Beispiel in Form einer Badlösung, Schlamm oder einer Sprühlösung, angewendet werden. Um den nichtgehärteten Teil der lichtempfindlichen Harzzusammensetzungsschicht zu entfernen, können die Verfahren, wie Reiben mit einer rotierenden Bürste und Reiben mit einem feuchten Schwamm, kombiniert werden. Gewöhnlich ist die Temperatur der entwickelnden Lösung vorzugsweise bei und rund Raumtemperatur bis 40°C. Die Entwicklungszeit ist gemäß der speziellen Art der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, der Alkalinität und Temperatur der entwickelnden Lösung und der Art und Konzentration des organischen Lösungsmittels, in dem Fall, wo es zugesetzt wird, austauschbar. Gewöhnlich ist sie 10 Sekunden bis 2 Minuten. Es ist möglich, einen Spülschritt nach dem Entwicklungsverarbeiten hinzuzufügen.

[0107] Eine Endwärmebehandlung wird vorzugsweise nach dem Entwicklungsverarbeiten ausgeführt. Folglich wird ein Träger mit einer Schicht, die durch Belichten (hierin nachstehend als eine photogehärtete Schicht bezeichnet) photopolymerisiert wird, in einem Elektroofen und einem Trockner erhitzt oder die photogehärtete Schicht wird mit einer Infrarotlampe bestrahlt oder auf einer heißen Platte erhitzt. Die Heiztemperatur und Zeit hängt von der angewendeten Zusammensetzung und der Dicke der gebildeten Schicht ab. Im Allgemeinen wird das Erhitzen vorzugsweise bei etwa 120°C bis etwa 250°C für etwa 5 bis etwa 60 Minuten angewendet.

[0108] Das Pigment, das die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen kann, einschließlich einer pigmentierten Farbfilterresistenzzusammensetzung, ist vorzugsweise ein verarbeitetes Pigment, zum Beispiel ein pulveriges oder pastenartiges Produkt, hergestellt durch feines Dispergieren eines Pigments in mindestens einem Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylharz, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer, Maleinsäureharz und Ethylcelluloseharz.

[0109] Das rote Pigment umfasst zum Beispiel ein Pigment vom Anthrachinon-Typ allein, ein Pigment vom Diketopyrrolopyrrol-Typ allein, ein Gemisch derselben, oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem von ihnen und einem gelben Pigment vom Disazo-Typ oder einem gelben Pigment vom Isoindolin-Typ, insbesondere C. I. Pigment Red 177 allein, C. I. Pigment Red 254 allein, ein Gemisch von C. I. Pigment Red 177 und C. I. Pigment Red 254, oder ein Gemisch, bestehend aus mindestens einem Mitglied von C. I. Pigment Red 177 und C. I. Pigment Red 254 und C. I. Pigment Yellow 83 oder C. I. Pigment Yellow 139 („C. I.“ bezieht sich auf Color Index, dem Fachmann bekannt und öffentlich zugänglich). Weitere geeignete Beispiele für das Pigment sind C. I. Pigment Red 9, 97, 105, 122, 123, 144, 149, 168, 176, 179, 180, 185, 202, 207, 209, 214, 222, 242, 244, 255, 264, 272 und C. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 31, 53, 55, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 185, 199, 213 und C. I. Pigment Orange 43.

[0110] Beispiele für die Farbstoffe für rote Farbe sind C. I. Solvent Red 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230, C. I. Direct Red 20, 37, 39, 44 und C. I. Acid Red 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198, C. I. Basic Red 12, 13, C. I. Disperse Red 5, 7, 13, 17 und 58. Die Roten Farbstoffe können in Kombination mit gelben und/oder orangen Farbstoffen verwendet werden.

[0111] Das grüne Pigment umfasst zum Beispiel ein halogeniertes Pigment vom Phthalocyanin-Typ allein, oder dessen Gemisch mit einem gelben Pigment vom Disazo-Typ, einem gelben Pigment vom Chinophthalon-Typ, oder einem Metallkomplex, insbesondere C. I. Pigment Green 7 allein, C. I. Pigment Green 36 allein, oder einem Gemisch, bestehend aus mindestens einem Mitglied von C. I. Pigment Green 7, C. I. Pigment Green 36 und C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Yellow 138 oder C. I. Pigment Yellow 150. Andere geeignete grüne Pigmente sind C. I. Pigment Green 15, 25 und 37.

[0112] Beispiele für geeignete grüne Farbstoffe sind C. I. Acid Green 3, 9, 16, C. I. Basic Green 1 und 4.

[0113] Beispiele für geeignete blaue Pigmente sind Pigmente vom Phthalocyanin-Typ, die entweder einzeln oder in Kombination von einem violetten Pigment vom Dioxazin-Typ verwendet werden, zum Beispiel C. I. Pigment Blue 15:6 allein, einer Kombination von C. I. Pigment Blue 15:6 und C. I. Pigment Violet 23. Weitere Beispiele für blaue Pigmente sind solche von C. I. Pigment Blue 15:3, 15:4, 16, 22, 28 und 60. Andere geeignete Pigmente sind C. I. Pigment Violet 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 und C. I. Orange 73. Beispiele für geeignete blaue Farbstoffe sind C. I. Solvent Blue 25, 49, 68, 78, 94, C. I. Direct Blue 25, 86, 90, 108, C. I. Acid Blue 1,

7, 9, 15, 103, 104, 158, 161, C. I. Basic Green 1, 3, 9, 25 und C. I. Disperse Blue 198.

[0114] Das Pigment der photopolymeren Zusammensetzung für schwarze Matrix umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ruß, Titan black und Eisenoxid. Jedoch kann auch ein Gemisch von anderen Pigmenten, die insgesamt das schwarze Aussehen ergeben, angewendet werden. Zum Beispiel kann auch C. I. Pigment Black 1, 7 und 31 einzeln oder in Kombination angewendet werden.

[0115] Andere Beispiele für für Farbfilter verwendbare Farbstoffe sind C. I. Solvent Yellow 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C. I. Disperse Yellow 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201, C. I. Direct Yellow 1, 11, 12, 28, C. I. Acid Yellow 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C. I. Basic Yellow 1, C. I. Solvent Violet 13, 33, 45, 46, C. I. Disperse Violet 22, 24, 26, 28, C. I. Acid Violet 49, C. I. Basic Violet 2, 7, 10, C. I. Solvent Orange 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99, C. I. Acid Orange 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74, C. I. Direct Orange 1, C. I. Disperse Orange 5, C. I. Direct Brown 6, 58, 95, 101, 173, C. I. Acid Brown 14, C. I. Solvent Black 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 und 46.

[0116] In einigen speziellen Klassen zur Herstellung von Farbfiltern werden komplementäre Farben Gelb, Magenta, Cyanblau und gegebenenfalls Grün, anstelle von Rot, Grün und Blau, angewendet. Als Gelb für diesen Typ von Farbfiltern, können die vorstehend erwähnten gelben Pigmente und Farbstoffe angewendet werden. Beispiele für für die Magentafarbe geeignete Farbstofffärbemittel sind C. I. Pigment Red 122, 144, 146, 169, 177, C. I. Pigment Violet 19 und 23. Beispiele für die Cyanblaufarbe sind die Aluminiumphthalocyaninpigmente, Titanphthalocyaninpigmente, Cobaltphthalocyaninpigmente und Zinnphthalocyaninpigmente.

[0117] Für jede Farbe können Kombinationen von mehr als zwei Pigmenten ebenfalls angewendet werden. Besonders geeignet in Farbfilteranwendungen sind pulvrig verarbeitete Pigmente, hergestellt durch feines Dispergieren der vorstehend erwähnten Pigmente in ein Harz.

[0118] Die Konzentration des Pigments in der gesamten Feststoffkomponente (Pigmente von verschiedenen Farben und Harz) ist zum Beispiel in dem Bereich von 5% bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere in dem Bereich von 20% bis 45 Gewichtsprozent.

[0119] Die Pigmente von der Farbfilterresistenzzusammensetzung haben vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser, kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (400 nm bis 700 nm). Besonders bevorzugt ist ein mittlerer Pigmentdurchmesser von < 100 nm.

[0120] Falls erforderlich, können die Pigmente in der lichtempfindlichen Zusammensetzung durch Vorbehandlung der Pigmente mit einem Dispersionsmittel, um die Dispersionsstabilität des Pigments in der flüssigen Formulierung zu verbessern, stabilisiert werden.

[0121] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Farbfilterresistenzzusammensetzung zusätzlich mindestens eine Additions-poly-merisierbare monomere Verbindung als Komponente (a).

[0122] Die ethylenisch ungesättigten Verbindungen (a) schließen eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen ein. Sie können von niedriger (monomerer) oder hoher (oligomerer) Molekülmasse sein. Beispiele für Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten, sind (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkyl-, -hydroxyalkyl- oder -aminoalkylester, zum Beispiel (Meth)acrylsäure-methyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl-, -tert-butyl-, -n-propyl-, -isopropyl-, -n-hexyl-, -cyclohexyl-, -2-ethylhexyl-, -isobornyl-, -benzyl-, -2-hydroxyethyl-, -2-hydroxypropyl-, -methoxyethyl-, -ethoxyethyl-, -glycerin-, -phenoxyethyl-, -methoxydiethylenglycol-, -ethoxydiethylenglycol-, -polyethylenglycol-, -polypropylenglycol-, -glycidyl-, -N,N-dimethylaminoethyl- und -N,N-diethylaminoethyl-ester. Andere Beispiele sind (Meth)-acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N,N-Dibutyl(meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Butyl(meth)acrylamid und N-(Meth)acryloylmorpholin, Viny-lester, wie Vinylacetat, Vinylether, wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl-, Hydroxy- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylacetoamid, N-Vinylformamid, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

[0123] Beispiele für polyungesättigte Verbindungen mit relativ hoher Molekülmasse (Oligomere) sind Polyester, Polyurethane, Polyether und Polyamide, die ethylenisch ungesättigte Carboxylate enthalten.

[0124] Besonders geeignete Beispiele sind Ester von einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Polyol oder Polyepoxid.

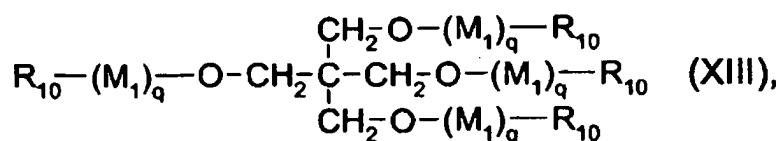
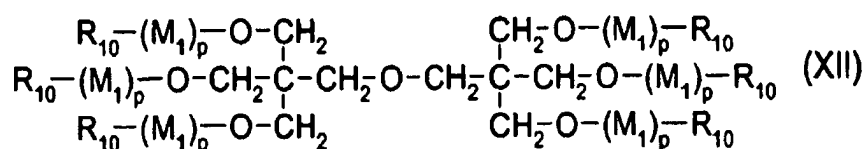
[0125] Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, und ungesättigte Fettsäuren, wie Linolensäure oder Ölsäure. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt.

[0126] Geeignete Polyole sind aromatische, insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Polyole. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluorpropan, 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-fluoren, Novolake und Resole. Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglycol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von vorzugsweise 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Triethanolamin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Pentaerythritmonooxalat, Dipentaerythrit, Ether von Pentaerythrit mit Ethylenglycol oder Propylenglycol, Ether von Dipentaerythrit mit Ethylenglycol oder Propylenglycol, Sorbit, 2,2-Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]methan, 2, 2-Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propan und 9,9-Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]fluoren. Andere geeignete Polyole sind Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wobei Beispiele Homopolymere oder Copolymere darstellen, umfassend Vinylalkohol oder umfassend (Meth)acrylsäurehydroxyalkylester. Weitere Polyole, die geeignet sind, sind Ester und Urethane mit Hydroxylendgruppen.

[0127] Die Polyole können teilweise oder vollständig verestert sein mit einer ungesättigten Carbonsäure oder mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren, und insbesondere Teilester der freien Hydroxylgruppen können modifiziert sein, zum Beispiel verethert oder verestert mit anderen Carbonsäuren.

[0128] Beispiele für Ester, die auf Polyolen basieren, sind Tri(meth)acrylsäuretrimethylolpropanester, Trimethylolpropantri(acryloyloxypropyl)ether, Tri(meth)acrylsäuretrimethylolethanester, Di(meth)acrylsäureethylenglycolester, Di(meth)acrylsäurediethylenglycolester, Di(meth)acrylsäuretriethylenglycolester, Di(meth)acrylsäuretetraethylenglycolester, Di(meth)acrylsäuretetramethylenglycolester, Di(meth)acrylsäureneopentylglycolester, Di(meth)acrylsäurepentaerythritester, Tri(meth)acrylsäurepentaerythritester, Tetra(meth)acrylsäurepentaerythritester, Tri(meth)acrylsäurepentaerythritestermonooxalat, Di(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Tri(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Tetra(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Penta(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Hexa(meth)acrylsäuredipentaerythritester, Penta(meth)acrylsäuredipentaerythritmono(2-hydroxyethyl)ether, Octa(meth)acrylsäuretripentaerythritester, Di(meth)acrylsäure-1,3-butandiolester, Diitaconsäure-1,4-butandiolester, Di(meth)acrylsäurehexandiolester, Di(meth)acrylsäure-1,4-cyclohexandiolester, Tri(meth)acrylsäuresorbitester, Tetra(meth)acrylsäuresorbitester, Penta(meth)acrylsäuresorbitester, Hexa(meth)acrylsäuresorbitester, (Meth)acrylsäureoligoester, Di(meth)acrylsäure- und Tri(meth)-acrylsäureglycerinester, Di(meth)acrylate von Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1500, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglycoldiitaconat, Propylenglycoldiitaconat, 1,3-Butandioldiitaconat, 1,4-Butandioldiitaconat, Tetramethylenglycoldiitaconat, Sorbittetraitaconat, Ethylenglycoldicrotonat, Tetramethylenglycoldicrotonat, Pentaerythritdicrotonat, Ethylenglycoldimaleat, Triethylenglycoldimaleat, Pentaerythritdimaleat, Sorbittetramaleat oder Gemische davon.

[0129] Andere Beispiele sind Pentaerythrit- und Dipentaerythrit-Derivate, die in der nachstehenden Formel (XII) und (XIII) gezeigt werden.



worin

M_1 -(CH₂CH₂O)- oder -[CH₂CH(CH₃)O]- darstellt,

R_{10} -COCH=CH₂ oder -COC(CH₃)=CH₂ darstellt,

p 0 bis 6 (Summe von p: 3–24) ist und q 0 bis 6 (Summe von q: 2–16) ist.

[0130] Beispiele für Polyepoxide sind jene, die auf den vorstehend erwähnten Polyolen und Epichlorhydrin basieren. Typische Beispiele sind Bis(4-glycidyloxyphenyl)methan, 2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)hexafluorpropan, 9,9-Bis(4-glycidyloxyphenyl)fluoren, Bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]methan, 2,2-Bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]hexafluorpropan, 9,9-Bis[4-(2-glycidyloxyethoxy)phenyl]fluoren, Bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]methan, 2,2-Bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]hexafluorpropan, 9,9-Bis[4-(2-glycidyloxypropoxy)phenyl]fluoren, und Glycidylether von Phenol- und Cresol-Novolaken.

[0131] Typische Beispiele für Komponente (a), basierend auf Polyepoxiden sind 2,2-Bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxyethoxy)phenyl]propan, 9,9-Bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxy)phenyl]fluoren, 9,9-Bis[4-((2-hydroxy-3-acryloxy)propoxyethoxy)phenyl]fluorin, und die Reaktionsprodukte von Epoxidharzen, die auf Novolaken mit (Meth)acrylsäure basieren.

[0132] Die aus der Reaktion der vorstehend erwähnten Polyole oder Polyepoxide mit ungesättigten Verbindungen mit einer Hydroxygruppe erhaltenen Polyether, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxy-ethylester, Vinylalkohol, können auch als Komponente (a) verwendet werden.

[0133] Auch geeignet als Komponenten (a) sind die Amide von gleichen oder verschiedenen, ungesättigten Carbonsäuren mit aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Aminogruppen. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di(β-aminoethoxy)- oder Di(β-aminopropoxy)ethan. Andere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere, vorzugsweise mit zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind Methylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)ethan, β-Methacrylamidoethylmethacrylat und N[(β-Hydroxyethoxy)ethyl]acrylamid.

[0134] Andere Beispiele sind ungesättigte Urethane, abgeleitet von einem Polyisocyanat und einer ungesättigten Verbindung mit einer Hydroxygruppe, oder von einem Polyisocyanat, einem Polyol und einer ungesättigten Verbindung mit einer Hydroxygruppe.

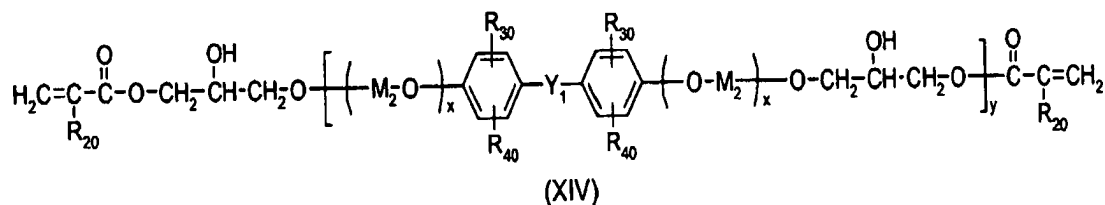
[0135] Andere Beispiele sind Polyester, Polyamide oder Polyurethane mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette. Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide sind auch zum Beispiel von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen abgeleitet. Einige von der Maleinsäure können durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden. Die Polyester und Polyamide können auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen, insbesondere von jenen mit langen Ketten von zum Beispiel 6 bis 20 C-Atomen, abgeleitet sein. Beispiele für Polyurethane sind jene, zusammengesetzt aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und aus ungesättigten bzw. gesättigten Diolen.

[0136] Andere geeignete Polymere mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen in den Seitenketten sind zum Beispiel in Lösungsmittel lösliche oder Alkali-lösliche Polyimidvorstufen, zum Beispiel Poly(amidsäureester)-Verbindungen, mit den photopolymerisierbaren Seitengruppen, entweder gebunden an das Gerüst oder an die Estergruppen in dem Molekül, d. h. gemäß EP 624 826. Solche Oligomere oder Polymere können gegebenenfalls mit reaktiven Verdünnungsmitteln, wie polyfunktionellen (Meth)acrylaten, formuliert werden, um hochempfindliche Polyimidvorstufenresists herzustellen.

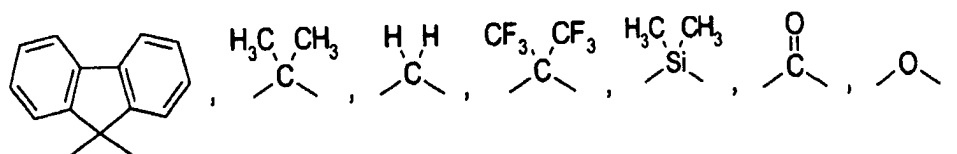
[0137] Weitere Beispiele für die Komponente (a) sind auch Polymere oder Oligomere mit mindestens einer Carboxylfunktion und mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen innerhalb der Molekülstruktur, wie ein Harz, erhalten durch die Reaktion eines gesättigten oder ungesättigten mehrbasigen Säureanhydrids mit einem Produkt der Reaktion von Phenol- oder Cresol-Novolak-Epoxidharz und einer ungesättigten Monocarbonsäure, zum Beispiel kommerzielle Produkte, wie EB9696, UCB Chemicals; KAVARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., Ltd. Beispiele für das mehrbasige Säureanhydrid sind Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Glutaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Diglycolsäureanhydrid, Iminodiessigsäureanhydrid, 1,1-Cyclopentandiessigsäureanhydrid, 3,3-Dimethylglutarsäureanhydrid, 3-Ethyl-3-methylglutarsäureanhydrid, 2-Phenylglutarsäureanhydrid, Homophthal-

säureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Chlorendisäureanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid und Biphenylethertetracarbonsäuredianhydrid.

[0138] Andere Beispiele sind die Produkte aus der Polykondensationsreaktion und/oder Additionsreaktion von der Verbindung der Formel (XIV) mit einem oder mehreren der vorstehend erwähnten mehrbasigen Säureanhydride.



worin Y_1



oder $\text{O}=\text{S}(=\text{O})-$ darstellt,

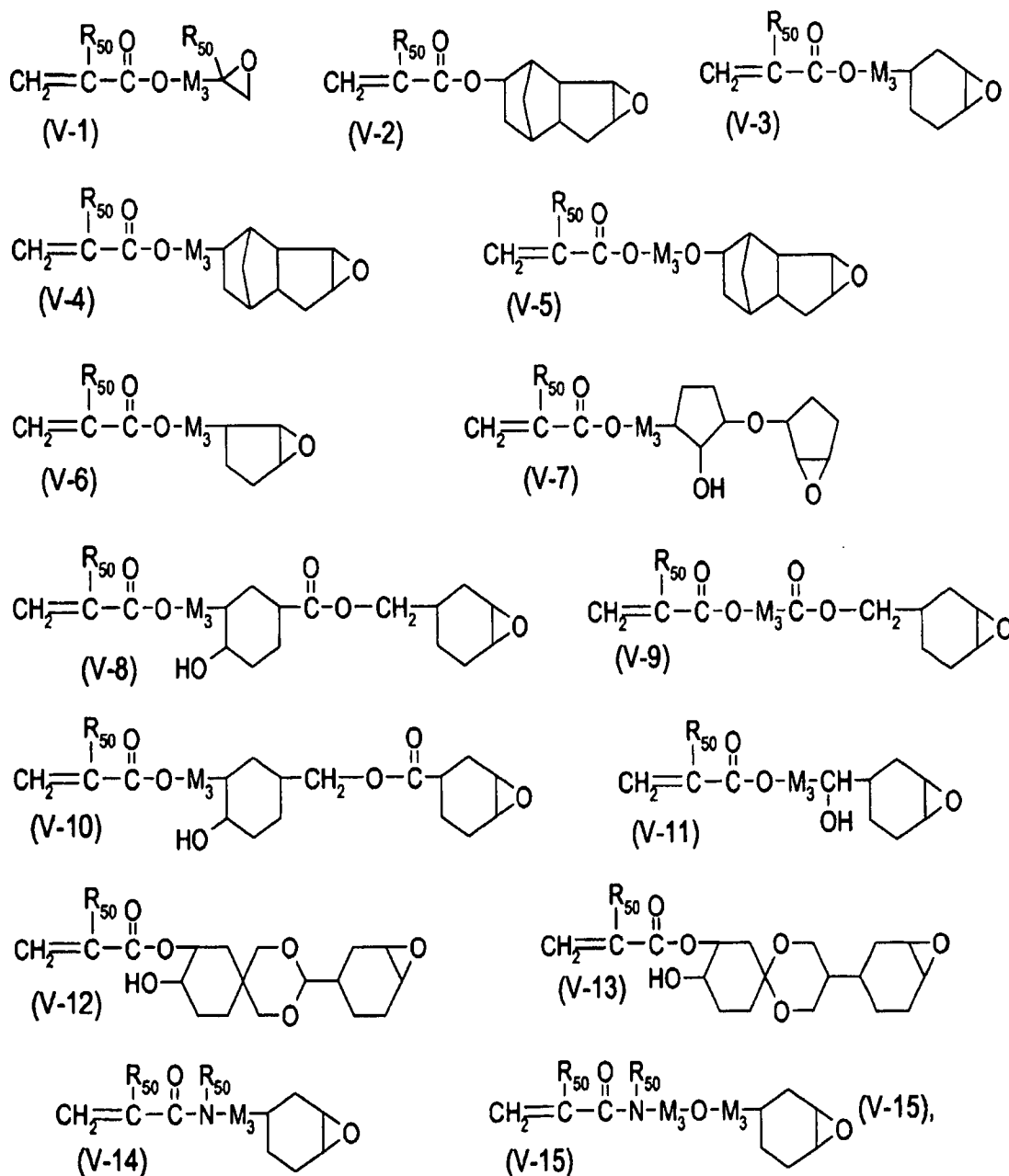
R_{20} Wasserstoff oder Methyl darstellt,

R_{30} und R_{40} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Cl oder Br darstellen, M_2 substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, x 0 bis 5 ist und y 1 bis 10 ist.

[0139] Eine bevorzugte photopolymerisierbare Zusammensetzung umfasst als Komponente (a) eine Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Bindungen und mindestens einer Carbonsäuregruppe in dem Molekül, insbesondere ein Reaktionsprodukt, erhalten durch Addition einer Epoxygruppen-enthaltenden ungesättigten Verbindung an einen Teil der Carboxylgruppen von einem eine Carbonsäuregruppe enthaltenden Polymer oder einem Reaktionsprodukt der nachstehend gezeigten Verbindung mit einem oder mehreren mehrbasigen Säureanhydriden. Weitere bevorzugte Komponenten (a) umfassen eine Verbindung der Formel XIV.

[0140] Weitere Beispiele sind Reaktionsprodukte, erhalten durch Addieren einer eine Epoxygruppe enthaltenden ungesättigten Verbindung an einen Teil der Carboxylgruppen von einem eine Carbonsäuregruppe enthaltenden Polymer. Als das die Carbonsäure enthaltende Polymer sind die vorstehend erwähnten Bindemittelpolymere, die sich aus der Reaktion von einer ungesättigten Carbonsäure-Verbindung mit einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen ergeben, zum Beispiel Copolymere von (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurebenzylester, Styrol und (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, Copolymere von (Meth)acrylsäure, Styrol und α -Methylstyrol, Copolymere von (Meth)acrylsäure, N-Phenylmaleimid, Styrol und (Meth)acrylsäurebenzylester, Copolymere von (Meth)acrylsäure und Styrol, Copolymere von (Meth)acrylsäure- und (Meth)acrylsäurebenzylester, Copolymere von (Meth)acrylsäuretetrahydrofurfurylester, Styrol und (Meth)acrylsäure und dergleichen.

[0141] Beispiele für ungesättigte Verbindungen mit einer Epoxidgruppe werden nachstehend in den Formeln (V-1)–(V-15) angegeben;



worin

R_{50} Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt, M_3 substituiertes oder unsubstituiertes Alkylen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0142] Unter diesen Verbindungen sind Verbindungen mit alicyclischen Epoxidgruppen besonders bevorzugt, weil diese Verbindungen eine hohe Reaktivität mit Carboxylgruppe enthaltenden Harzen aufweisen, folglich kann die Reaktionszeit verkürzt sein. Diese Verbindungen verursachen weiterhin keine Gelbildung in dem Reaktionsverfahren und machen es möglich, die Reaktion stabil auszuführen. Andererseits sind Acrylsäureglycidylester und Methacrylsäureglycidylester vom Standpunkt der Empfindlichkeit und Wärmebeständigkeit vorteilhaft, weil sie ein niedriges Molekulargewicht aufweisen und einen hohen Umsatz der Veresterung ergeben können.

[0143] Konkrete Beispiele für die vorstehend erwähnten Verbindungen sind zum Beispiel ein Reaktionsprodukt von einem Copolymer von Styrol, α -Methylstyrol und Acrylsäure, oder ein Copolymer von Methacrylsäuremethylester und Acrylsäure mit (Meth)-acrylsäure-3,4-epoxycyclohexylmethylester.

[0144] Ungesättigte Verbindungen mit einer Hydroxygruppe, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester und Mono(meth)acrylsäureglycerinester können anstelle der vorstehend erwähnten, Epoxygruppe enthaltenden ungesättigten Verbindungen als der Reaktant für Carbonsäuregruppe enthaltende Polymere verwendet werden.

[0145] Andere Beispiele sind Halbester von Anhydrid enthaltenden Polymeren, zum Beispiel Reaktionsprodukte von einem Copolymer von Maleinsäureanhydrid und einer oder mehreren anderen polymerisierbaren Verbindungen mit (Meth)acrylaten mit einer alkoholischen Hydroxygruppe, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, oder mit einer Epoxygruppe, zum Beispiel wie die Verbindungen, die in den Formeln (V-1)–(V-15) beschrieben sind.

[0146] Die Reaktionsprodukte von Polymeren mit alkoholischen Hydroxygruppen, wie Copolymere von (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure, Methacrylsäurebenzylester und Styrol, mit (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylchlorid, können auch als Komponente (a) verwendet werden.

[0147] Andere Beispiele sind Reaktionsprodukte von einem Polyester mit endständigen, ungesättigten Gruppen, die aus der Reaktion von einem zweibasigen Säureanhydrid und einer Verbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen erhalten werden, gefolgt von weiterer Reaktion mit einer ungesättigten Verbindung mit einem mehrbasigen Säureanhydrid.

[0148] Weitere Beispiele sind Harze, die durch die Reaktion eines gesättigten oder ungesättigten mehrbasigen Säureanhydrids erhalten werden mit einem Reaktionsprodukt, das durch Addieren von Epoxygruppe enthaltender (Meth)acrylsäureverbindung an alle Carboxylgruppen von einem Carbonsäure enthaltenden Polymer, wie vorstehend erwähnt, erhalten wird.

[0149] Die photopolymerisierbaren Verbindungen können einzeln oder in beliebigen erwünschten Gemischen verwendet werden.

[0150] In einer Farbfilterresistzusammensetzung ist die Gesamtmenge der in der photopolymerisierbaren Zusammensetzung enthaltenen Monomere vorzugsweise 5 bis 80 Gewichtsprozent, insbesondere 10 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamten Feststoffe der Zusammensetzung, d. h. die Menge von allen Komponenten, ohne das/die Lösungsmittel.

[0151] Als das in der Farbfilterresistzusammensetzung verwendete Bindemittel, das in einer alkalischen wässrigen Lösung löslich und in Wasser unlöslich ist, kann zum Beispiel ein Homopolymer einer polymerisierbaren Verbindung mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in dem Molekül, oder ein Copolymer von zwei oder mehreren Arten davon, und ein Copolymer von einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren ungesättigten Bindungen, die mit diesen Verbindungen copolymerisierbar sind und keine Säuregruppe enthalten, verwendet werden. Solche Verbindungen können durch Copolymerisieren von einer oder mehreren Arten von einer Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in dem Molekül mit einer oder mehreren polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren ungesättigten Bindungen, die mit diesen Verbindungen copolymerisierbar sind und keine Säuregruppe enthalten, erhalten werden. Beispiele für Säuregruppen sind eine Gruppe -COOH, eine Gruppe -SO₃H, eine Gruppe -SO₂NHCO-, eine phenolische Hydroxygruppe, eine Gruppe -SO₂NH- und eine Gruppe -CO-NH-CO-. Unter diesen ist eine Verbindung mit hohem Molekulargewicht mit einer Gruppe -COOH besonders bevorzugt.

[0152] Vorzugsweise umfasst das organische Polymerbindemittel in der Farbfilterresistzusammensetzung ein Alkali-lösliches Copolymer, umfassend als Additions-polymerisierbare Monomereinheiten mindestens eine ungesättigte organische Säure-Verbindung, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen. Es ist bevorzugt, als ein weiteres Comonomer für das Polymerbindemittel eine ungesättigte organische Säure-Ester-Verbindung, wie Acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, Styrol und dergleichen, anzuwenden, um Eigenschaften, wie Alkalilöslichkeit, Haftsteifheit, chemische Beständigkeit usw., auszugleichen.

[0153] Das organische Polymerbindemittel kann entweder ein statistisches Copolymer oder ein Block-Copolymer, zum Beispiel wie in US 5 368 976 beschrieben, sein.

[0154] Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Säuregruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindung in dem Molekül schließen die nachstehenden Verbindungen ein:

Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen -COOH und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in einem Molekül sind (Meth)acrylsäure, 2-Carboxyethyl(meth)acrylsäure, 2-Carboxypropyl(meth)acrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Bernsteinsäure-mo-

no[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester, Adipinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester, Phthalsäure-mono[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester, Hexahydrophthalsäure-mono[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester, Maleinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester, Bernsteinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxypropyl]ester, Adipinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxypropyl]ester, Phthalsäure-mono[2-(meth)acryloyloxypropyl]ester, Hexahydrophthalsäure-mono[2-(meth)acryloyloxypropyl]ester, Maleinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxypropyl]ester, Bernsteinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxybutyl]ester, Adipinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxybutyl]ester, Phthalsäure-mono[2-(meth)acryloyloxybutyl]ester, Hexahydrophthalsäure-mono[2-(meth)acryloyloxybutyl]ester, Maleinsäure-mono[2-(meth)acryloyloxybutyl]ester, 3-(Alkylcarbonyl)acrylsäure, α -Chloracrylsäure, Maleinsäure, monoveresterte Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Maleinsäureanhydrid und ω -Carboxypolycaprolactonmono(meth)-acrylat.

[0155] Vinylbenzolsulfonsäure und 2-(Meth)acrylamid-2-methylpropansulfonsäure sind Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen $-\text{SO}_3\text{H}$, und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen.

[0156] N-Methylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Ethylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Phenylsulfonyl(meth)acrylamid und N-(p-Methylphenylsulfonyl)(meth)acrylamid sind Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppen $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen.

[0157] Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren phenolischen Hydroxygruppen und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in einem Molekül schließen Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, Dihydroxyphenyl(meth)acrylamid, Hydroxyphenyl-carbonyloxyethyl(meth)acrylat, Hydroxyphenyloxyethyl(meth)acrylat, Hydroxyphenylthioethyl(meth)acrylat, Dihydroxyphenylcarbonyloxyethyl(meth)acrylat, Dihydroxyphenyloxyethyl(meth)acrylat und Dihydroxy-phenylthioethyl(meth)acrylat ein.

[0158] Beispiele für die polymerisierbare Verbindung mit einer oder mehreren Gruppen $-\text{SO}_2\text{NH}-$ und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen in dem Molekül schließen Verbindungen ein, die durch die Formel (a) oder (b) wiedergegeben werden:



worin V_1 und V_2 jeweils $-\text{COO}-$, $-\text{CONA}_7-$ oder eine Einfachbindung wiedergeben; A_1 und A_4 jeweils H oder CH_3 wiedergeben; A_2 und A_5 jeweils $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen, gegebenenfalls mit einem Substituenten, Cycloalkylen, Arylen oder Aralkylen, oder $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, in das eine Ethergruppe und eine Thioethergruppe eingeschoben sind, Cycloalkylen, Arylen oder Aralkylen wiedergeben; A_3 und A_6 jeweils H, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls mit einem Substituenten, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe wiedergeben; und A, H, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, gegebenenfalls mit einem Substituenten, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe wiedergibt.

[0159] Die polymerisierbaren Verbindungen mit einer oder mehreren Gruppe(n) $-\text{CO-NH-CO}-$ und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindung(en) schließen Maleimid und N-Acryloylacrylamid ein. Diese polymerisierbaren Verbindungen werden die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, umfassend eine Gruppe $-\text{CO-NH-CO}-$, worin ein Ring zusammen mit einer primären Kette durch Polymerisation gebildet wird. Weiterhin kann ein Methacrylsäure-Derivat und ein Acrylsäure-Derivat jeweils mit einer Gruppe $-\text{CO-NH-CO}-$ ebenfalls verwendet werden. Solche Methacrylsäure-Derivate und die Acrylsäure-Derivate schließen zum Beispiel ein Methacrylamid-Derivat, wie N-Acetylmethacrylamid, N-Propionylmethacrylamid, N-Butanoylmethacrylamid, N-Pentanoylmethacrylamid, N-Decanoylmethacrylamid, N-Dodecanoylmethacrylamid, N-Benzoylmethacrylamid, N-(p-Methylbenzoyl)methacrylamid, N-(p-Chlorbenzoyl)methacrylamid, N-(Naphthyl-carbonyl)methacrylamid, N-(Phenylacetyl)methacrylamid und 4-Methacryloylaminophthalimid, und ein Acrylamid-Derivat mit dem gleichen Substituenten wie diese, ein. Diese polymerisierbaren Verbindungen polymerisieren zu den Verbindungen mit einer Gruppe $-\text{CO-NH-CO}-$ in einer Seitenkette.

[0160] Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindung und enthaltend keine Säuregruppe schließen eine Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung, ausgewählt aus Estern von (Meth)acrylsäure, wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurepropylester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäuretetrahydrofurfurylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäurehydroxyethylester, (Meth)acrylsäurehydroxypropylester, (Meth)acrylsäurehydroxybutylester, Mono(meth)acrylsäureglycerinester,

(Meth)acrylsäuredihydroxypropylester, (Meth)acrylsäureallylester, (Meth)acrylsäurecyclohexylester, (Meth)acrylsäurephenylester, (Meth)acrylsäuremethoxyphenylester, (Meth)acrylsäuremethoxyethylester, (Meth)acrylsäurephenoxyethylester, (Meth)acrylsäuremethoxydiethylenglycolester, (Meth)acrylsäuremethoxytriethylenglycolester, (Meth)acrylsäuremethoxypropylester, (Meth)acrylsäuremethoxydipropylenglycolester, (Meth)acrylsäureisobornylester, (Meth)acrylsäuredicyclopentadienylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxy-3-phenoxypropylester, (Meth)acrylsäuretricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-ylester, (Meth)acrylsäureaminoethylester, (Meth)acrylsäure-N,N-dimethylaminoethylester, (Meth)acrylsäureaminopropylester, (Meth)acrylsäure-N,N-dimethylaminopropylester, (Meth)acrylsäureglycidylester, (Meth)acrylsäure-2-methylglycidylester, (Meth)acrylsäure-3,4-epoxybutylester, (Meth)acrylsäure-6,7-epoxyheptylester; vinylaromatischen Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Chlorstyrol, Polychlorstyrol, Fluorstyrol, Bromstyrol, Ethoxymethylstyrol, Methoxystyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol, Dimethoxystyrol, Vinylbenzylmethylether, Vinylbenzylglycidylether, Inden, 1-Methylinden; Vinyl- oder Allyl-ester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutylat, Vinylpivalat, Vinylbenzoat, Vinyltrimethylacetat, Vinyldiethylacetat, Vinylbarat, Vinylcaproat, Vinylchloracetat, Vinyldichloracetat, Vinylmethoxyacetat, Vinylbutoxyacetat, Vinylphenylacetat, Vinylacetat, Vinylacetoacetat, Vinyllactat, Vinylphenylbutylat, Vinylcyclohexylcarboxylat, Vinylsalicylat, Vinylchlorbenzoat, Vinyltetrachlorbenzoat, Vinylnaphthoat, Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutylat, Allylpivalat, Allylbenzoat, Allylcaproat, Allylstearat, Allylacetoacetat, Allyllactat; Vinyl- oder Allylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylhexylether, Vinyloctylether, Vinylethylhexylether, Vinylmethoxyethylether, Vinylethoxyethylether, Vinylchlorethylether, Vinylhydroxyethylether, Vinylethylbutylether, Vinylhydroxyethoxyethylether, Vinyldimethylaminoethylether, Vinyldiethylaminoethylether, Vinylbutylaminoethylether, Vinylbenzylether, Vinyltetrahydrofurfurylether, Vinylphenylether, Vinyltolylether, Vinylchlorphenylether, Vinylchlorethylether, Vinyldichlorphenylether, Vinylnaphthylether, Vinylanthrylether, Allylglycidylether; ungesättigten Verbindungen vom Amid-Typ, wie (Meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N,N-Dibutyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylhexyl(meth)acrylamid, N,N-Dicyclohexyl(meth)acrylamid, N,N-Diphenyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-phenyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl-N-methyl(meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-Butyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, N-Heptyl(meth)acrylamid, N-Octyl(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl(meth)acrylamidcyclohexyl, N-Benzyl(meth)acrylamid, N-Phenyl(meth)acrylamid, N-Tolyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyphenyl(meth)acrylamid, N-Naphthyl(meth)acrylamid, N-Phenylsulfonyl(meth)acrylamid, N-Methylphenylsulfonyl(meth)acrylamid und N-(Meth)acryloylmorpholin, Diacetonacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Butoxyacrylamid; Verbindungen vom Polyolefin-Typ, wie Butadien, Isopren, Chloropren und dergleichen; (Meth)acrylnitril, Methylisopropenylketon, Maleimid, N-Phenylmaleimid, N-Methylphenylmaleimid, N-Methoxyphenylmaleimid, N-Cyclohexylmaleimid, N-Alkylmaleimid, Maleinsäureanhydrid, Polystyrolmakromonomer, Polymethyl(meth)acrylatmakromonomer, Polybutyl(meth)acrylatmakromonomer; Crotonaten, wie Crotonsäurebutylester, Crotonsäurehexylester, Monocrotonsäureglycerinester; und Itaconate, wie Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester, Itaconsäuredibutylester; und Maleaten oder Fumaraten, wie Maleinsäuredimethylester, Fumarsäuredibutylester, ein.

[0161] Bevorzugte Beispiele für Copolymere sind Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester und (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester und (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester/(Meth)acrylsäureethylester und (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und Styrol, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester/(Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäure und Styrol, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäurehydroxyphenylester, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäurepolymethylestermakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäurepolymethylestermakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäuretetrahydrofurfurylester, Styrol und (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäure und Polystyrolmakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und Polystyrolmakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester und Polystyrolmakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester und Polystyrolmakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-2-hydroxy-3-phenoxypropylester und (Meth)acrylsäurepolymethylestermakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester und Polystyrolmakromonomer, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester und (Meth)acrylsäurepolymethylestermakromonomer, Copolymere von N-Phenylmaleimid, (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure und Styrol, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, N-Phenylmaleimid, Bernsteinsäuremono-[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester und Styrol, Copolymere von Allyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, N-Phenylmaleimid, Bernsteinsäuremono[2-(meth)acryloyloxyethyl]ester und Styrol, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, N-Phenylmaleimid, Mono(meth)acrylsäureglyceri-

nester und Styrol, Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, ω -Carboxypolycaprolactonmono(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, N-Phenylmaleimid, Mono(meth)acrylsäureglycerinester und Styrol, und Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester, (Meth)acrylsäure, N-Cyclohexylmaleimid und Styrol.

[0162] Es können ebenfalls Hydroxystyrol-Homo- oder -Copolymere oder ein Phenolharz vom Novolak-Typ verwendet werden, zum Beispiel Poly(hydroxystyrol) und Poly(hydroxystyrol-co-vinylcyclohexanol), ein Novolakharz, ein Cresolnovolakharz und ein halogeniertes Phenolnovolakharz. Spezieller schließt es zum Beispiel die Methacrylsäure-Copolymere, die Acrylsäure-Copolymere, die Itaconsäure-Copolymere, die Crotonsäure-Copolymere, die Maleinsäureanhydrid-Copolymere, zum Beispiel mit Styrol als einem Co-Monomer, und Maleinsäure-Copolymere, und teilweise veresterte Maleinsäure-Copolymere, wie beschrieben zum Beispiel in JP-5 9-44615-B4 (der Begriff „JP-B4“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine geprüfte Japanische Patentveröffentlichung), JP 5 4-34327-B4, JP-5 8-12577-B4, und JP 5 4-25957-B4, JP 5 9-53836-A, JP 59-71048-A, JP 60-159743-A, JP 60-258539-A, JP 1-152449-6, JP 2-199403-A und JP 2-199404-A, ein und die Copolymere können mit einem Amin, wie zum Beispiel in US 5 650 263 offenbart, weiter umgesetzt werden; weiterhin kann ein Cellulose-Derivat mit einer Carboxylgruppe an einer Seitenkette verwendet werden, und besonders bevorzugt sind Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester und (Meth)acrylsäure und Copolymere von (Meth)acrylsäurebenzylester und (Meth)acrylsäure und anderen Monomeren, zum Beispiel wie in US 4 139 391, JP 59-44615-B4, JP 60-159743-A und JP 60-258539-A beschrieben.

[0163] Bezüglich jener mit Carbonsäuregruppen unter den vorstehenden organischen Bindemittelpolymeren ist es möglich, einige oder alle von den Carbonsäuregruppen mit Glycidyl(meth)acrylat oder einem Epoxy(meth)acrylat umzusetzen, um photopolymerisierbare organische Bindemittelpolymere für den Zweck des Verbesserns der Lichtempfindlichkeit bzw. Photosensitivität, Beschichtungsfilmfestigkeit, des Beschichtungslösungsmittels und der chemischen Beständigkeit und der Anhaftung an dem Substrat zu erhalten. Beispiele werden in JP 50-34443-B4 und JP 50-34444-B4, US 5 153 095, von T. Kudo et al., in J. Appl. Phys., Band 37 (1998), Seiten 3594–3603, US 5 677 385 und US 5 650 233, offenbart.

[0164] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Bindemittel ist vorzugsweise 500 bis 1 000 000, zum Beispiel 3 000 bis 1 000 000, bevorzugter 5 000 bis 400 000.

[0165] Diese Verbindungen können einzeln oder als ein Gemisch von zwei oder mehreren Arten verwendet werden. Der Gehalt des Bindemittels in der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung ist vorzugsweise 10 bis 95 Gewichtsprozent, bevorzugter 15 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamten Feststoffe.

[0166] Weiterhin kann der Farbfilter der gesamten Feststoffkomponente von jeder Farbe einen ionischen Verunreinigungsfänger enthalten, zum Beispiel eine organische Verbindung mit einer Epoxygruppe. Die Konzentration des ionischen Verunreinigungsfängers in der gesamten Feststoffkomponente liegt im Allgemeinen in dem Bereich von 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent.

[0167] Beispiele für Farbfilter, insbesondere bezüglich der vorstehend beschriebenen Kombinationen von Pigmenten und ionischen Verunreinigungsfänger, werden in EP 320 264 angegeben. Es ist verständlich, dass die erfindungsgemäßen Photostarter, d. h. die Verbindungen der Formel I, in den in EP 320 264 beschriebenen Farbfilterformulierungen die Triazinstarter-Verbindungen ersetzen können.

[0168] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich ein Vernetzungsmittel umfassen, das durch eine Säure, zum Beispiel wie in JP 10 221843-A beschrieben, aktiviert wird, und eine Verbindung, die thermisch oder durch aktinische Bestrahlung Säure erzeugt und die eine Vernetzungsreaktion aktiviert.

[0169] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch latente Pigmente umfassen, die in fein dispergierte Pigmente während der Wärmebehandlung des latenten Pigments, das lichtempfindliche Muster oder Beschichtung enthält, überführt werden. Die Wärmebehandlung kann nach Belichtung oder nach Entwicklung der latenten Pigment enthaltenden photobebildbaren Schicht ausgeführt werden. Solche latenten Pigmente sind lösliche Pigmentvorstufen, die in unlösliche Pigmente mit Hilfe von chemischen, thermischen, photolytischen oder strahlungsinduzierten Verfahren, wie vorstehend zum Beispiel in US 5 879 855 beschrieben, überführt werden können. Diese Überführung von solchen latenten Pigmenten kann durch Zusetzen einer Verbindung verstärkt werden, die bei aktinischer Belichtung oder durch Zusetzen einer acidischen Verbindung zu der Zusammensetzung Säure erzeugt. Deshalb kann auch ein Farbfilterresist hergestellt werden, der ein latentes Pigment in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfasst.

[0170] Beispiele für Farbfilterresists, die Zusammensetzung solcher Resists und die Verarbeitungsbedingungen

gen werden von T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Band 37 (1998), 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Band 9 (1996), 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, Seiten S15–S18; US 5 368 976; US 5 800 952; US 5 882 843; US 5 879 855; US 5 866 298; US 5 863 678; JP 06-230212-A; EP 320 264; JP 09-269410-A; JP 10-221843-A; JP 01-090516-A; JP 10-171119-A, US 5 821 016, US 5 847 015, US 5 882 843, US 5 719 008, EP 881 541 oder EP 902 327, angegeben.

[0171] Die erfindungsgemäßen Photostarter können auch in Farbfilterresists verwendet werden, zum Beispiel wie jene, die in den vorstehenden Beispielen angegeben wurden, oder können teilweise oder vollständig die bekannten Photostarter in solchen Resists ersetzen. Es ist für den Fachmann selbstverständlich, dass die Verwendung von neuen Photostartern der vorliegenden Erfindung nicht auf die speziellen Bindemittelharze, Vernetzungsmittel und Formulierungen der hierin vorstehend in den Beispielen angegebenen Farbfilterresists begrenzt ist, sondern, dass sie in Verbindung mit beliebiger radikalisch polymerisierbarer Komponente, in Kombination mit einem Farbstoff oder Farbpigment oder latenten Pigment, um eine lichtempfindliche Farbfiltertinte oder einen Farbfilterresist zu bilden, verwendet werden können.

[0172] Folglich ist der Gegenstand der Erfindung auch ein Farbfilter, hergestellt durch Bereitstellen von roten, grünen und blauen (RGB) Farbelementen und gegebenenfalls einer schwarzen Matrix, wobei alle ein lichtempfindliches Harz und ein Pigment auf einem transparenten Substrat umfassen, und eine transparente Elektrode, entweder auf der Oberfläche des Substrats oder auf der Oberfläche der Farbfilterschicht, bereitstellen, wobei das lichtempfindliche Harz ein polyfunktionelles Acrylatmonomer, ein organisches Polymerbindemittel und einen Photopolymerisationsstarter der Formel I, wie vorstehend beschrieben, umfasst. Das Monomer und die Bindemittelkomponenten sowie geeignete Pigmente sind wie hierin vorstehend beschrieben. Bei der Herstellung von Farbfiltern kann die transparente Elektrodenschicht entweder auf die Oberfläche des transparenten Substrats aufgetragen werden, oder kann auf der Oberfläche der roten, grünen und blauen Bildelemente und der schwarzen Matrix bereitgestellt werden. Das transparente Substrat ist zum Beispiel ein Glassubstrat, das zusätzlich eine Elektrodenschicht auf seiner Oberfläche aufweisen kann.

[0173] Es ist bevorzugt, eine schwarze Matrix zwischen den Farbflächen von verschiedener Farbe aufzutragen, um den Kontrast von einem Farbfilter zu verbessern.

[0174] Anstelle des Bildens einer schwarzen Matrix unter Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung und Bemustern der schwarzen, lichtempfindlichen Zusammensetzung photolithographisch durch musterweise Belichtung (d. h. durch eine geeignete Maske), um das schwarze Muster, das die roten, grünen und blauen gefärbten Flächen auf dem transparenten Substrat separiert, zu bilden, ist es alternativ möglich, eine anorganische schwarze Matrix anzuwenden. Solche anorganische schwarze Matrix kann von abgeschiedenem (d. h. gesputtertem) Metall-(d. h. Chrom)-Film auf das transparente Substrat durch ein geeignetes Belichtungsverfahren, zum Beispiel unter Anwenden von photolithographischem Bemustern, mit Hilfe von einem Ätzresist, unter Ätzen der anorganischen Schicht in den Flächen, die nicht durch den Ätzresist geschützt sind, und dann Entfernen des verbleibenden Ätzresists, gebildet werden.

[0175] Es gibt verschiedene Verfahren, die bekannt sind, wie und bei welchem Schritt das Farbfilterherstellungsverfahren der schwarzen Matrix angewendet werden kann. Es kann entweder direkt auf das transparente Substrat vor der Bildung des rot-, grün- und blaufarbenen (RGB)-Filters, wie bereits vorstehend erwähnt, aufgetragen werden, oder es kann, nachdem der RGB-Farbfilter auf dem Substrat gebildet ist, aufgetragen werden.

[0176] In einer anderen Ausführungsform für einen Farbfilter für eine Flüssigkristallanzeige gemäß US 5 626 796 kann die schwarze Matrix auch auf das Substrat, entgegengesetzt zu dem RGB-Farbfilterelement-tragenden Substrat, das von dem Vorangehenden durch eine Flüssigkristallschicht separiert ist, aufgetragen werden.

[0177] Wenn die transparente Elektrodenschicht nach Auftragen der RGB-Farbfilterelemente und – gegebenenfalls – der schwarzen Matrix abgeschieden ist, kann ein zusätzlicher Überzugsfilm als Schutzschicht auf die Farbfilterschicht vor der Abscheidung von der Elektrodenschicht, zum Beispiel wie in US 5 650 263 beschrieben, aufgetragen werden.

[0178] Um eine Überzugsschicht von einem Farbfilter zu bilden, werden lichtempfindliches Harz oder wärmehärtende Harzzusammensetzung angewendet. Die lichtempfindliche Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auch verwendet werden, um solche Überzugsschichten zu bilden, weil ein gehärteter Film der Zusammensetzung in der Flachheit, Härte, chemischen und Wärmebeständigkeit, Transparenz, insbesondere im sichtbaren Bereich, Anhaftung an ein Substrat, und Eignung zur Bildung eines transparenten leitfähigen

Films, zum Beispiel eines ITO-Films darauf, ausgezeichnet ist. Bei der Herstellung einer Schutzschicht gab es eine Forderung, dass nicht notwendige Teile der Schutzschicht, zum Beispiel auf markierten Linien zum Schneiden des Substrats und auf Bindungslagen von festen Bildsensoren, von dem Substrat, wie in JP57-42009-A, JP1-130103-A und JP1-134306-A beschrieben, entfernt werden sollten. In dieser Hinsicht ist es schwierig, selektiv eine Schutzschicht mit guter Genauigkeit unter Verwendung der vorstehend erwähnten wärmehärtenden Harze zu bilden. Die lichtempfindliche Zusammensetzung erlaubt jedoch, leicht die nicht notwendigen Teile der Schutzschicht durch Photolithographie zu entfernen.

[0179] Es ist dem Fachmann klar, dass die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen für das Erzeugen von roten, grünen und blauen Farbpixeln und einer schwarzen Matrix für die Herstellung eines Farbfilters, ungeachtet der vorstehend beschriebenen Unterschiede beim Verarbeiten, ungeachtet von zusätzlichen Schichten, die aufgetragen werden können und ungeachtet der Unterschiede im Aufbau des Farbfilters, verwendet werden können. Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, um Farbelemente zu bilden, sollte durch verschiedene Aufbau- und Herstellungsverfahren für solche Farbfilter nicht als begrenzt betrachtet werden.

[0180] Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann in geeigneter Weise zum Bilden eines Farbfilters verwendet werden, wird jedoch nicht auf diese Anwendung begrenzt. Sie ist ebenfalls für ein Aufzeichnungsmaterial, ein Resistmaterial, eine Schutzschicht, eine dielektrische Schicht, in Anzeigeanwendungen und Anzeigeelementen, einen Anstrichstoff und eine Druckfarbe verwendbar.

[0181] Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen sind auch zur Herstellung von Zwischenschicht-isolierenden Schichten oder dielektrischen Schichten in einer Flüssigkristallanzeige geeignet, und spezieller in einer Flüssigkristallanzeige vom Reflexions-Typ, einschließlich einer Matrix vom aktiven Typ, Anzeige mit einem Dünnschichttransistor (TFT), als eine Schaltervorrichtung, und eine Matrix vom passiven Typ, ohne eine Schaltervorrichtung.

[0182] In den letzten Jahren wurden Flüssigkristallanzeigen zum Beispiel für Fernsehapparate vom Pocket-Typ und Terminalvorrichtungen für die Kommunikation aufgrund ihrer kleinen Dicke und ihrem leichten Gewicht breit verwendet. Die Flüssigkristallanzeige vom Reflexions-Typ ohne die Notwendigkeit des Anwendens von Hintergrundlicht wird besonders gefordert, weil sie ultradünn und leichtgewichtig ist, und sie kann den Stromverbrauch wesentlich vermindern. Jedoch, auch wenn ein Hintergrundlicht aus einer gegenwärtig verfügbaren Farbflüssigkristallanzeige vom Transmissions-Typ entfernt wird und eine Lichtreflexionsplatte zu einer unteren Oberfläche der Anzeige zugesetzt wird, würde es ein Problem dahingehend verursachen, dass die Wirksamkeit des Anwendens von Licht gering ist, und es ist nicht möglich, praktisch Helligkeit zu erzielen.

[0183] Als eine Lösung für dieses Problem wurden verschiedene Flüssigkristallanzeigen vom Reflexions-Typ zur Verstärkung der Effizienz des Anwendens von Licht vorgeschlagen. Zum Beispiel ist eine bestimmte Flüssigkristallanzeige vom Reflexions-Typ entwickelt worden, um eine Pixelelektrode mit Reflexionsfunktion einzuschließen.

[0184] Die Flüssigkristallanzeige vom Reflexions-Typ schließt ein isolierendes Substrat und ein entgegengesetztes Substrat, das von dem isolierenden Substrat räumlich beabstandet ist, ein. Ein Raum zwischen den Substraten wird mit Flüssigkristallen gefüllt. Eine Gateelektrode wird auf dem isolierenden Substrat gebildet, und sowohl die Gateelektrode als auch das isolierende Substrat werden mit einem Gateisolationsfilm abgedeckt. Eine Halbleiterschicht wird dann auf dem Gate-isolierenden Film oberhalb der Gateelektrode gebildet. Eine Quellelektrode und eine Drainelektrode werden auch auf dem Gateisolierenden Film in Kontakt mit der Halbleiterschicht gebildet. Die Quellelektrode, die Drainelektrode, die Halbleiterschicht und die Gateelektrode arbeiten miteinander zusammen, um dabei ein TFT vom Bodengate-Typ als eine Schaltervorrichtung aufzubauen.

[0185] Ein Zwischenschichtisolationsfilm wird unter Abdecken der Quellelektrode, der Drainelektrode, der Halbleiterschicht und des Gate-isolierenden Films damit gebildet. Ein Kontaktloch wird durch den Zwischenschichtisolationsfilm auf der Drainelektrode gebildet. Eine Pixelelektrode, die aus Aluminium hergestellt ist, wird auf sowohl dem Zwischenschichtisolationsfilm als auch einer inneren Seitenwand des Kontaktlochs gebildet. Die Drainelektrode von dem TFT ist schließlich in Kontakt mit der Pixelelektrode durch den Zwischenschichtisolationsfilm. Die Zwischenschichtisolationsschicht ist im Allgemeinen so aufgebaut, dass sie eine aufgeraute Oberfläche aufweist, durch die die Pixelelektrode als eine Reflexionsplatte wirkt, die Licht streut, um einen breiteren Winkel zur Ansicht (Blickwinkel) zu bekommen.

[0186] Die Flüssigkristallanzeige vom Reflexions-Typ erhöht bemerkenswert die Effizienz des Anwendens von Licht, weil die Pixelelektrode als eine Lichtreflexionsplatte wirkt.

[0187] In der vorstehend erwähnten Flüssigkristallanzeige vom Reflexions-Typ ist der Zwischenschichtisolationfilm so aufgebaut, dass sie Erhebungen und Vertiefungen für Photolithographie aufweist. Um eine feine Form der Erhebungen und Vertiefungen in Mikrometergrößenordnung für die Oberflächenrauigkeit zu bilden und zu steuern und um Kontaktlöcher zu bilden, werden Photolithographieverfahren unter Verwendung von positiven und negativen Photoresists verwendet. Für diese Resists sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besonders geeignet.

[0188] Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen können weiterhin zur Herstellung von Abstandshaltern verwendet werden, die einen Zellspalt von dem Flüssigkristallteil in den Flüssigkristallanzeigetafeln steuern. Da die Eigenschaften des durch die Flüssigkristallschicht in einer Flüssigkristallanzeige übertragenen oder reflektierten Lichts von dem Zellspalt abhängen, sind die Dickengenauigkeit und Gleichförmigkeit über die Pixelanordnung kritische Parameter für die Leistung der Flüssigkristallanzeigevorrichtung. In einer Flüssigkristallzelle wird das Beabstanden zwischen den Substraten in der Zelle konstant durch spärlich verteilende Glas- oder Polymerkugeln über einige Mikrometer im Durchmesser als Abstand zwischen den Substraten konstant gehalten. Die Abstandshalter werden somit zwischen den Substraten zum Halten des Abstands zwischen den Substraten bei einem konstanten Wert gehalten. Der Abstand wird durch den Durchmesser der Abstandshalter bestimmt. Die Abstandshalter sichern den Minimumabstand zwischen den Substraten; d. h. sie verhindern einen Abbau des Abstands zwischen den Substraten. Jedoch können sie nicht die Substrate hindern, voneinander getrennt zu werden, d. h. die Erhöhung des Abstands zwischen den Substraten. Zusätzlich hat dieses Verfahren des Anwendens von Abstandskugeln Probleme der Gleichförmigkeit im Durchmesser der Abstandskugeln und Schwierigkeit in der gleichmäßigen Dispersion der Abstandskugeln auf der Tafel, sowie nichtgleichförmige Orientierung und Absenkung in der Helligkeit und/oder optischen Öffnung, in Abhängigkeit von dem Ort der Abstandshalter auf dem Pixelanordnungsbereich. Flüssigkristallanzeigen mit einer großen Bildanzeigefläche haben kürzlich viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Jedoch die Erhöhung der Fläche von einer Flüssigkristallzelle erzeugt im Allgemeinen die Störung der Substrate, die die Zelle aufbauen. Die Schichtstruktur des Flüssigkristalls wird in der Regel aufgrund der Deformation des Substrats zerstört. Somit ist, auch wenn Abstandshalter zum Konstanthalten des Abstands zwischen den Substraten verwendet werden, eine Flüssigkristallanzeige mit einer großen Bildanzeigefläche unausführbar, weil der Anzeige Störungen widerfahren. Anstelle des vorstehenden Abstandshalter-Kugeldispersionsverfahrens, wurde ein Verfahren zum Bilden von Säulen in dem Zellspalt als Abstandshalter vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren werden Säulen aus einem Harz als Abstandskalter in dem Bereich zwischen dem Pixelanordnungsbereich und der Gegenelektrode gebildet, um einen vorbeschriebenen Zellspalt zu bilden. Lichtempfindliche Materialien mit Haften Eigenschaften mit Photolithographie werden üblicherweise zum Beispiel im Herstellungsverfahren für Farbfilter verwendet. Dieses Verfahren ist vorteilhaft, verglichen mit dem herkömmlichen Verfahren unter Verwendung von Abstandshalterkugeln in den Punkten, sodass Ort, Anzahl und Höhe der Abstandshalter frei gesteuert werden können. In einer Farbflüssigkristallanzeigetafel werden solche Abstandskalter in der nichtbebilderten Fläche unter schwarzer Matrix von Farbfilterelementen gebildet. Deshalb vermindern die unter Verwendung von lichtempfindlichen Zusammensetzungen gebildeten Abstandshalter nicht die Helligkeit und optische Öffnung.

[0189] Lichtempfindliche Zusammensetzungen zur Erzeugung einer Schutzschicht mit Abstandshaltern für Farbfilter werden in JP 2000-81701-A offenbart und Photoresists vom Trockenfilm-Typ für Abstandshaltermaterialien werden auch in JP 11-174459-A und JP 11-174464-A offenbart. Wie in den Dokumenten beschrieben, werden die lichtempfindlichen Zusammensetzungen, Flüssig- und Trockenfilmphotoresists mindestens ein Alkali- oder Säure-lösliches Bindemittelpolymer, ein radikalisch polymerisierbares Monomer und einen radikalischen Starter umfassen. In einigen Fällen können thermisch vernetzbare Komponenten, wie Epoxid und Carbonsäure, zusätzlich eingeschlossen sein.

[0190] Die Schritte, um Abstandskalter unter Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung zu bilden, sind wie nachstehend:

Eine lichtempfindliche Zusammensetzung wird auf das Substrat aufgetragen, zum Beispiel eine Farbfiltertafel und, nachdem das Substrat vorgesintert ist, wird es durch eine Maske Licht ausgesetzt. Dann wird das Substrat mit einem Entwickler entwickelt und bemustert, um die gewünschten Abstandshalter zu bilden. Wenn die Zusammensetzung einige wärmehärtenden Komponenten enthält, wird gewöhnlich ein Nachsintern zu dem thermischen Härten der Zusammensetzung ausgeführt.

[0191] Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen sind zur Herstellung von Abstandshal-

tern in Flüssigkristallanzeigen (wie vorstehend beschrieben), aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit, geeignet.

[0192] Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen sind auch zur Herstellung von Mikrolinsenanordnungen, die in Flüssigkristallanzeigetafeln verwendet werden, Bildsensoren und dergleichen, geeignet.

[0193] Mikrolinsen sind mikroskopisch passive optische Komponenten, die auf aktive optoelektronische Vorrichtungen, wie Detektoren, Anzeigen und Licht emittierende Vorrichtungen (Licht emittierende Dioden, transversale und vertikale Hohlraumlasern), um deren optische Eingangs- und Ausgangsqualität zu verbessern, angepasst. Die Anwendungsgebiete sind breit und decken Gebiete, wie Telekommunikations-, Informationstechnologie, audio-visuelle Vorrichtungen, Solarzellen, Detektoren, Lichtquellen im festen Zustand und optische Verbinder, ab. Vorliegende optische Systeme wenden eine Vielzahl von Techniken an, um effizientes Kuppeln zwischen Mikrolinsen und mikrooptischen Vorrichtungen zu erhalten.

[0194] Die Mikrolinsenanordnungen werden zum Kondensieren von leuchtendem Licht auf den Bildelementbereichen von einer nichtlumineszenten Anzeigevorrichtung, wie einer Flüssigkristallanzeigevorrichtung, um die Helligkeit der Anzeige zu erhöhen, zum Kondensieren von einfallendem Licht oder als ein Mittel zum Erzeugen eines Bildes auf den photoelektrischen Umwandlungsbereichen eines Linienbildsensors, verwendet zum Beispiel in Faxen und dergleichen, um die Empfindlichkeit dieser Vorrichtungen zu verbessern, und zum Erzeugen eines zu bedruckenden Bildes auf einem lichtempfindlichen Mittel, das in Flüssigkristalldruckern oder Licht emittierende Dioden-(LED)-Druckern verwendet wird, angewendet.

[0195] Die üblichste Anwendung ist deren Verwendung, um die Wirksamkeit von Photodetektoranordnungen von einer Bildsensibilisierungsvorrichtung im festen Zustand, wie einer Ladungsgekuppelten Vorrichtung (CCD), zu verbessern. In einer Detektoranordnung ist die Sammlung von so viel Licht wie möglich in jedem Detektorelement oder Pixel erwünscht. Wenn eine Mikrolinse auf das Obere von jedem Pixel gelegt wird, sammelt die Linse einfallendes Licht und fokussiert es auf eine aktive Fläche, die kleiner als die Größe der Linse ist.

[0196] Gemäß dem Stand der Technik können Mikrolinsen durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden:

- (1) Ein Verfahren zum Gewinnen von konvexen Linsen, worin ein Muster von den Linsen in einer planaren Konfiguration auf ein thermoplastisches Harz durch eine herkömmliche photolithographische Technik oder dergleichen gezogen wird, und dann wird das thermoplastische Harz auf eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes des Harzes erhitzt, um Fließbarkeit aufzuweisen, wodurch die Musterkante absackt (so genanntes „reflowing“) (siehe zum Beispiel JP 6 0-38989-A, JP 60-165623-A, JP 6 1-67003-A und JP 2000-39503-A). In diesem Verfahren kann, wenn das verwendete thermoplastische Harz lichtempfindlich ist, ein Muster der Linsen durch Aussetzen dieses Harzes von Licht erhalten werden.
- (2) Ein Verfahren kann zum Bilden eines Kunststoff- oder Glasmaterials durch die Verwendung einer Form oder eines Stempels. Als Linsenmaterial ein photohärtbares Harz oder ein wärmehärtendes Harz in diesem Verfahren angewendet werden (siehe zum Beispiel WO99/38035).
- (3) Ein Verfahren zum Bilden von konvexen Linsen auf der Grundlage eines Phänomens, worin, wenn ein lichtempfindliches Harz Licht in einem gewünschten Muster durch die Verwendung eines Ausrichters ausgesetzt wird, nichtumgesetzte Monomere sich von den nichtbelichteten Bereichen zu den belichteten Bereichen bewegen, was zu einer Quellung der belichteten Bereiche führt (siehe zum Beispiel Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Band 5, Nr. 2, Seiten 118–123 (1987) und Band 6, Nr. 2, Seiten 87–92 (1988)).

[0197] Auf der oberen Oberfläche von einem tragenden Substrat wird eine lichtempfindliche Harzschicht gebildet. Anschließend wird mit der Verwendung von einer getrennten Schattierungsmaske die obere Oberfläche der lichtempfindlichen Harzschicht mit Licht aus einer Quecksilberlampe oder dergleichen bestrahlt, sodass die lichtempfindliche Harzschicht dem Licht ausgesetzt wird. Als ein Ergebnis quellen die ausgesetzten Teile der lichtempfindlichen Harzschicht in die Form der konvexen Linsen, um die Licht kondensierende Schicht mit einer Vielzahl von Mikrolinsen zu bilden.

- (4) Ein Verfahren zum Gewinnen von konvexen Linsen, worin ein lichtempfindliches Harz Licht durch eine Annäherungsaussetzungstechnik ausgesetzt wird, worin eine Photomaske mit dem Harz nicht in Kontakt gebracht wird, um ein Verwischen an der Musterkante zu verursachen, sodass die Menge an photochemischen Reaktionsprodukten in Abhängigkeit von dem Verwischungsgrad an der Musterkante verteilt wird (siehe zum Beispiel JP 61-153602-A).
- (5) Ein Verfahren zur Erzeugung eines Linseneffekts, worin ein lichtempfindliches Harz Licht mit einer besonders intensiven Verteilung ausgesetzt wird, um ein Verteilungsmuster des Brechungsindex in Abhängig-

keit von der Lichtintensität zu bilden (siehe zum Beispiel JP 60-72927-A und JP 60-166946-A).

[0198] Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen können in beliebigen von den vorstehend erwähnten Verfahren verwendet werden, um Mikrolinsenanordnungen unter Anwendung von photohärtbaren Harzzusammensetzungen zu bilden.

[0199] Eine besondere Klasse von Techniken konzentriert sich auf das Bilden von Mikrolinsen in thermoplastischen Harzen, wie Photoresists. Ein Beispiel wird von Popovic et al. in der Literaturstelle SPIE 898, Seiten 23–25 (1988) veröffentlicht. Die Technik, genannt Reflowtechnik, umfasst die Schritte des Definierens des Linßenfußabdrucks in einem thermoplastischen Harz, zum Beispiel durch Photolithographie in einem lichtempfindlichen Harz, wie Photoresist, und anschließend Erhitzen dieses Materials oberhalb seiner Reflowtemperatur. Die Oberflächenspannung zieht die Insel von Photoresist in einen kugelförmigen Becher mit einem Volumen, gleich der ursprünglichen Insel vor dem Reflow. Der Becher ist eine plano-konvexe Mikrolinse. Vorteile von der Technik sind unter anderen die Einfachheit, die Reproduzierbarkeit und die Möglichkeit der direkten Integration von dem Oberen der Licht emittierenden oder Licht nachweisenden optoelektronischen Vorrichtung.

[0200] In einigen Fällen wird eine Überzugsschicht auf den bemusterten Linseneinheiten mit einer rechtwinkligen Form vor dem Reflowing gebildet, um das Einsacken der Insel des Harzes in der Mitte ohne Reflow zu einer kugelförmigen Kappe in dem Reflowschritt zu vermeiden. Der Überzug wirkt als eine dauerhafte Schutzschicht. Die Beschichtungsschicht wird auch aus einer lichtempfindlichen Zusammensetzung hergestellt.

[0201] Mikrolinsenanordnungen können auch durch die Anwendung einer Form oder eines Stempels, wie zum Beispiel in EP 932 256 offenbart, hergestellt werden. Ein Verfahren zur Herstellung der planaren Mikrolinsenanordnung ist wie nachstehend: Ein Trennmittel wird auf einer Formoberfläche eines Stempels, auf dem konvexe Teile dicht angeordnet sind, beschichtet und ein photohärtbares synthetisches Harzmaterial mit einem hohen Brechungsindex wird auf die Formoberfläche des Stempels eingestellt. Nun wird die Bodenglasplatte auf das synthetische Harzmaterial geschoben, unter Verstreichen des synthetischen Harzmaterials, und das synthetische Harzmaterial wird durch Bestrahlen mit Ultraviolettstrahlung oder durch Erhitzen gehärtet und wird geformt, um die konvexen Mikrolinsen zu bilden. Anschließend wird der Stempel abgezogen. Dann wird ein photohärtbares synthetisches Harzmaterial mit einem niedrigen Brechungsindex zusätzlich auf den konvexen Mikrolinsen als eine Haftschrift beschichtet, und ein Glassubstrat, das in einer Deckglasplatte hergestellt wird, auf das synthetische Harzmaterial geschoben, unter dabei Verstreichen desselben. Das synthetische Harzmaterial wird dann gehärtet und schließlich wird die planare Mikrolinsenanordnung gebildet.

[0202] Wie in US 5 969 867 offenbart, wird ein ähnliches Verfahren unter Verwendung einer Form für die Herstellung einer Prismenplatte angewendet, die als ein Teil von Rücklichteinheiten für Farbflüssigkristallanzeigepplatten zur Verstärkung der Helligkeit verwendet wird. Eine Prismenplatte wird unter Bildung einer Prismenreihe auf einer Seite auf der Licht emittierenden Oberfläche des Rücklichts befestigt. Zum Herstellen einer Prismenplatte wird eine mit aktiver Energiestrahlung härtbare Zusammensetzung gegossen und in einer Linsenform verstrichen, die aus Metall, Glas oder Harz hergestellt ist, und die Linsenform der Prismenreihe, usw. bildet, wonach eine transparente Substratplatte darauf gelegt wird und aktive Energiestrahlen von einer aktiven Energie Strahlung emittierenden Quelle durch die Platte zum Härten gestrahlt werden. Die hergestellte Linsenplatte wird dann von der Linsenform getrennt, um die Linsenplatte zu erhalten.

[0203] Die zum Bilden des Linsenabschnitts verwendete mit aktiver Energiestrahlung härtbare Zusammensetzung muss eine Vielzahl von Eigenschaften, einschließlich Anhaftung an dem transparenten Substrat, und geeignete optische Eigenschaften aufweisen.

[0204] Linsen, mindestens bei einigen Photoresists des Stands der Technik, sind für einige Anwendungen nicht erwünscht, da die optische Durchlässigkeit in dem blauen Ende des optischen Spektrums schlecht ist.

[0205] Weil die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen niedrige Vergilbungseigenschaften, sowohl thermisch als auch photochemisch, aufweisen, sind sie für die Herstellung von Mikrolinsenanordnungen, wie vorstehend beschrieben, geeignet.

[0206] Die neuen Strahlungs-empfindlichen Zusammensetzungen sind auch für photo-lithographische Schritte, die in dem Herstellungsverfahren von Plasmaanzeigetafeln (PDP), insbesondere für das Bilderzeugungsverfahren von Sperrband, Phosphorschicht und Elektroden, verwendet werden, geeignet.

[0207] Die PDP ist eine planare Anzeige für das Anzeigen von Bildern und Information aufgrund der Emission von Licht durch Gasentladung. Durch den Aufbau der Platte und das Arbeitsverfahren ist es in zwei Typen bekannt, d. h. DC (Gleichstrom)-Typ und AC (Wechselstrom)-Typ.

[0208] Beispielsweise wird das Prinzip Farb-PDP vom DC-Typ kurz erläutert. In dem Farb-PDP vom DC-Typ wird der Raum, der sich zwischen den zwei transparenten Substraten (im Allgemeinen Glasplatten) befindet, in viele kleine Zellen durch Gittergrenzbänder, die zwischen die transparenten Substrate gelegt sind, geteilt. In den einzelnen Zellen wird ein Entladungsgas, wie Helium oder Xenon, verschlossen. Auf der Rückwand von jeder Zelle gibt es eine Phosphorschicht, die beim Anregen durch Ultraviolettlicht durch die Entladung des Entladungsgases erzeugt wird, sichtbares Licht der drei Primärfarben emittiert. Auf den inneren Flächen der zwei Substrate werden Elektroden entgegengesetzt zu den anderen über die relevanten Zellen abgeschieden. Im Allgemeinen werden die Kathoden aus einem Film von transparentem elektrisch leitfähigem Material, wie NE-SA-Glas, gebildet. Wenn eine hohe Spannung zwischen den Elektroden, die auf der Vorderwand und der Rückwand gebildet werden, angewendet wird, induziert das Entladungsgas, das in den Zellen verschlossen ist, Plasmaentladung und regt aufgrund von dem Ultraviolettlicht, das folglich bestrahlt wird, die Fluoreszenzelemente von Rot-, Blau- und Grünfarben zum Emittieren von Licht an und bewirkt die Anzeige eines Bildes. In dem Vielfarbanzeigesystem bilden drei Fluoreszenzelemente verschiedene von den drei Primärfarben von Rot, Blau und Grün, die vorstehend erwähnt wurden, gemeinsam ein Bildelement.

[0209] Die Zellen in dem PDP vom DC-Typ werden durch die Bauteilsperrrippen eines Gitters geteilt, während jene in dem PDP vom AC-Typ durch die Sperrrippen geteilt werden, welche parallel zueinander an den Seiten der Substrate angeordnet sind. In jedem Fall werden die Zellen durch Sperrrippen geteilt. Diese Sperrrippen sind beabsichtigt, um die luminöse Entladung innerhalb einer fixierten Fläche einzuschließen, zum Ausschließen von falscher Entladung oder Querfunktion zwischen benachbarten Entladungszellen zu verhindern und ideale Anzeige zu sichern.

[0210] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen finden auch Anwendung für die Herstellung von Ein- oder Mehrschichtmaterialien für die Bildaufzeichnung oder Bildreproduktion (Kopien, Reprographie), die mono- oder polychromatisch sein können. Weiterhin sind die Materialien für Farbechtheitssysteme geeignet. In dieser Technologie können Mikrokapseln enthaltende Formulierungen angewendet werden und für die Bilderzeugung kann Strahlungshärten von einer thermischen Behandlung gefolgt werden. Solche Systeme und Technologien und deren Anwendungen werden zum Beispiel in US 5 376 459 offenbart.

[0211] Die Verbindungen der Formel I sind auch als Photostarter bei der holographischen Datenspeicherungsanwendung geeignet. Die Photostarter erzeugen Radikale und starten die Polymerisation von Monomer nach Bestrahlung mit blauer Laserbestrahlung, die für holographische Datenspeicherung geeignet ist. Der Wellenlängenbereich des blauen Lasers ist 390–420 nm, vorzugsweise 400–410 nm und insbesondere 405 nm. Holographische Speichersysteme (holographische Aufzeichnungsmedien) werden zum Beispiel verwendet, um eine große Datenmenge in schneller Zugangszeit aufzuzeichnen und wieder zu finden. Die Photostarter der Erfindung sind zum Beispiel insbesondere für Systeme, wie zum Beispiel in WO 03/021358 beschrieben, geeignet.

[0212] Das holographische Datenspeichersystem wird vorzugsweise von einem Matrixnetzwerk von Niedrig-Brechungsindex-Matrixvorstufen und Hoch-Brechungsindex-photopolymerisierbaren Monomeren umfasst. Die Matrixvorstufe und photoaktives Monomer sind derart ausgewählt, dass (a) die Reaktion, durch die die Matrixvorstufe während der Härtung polymerisiert wird, von der Reaktion, durch die das photoaktive Monomer während des Schreibens eines Musters, zum Beispiel Daten, polymerisiert wird, unabhängig ist, und (b) das Matrixpolymer und das Polymer, das sich aus der Polymerisation eines photoaktiven Monomers (das Photopolymer) ergibt, miteinander kompatibel sind. Die Matrix wird als gebildet betrachtet, wenn das Photoaufzeichnungsmaterial, d. h. das Matrixmaterial, plus das photoaktive Monomer, Photostarter und/oder Additive, einen Elastizitätsmodul von mindestens etwa 10^5 Pa, im Allgemeinen etwa 10^5 Pa bis etwa 10^9 Pa, zeigt.

[0213] Die Medienmatrix wird durch In-Situ-Polymerisation gebildet, die ein vernetztes Netzwerk, in Gegenwart von den photopolymerisierbaren Monomeren, ergibt, die „gelöst“ und nichtumgesetzt verbleiben. Die nichtumgesetzte, photopolymerisierbare Monomere enthaltende Matrix kann auch durch andere Mittel, zum Beispiel durch Anwenden eines festen Harz-Matrixmaterials, in dem das photoreaktive, flüssige Monomer homogen verteilt ist, gebildet werden. Dann erzeugt die monochromatische Belichtung das holographische Muster, das gemäß der Lichtintensitätsverteilung, die photoreaktiven Monomere in der festen, vorgebildeten Matrix polymerisiert. Die nichtumgesetzten Monomere (wo die Lichtintensität bei einem Minimum war) diffundieren durch die Matrix, unter Erzeugen einer Modulation des Brechungsindex, der durch den Unterschied zwischen

den Brechungsindizes des Monomers und der Matrix und durch die relative Volumenfraktion des Monomers bestimmt wird. Die Dicke der Aufzeichnungsschicht liegt in dem Bereich von einigen Mikrometern bis zur Dicke von einem Millimeter. Aufgrund von solchen dicken holographischen Datenspeicherschichten ist es erforderlich, dass der Photostarter hohe Photoreaktivität mit niedriger Absorption kombiniert, um die Schicht bei der Laserwellenlänge transparent zu machen, um zu sichern, dass das Ausmaß der Photopolymerisation so gering wie möglich ist, in Abhängigkeit von der Belichtungstiefe in der Aufzeichnungsschicht.

[0214] Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Photostarter hohe Reaktivität mit niedriger Absorption bei 405 nm kombinieren und für diese Anwendung geeignet sind. Farbstoffe und Sensibilisatoren können auch zu den Formulierungen gegeben werden. Geeignete Farbstoffe und Sensibilisatoren für blaue Laserstrahlung sind zum Beispiel Cumarine, Xanthone, Thioxanthone, siehe vorstehende Liste.

[0215] Von besonderer Relevanz sind Thioxanthone, Cumarine und Benzophenone, wie unter Punkten 1., 2. und 3. in der vorstehend angegebenen Liste erwähnt.

[0216] Es wurde gefunden, dass die Photostarter Photopolymerisation von Monomeren in dicken Schichten, wie für holographische Datenspeicherung erforderlich, mit hoher Empfindlichkeit und Ausbeute der Aufzeichnungsschichten erlauben, welche für blaue Laserstrahlung empfindlich sind. Die Photostarter, wenn bei einer Konzentration von 2–8 Gewichtsprozent in der lichtempfindlichen Schicht von 20 µm Dicke aufgetragen, ergeben eine Absorption der Schicht, die den Photostarter umfasst, von weniger als 0,4, vorzugsweise weniger als 0,2, bei der Laserwellenlänge.

[0217] Die Photostarter sind insbesondere für die Herstellung von optischen Gegenständen (zum Beispiel optischen Wellenleitern) oder holographischen Aufzeichnungsmedien geeignet, die zum Beispiel ein Polymer oder einen organischen Photostarter, wie vorstehend beschrieben, umfassen, mit einer maximalen Absorption bei einer UV-Wellenlänge in dem Bereich von 340–450 nm, worin die Brechungsindex Kontrast-eingestellte Empfindlichkeit größer als $3 \times 10^{-6} \Delta n / (mJ/cm^2)$ ist. Zum Beispiel wird das Polymer durch Polymerisieren eines Materials, umfassend Komponente 1 und Komponente 2, worin Komponente 1 ein NCO-beendetes Prepolymer umfasst und Komponente 2 ein Polyol umfasst, gebildet. Komponente 1 ist zum Beispiel Diphenylmethandiisocyanat, Toluoldiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, ein Derivat von Hexamethylen-diisocyanat, ein Methylenbiscyclohexylisocyanat, ein Derivat von Methylenbiscyclohexylisocyanat. Komponente 2 ist zum Beispiel ein Polyol von Propylenoxid. Vorzugsweise ist das photoaktive Monomer ein Acrylatmonomer. In solchen Medien ist die durch Schreiben induzierte Schrumpfung gewöhnlich weniger als 0,25%.

[0218] Photohärten ist weiterhin von großer Wichtigkeit für Drucke, da die Druckzeit der Druckfarbe ein kritischer Faktor für die Herstellungsgeschwindigkeit von graphischen Produkten ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden sein sollte. UV-härtbare Druckfarben sind besonders wichtig zum Siebdruck- und für Offset-Druckfarben.

[0219] Wie bereits vorstehend erwähnt, sind die neuen Gemische für das Herstellen von Druckplatten auch sehr geeignet. Diese Anwendung verwendet zum Beispiel Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien- und/oder Styrol/Isopren-Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten, die Carboxylgruppen enthalten, Polyvinylalkohole oder Urethanacrylate mit photopolymerisierbaren Monomeren, zum Beispiel Acrylamide und/oder Methacrylamide, oder Acrylate und/oder Methacrylate, und einen Photostarter. Filme und Platten für diese Systeme (feucht oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) des bedruckten Originals belichtet, und die ungehärteten Teile werden anschließend unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels oder wässriger Lösungen ausgewaschen.

[0220] Ein weiteres Gebiet, wo Photohärten angewendet wird, ist das Beschichten von Metallen, in dem Fall von zum Beispiel der Beschichtung von Metallplatten und Röhren, Dosen- oder Flaschenverschlüssen, und dem Photohärten von Polymerbeschichtungen, zum Beispiel von Boden- und Wandbedeckungen, die auf PVC basieren.

[0221] Beispiele für das Photohärten von Papierbeschichtungen sind die farblosen Lacke von Etiketten, Schallplattenhüllen und Buchrücken.

[0222] Auch von Interesse ist die Verwendung der neuen Photostarter für härtende Formgegenstände, die aus Compositzusammensetzungen hergestellt sind. Die Composit-Verbindung besteht aus einem selbst tragenden Matrixmaterial, zum Beispiel einem Glasfasertextil, oder alternativ zum Beispiel Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366–370], das mit der photohärtenden Formulierung im-

prägniert ist. Formteile, umfassend Composit-Verbindungen, werden unter Verwendung der neuen Zusammensetzungen hergestellt, erreichen ein hohes Niveau von mechanischer Stabilität und Beständigkeit. Die neuen Verbindungen können auch als photohärtende Mittel in formenden, imprägnierenden und Beschichtungszusammensetzungen, wie vorstehend beschrieben, zum Beispiel in EP 7 086, angewendet werden. Beispiele für solche Zusammensetzungen sind Gelbeschichtungsharze, die bezüglich Härtingsaktivität und Vergrilbungsbeständigkeit Gegenstand von strengen Anforderungen sind, und faserverstärkte Formlinge, zum Beispiel Licht diffundierende Paneele, die planar sind oder Längs- oder Quer-Wellenform aufweisen. Techniken zum Herstellen solcher Formlinge, wie Handauflage, Sprühaufgabe, Zentrifugalgießen oder Filamentaufwickeln, werden zum Beispiel in P. H. Selden in „Glasfaserverstärkte Kunststoffe“, Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Beispiele der Gegenstände, die durch diese Techniken hergestellt werden können, sind Boote, Faserplatten oder Spanplatten mit einer doppelseitigen Beschichtung von glasfaserverstärktem Kunststoff, Rohre, Behälter, usw. Weitere Beispiele für formende, imprägnierende und Beschichtungszusammensetzungen sind UP-Harzgelbeschichtungen für Formlinge, die Glasfasern enthalten (GRP), wie Wellenplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoffharzen oder Melaminharzen basieren. Vor der Herstellung des Laminats wird die Gelbeschichtung auf einem Träger (zum Beispiel einem Film) hergestellt. Die neuen photohärtbaren Beschichtungen können auch für Gießharze oder für Einbettungsgegenstände, zum Beispiel elektronische Komponenten, usw., verwendet werden.

[0223] Die Zusammensetzungen und Verbindungen der Erfindung können für die Herstellung von Hologrammen, Wellenleitern, optischen Schaltern, worin der Vorteil für die Entwicklung eines Unterschieds im Brechungsindex zwischen bestrahlten und nichtbestrahlten Flächen besteht, angewendet werden.

[0224] Die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Bebilderungstechniken und für die optische Herstellung von Informationsträgern ist auch wichtig. In solchen Anwendungen wird, wie bereits vorstehend beschrieben, die aufgetragene Schicht (feucht oder trocken) auf dem Träger bildmäßig bestrahlt, zum Beispiel durch eine Photomaske, mit UV- oder sichtbarem Licht, und die nichtbelichteten Flächen der Schicht werden durch Behandlung mit einem Entwickler entfernt. Die Anwendung der photohärtbaren Schicht auf Metall kann auch durch Elektroabscheidung ausgeführt werden. Die exponierten Flächen sind durch Vernetzen polymer und sind deshalb unlöslich und bleiben auf dem Träger. Geeignete Färbung erzeugt sichtbare Bilder. Während der Träger eine metallisierte Schicht ist, kann das Metall nach Belichtung und Entwicklung bei den unbelichteten Flächen weggeätzt oder durch Elektroplattieren verstärkt werden. Auf diese Weise ist es möglich, elektronische Schaltkreise und Photoresists herzustellen. Wenn in bilderzeugenden Materialien verwendet, liefern die neuen Photostarter ausgezeichnete Leistung beim Erzeugen von so genannten Ausdruckbildern, wobei eine Farbänderung aufgrund von Strahlung induziert wird. Um solche Ausdruckbilder zu erzeugen, werden verschiedene Farbstoffe und/oder deren Leukoform verwendet, und Beispiele für solche Ausdruckbildsysteme können zum Beispiel in WO 96/41240, EP 706 091, EP 511 403, US 3 579 339 und US 4 622 286 gefunden werden.

[0225] Der neue Photostarter ist auch für eine photobemusterbare Zusammensetzung zum Erzeugen einer dielektrischen Schicht von einem Mehrschichtschaltkreis, erzeugt durch ein Nacheinander-Aufbauverfahren, geeignet.

[0226] Die wie vorstehend beschriebene Erfindung liefert Zusammensetzungen zum Erzeugen von pigmentierten und nichtpigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, Dentalzusammensetzungen, Gelbeschichtungen, Photoresists für Elektronik, wie Elektroplattierungsresists, Ätzresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, Lötresists, wie Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Anzeigenanwendungen oder zur Erzeugung von Strukturen in den Herstellungsverfahren von Plasmaanzeigepplatten (zum Beispiel Sperrrippen, Phosphorschicht, Elektrode), Elektrolumineszenzanzeigen und LCD (zum Beispiel Zwischenschicht isolierende Schicht, Abstandshalter, Mikrolinsenanordnung), Abstandshalter für LCD, für holographische Datenspeicherung (HDS), als Zusammensetzung zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Komponenten, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Teilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plattierungsmasken, Ätzmasken, Farbechtheitssystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mit Hilfe von Stereolithographie, und als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, entfärbende Materialien, entfärbende Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien, unter Verwendung von Mikrokapseln, als ein Photoresistmaterial, das zum Bilden von dielektrischen Schichten in einer aufeinander folgenden Bildaufbauschicht von einer Leiterplatte verwendet wird.

[0227] Die für die photographischen Informationsaufzeichnungen verwendeten Substrate schließen zum Bei-

spiel Filme aus Polyester, Celluloseacetat oder Polymer-beschichtete Papiere ein; Substrate für Offsetdruckformen sind speziell behandeltes Aluminium, Substrate zum Erzeugen von Leiterplatten sind Kupferkaschierte Lamine, und Substrate zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen sind zum Beispiel Silikonwafer. Die Schichtdicke der lichtempfindlichen Schicht für photographische Materialien und Offsetdruckformen ist im Allgemeinen etwa 0,5 µm bis 10 µm, während sie für Leiterplatten von 0,1 µm bis etwa 100 µm ist. Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel, im Allgemeinen durch Trocknen, entfernt, um eine Beschichtung des Photoresists auf dem Substrat zu hinterlassen.

[0228] Das Beschichten der Substrate kann durch Auftragen einer flüssigen Zusammensetzung, einer Lösung oder einer Suspension auf das Substrat ausgeführt werden. Die Auswahl von Lösungsmitteln und die Konzentration hängen prinzipiell von der Art der Zusammensetzung und der Beschichtungstechnik ab. Das Lösungsmittel sollte inert sein, d. h. es sollte keiner chemischen Reaktion mit den Komponenten unterliegen und sollte in der Lage sein, wiederum nach Beschichten im Verlauf des Trocknens entfernt zu werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester, 3-Ethoxypropionsäureethylester, 2-Methoxypropylacetat, Methyl-3-methoxypropionat, 2-Heptanon, 2-Pentanon und Milchsäureethylester.

[0229] Die Lösung wird gleichförmig auf ein Substrat mit Hilfe von bekannten Beschichtungstechniken, zum Beispiel durch Schleuderbeschichten, Tauchbeschichten, Messerbeschichten, Vorhangbeschichten, Pinseln, Sprühen, insbesondere durch elektrostatisches Sprühen und Umkehrwalzenbeschichten, und auch mit Hilfe von elektrophoretischer Abscheidung aufgetragen. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger aufzutragen und dann das Endsubstrat, zum Beispiel eine Kupfer-kaschierte Leiterplatte oder ein Glassubstrat, zum Übertragen der Schicht über Laminierung zu beschichten.

[0230] Die aufgetragene Menge (Schichtdicke) und die Beschaffenheit des Substrats (Schichtträger) hängen von dem gewünschten Anwendungsgebiet ab. Der Bereich von Beschichtungsdicke umfasst im Allgemeinen Werte von etwa 0,1 µm bis mehr als 100 µm, zum Beispiel 0,1 µm bis 1 cm, vorzugsweise 0,5 µm bis 1000 µm.

[0231] Nach der Beschichtung der Substrate wird das Lösungsmittel im Allgemeinen durch Trocknen entfernt, um einen im Wesentlichen trockenen Resistfilm von dem Photoresist auf dem Substrat zu hinterlassen.

[0232] Die Lichtempfindlichkeit der neuen Zusammensetzungen kann sich im Allgemeinen von etwa 150 nm bis 600 nm, zum Beispiel 190–600 nm (UV-Vis-Bereich), erstrecken. Geeignete Strahlung liegt zum Beispiel im Sonnenlicht oder Licht von künstlichen Lichtquellen vor. Folglich werden eine große Anzahl von sehr verschiedenen Arten von Lichtquellen angewendet. Sowohl Punktquellen als auch Anordnungen („Lampenteppiche“) sind geeignet. Beispiele sind Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Nieder-, Mittel-, Hoch- und Superhochdruck-Quecksilberlampen, möglicherweise mit Metallhalogeniddotierungen (Metallhalogenlampen), Mikrowellen-stimulierte Metaldampflampen, Exzimerlampen, superactinische Fluoreszenzröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, elektronische Blitzlichter, photographische Flutlampen, Licht emittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen der Lampe und dem gemäß der Erfindung zu belichtenden Substrat kann von der beabsichtigten Anwendung und der Art und Ausstoß der Lampe variieren und kann zum Beispiel 2 cm bis 150 cm sein. Laserlichtquellen, zum Beispiel Exzimerlaser, wie F₂-Exzimerlaser, bei 157 nm Belichtung, KrF-Exzimerlaser zum Belichten bei 248 nm und ArF-Exzimerlaser zum Belichten bei 193 nm sind auch geeignet. Laser im sichtbaren Bereich können ebenfalls angewendet werden.

[0233] Der Begriff „bildmäßige“ Belichtung schließt sowohl Belichtung durch eine Photomaske, umfassend ein vorbestimmtes Muster, zum Beispiel einen Schlitz, eine Chrommaske, eine Schablonenmaske oder ein Retikel, sowie Belichtung mit Hilfe eines Lasers oder Lichtstrahls ein, der zum Beispiel unter Computerkontrolle über die Oberfläche des beschichteten Substrats bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt. Geeignete UV-Laserbelichtungssysteme für den Zweck werden zum Beispiel von Etec and Orbotech (DP-100™ DIRECT IMAGING SYSTEM) bereitgestellt. Andere Beispiele für Laserlichtquellen sind zum Beispiel Exzimerlaser, wie F₂-Exzimerlaser bei 157 nm Belichtung, KrF-Exzimerlaser zum Belichten bei 248 nm und ArF-Exzimerlaser zum Belichten bei 193 nm. Weiterhin geeignet sind UV-Laser im festen Zustand (zum Beispiel Gemini von ManiaBarco, DI-2050 von PENTAX) und Violett-laserdioden mit 405 nm Leistung (DI-2080, DI-PDP von PENTAX). Laser im sichtbaren Bereich können auch angewendet werden. Und die Computer-gesteuerte Bestrahlung kann auch durch Elektronenstrahlen erreicht werden. Es ist ebenfalls möglich, Masken anzuwenden, die aus Flüssigkristallen hergestellt wurden, welche Pixel für Pixel zur Erzeugung digitaler Bilder gerichtet sein können,

wie zum Beispiel von A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, Seiten 275–281, und von K.-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, Seiten 34–37, beschrieben.

[0234] Nach der bildmäßigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, eine thermische Behandlung für eine kurze Zeit auszuführen. Nach der Entwicklung kann ein thermisches Nachsintern zum Härten der Zusammensetzung und zur Entfernung aller Lösungsmittelsuren ausgeführt werden. Die angewendeten Temperaturen sind im Allgemeinen 50–250°C, vorzugsweise 80–220°C; wobei die Dauer der thermischen Behandlung im Allgemeinen zwischen 0,25 und 60 Minuten liegt.

[0235] Die photohärtbare Zusammensetzung kann zusätzlich in einem Verfahren zum Herstellen von Druckplatten oder Photoresists, wie zum Beispiel in DE 40 13 358 beschrieben, verwendet werden. In einem solchen Verfahren wird die Zusammensetzung für eine kurze Zeit sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von mindestens 400 nm, ohne eine Maske, vor, gleichzeitig mit oder nach bildmäßiger Bestrahlung, ausgesetzt.

[0236] Nach der Belichtung und, falls implementiert, thermischer Behandlung werden die unbelichteten Flächen der lichtempfindlichen Beschichtung mit einem Entwickler in einer an sich bekannten Weise entfernt.

[0237] Wie bereits erwähnt, können die neuen Zusammensetzungen durch wässrige Alkali oder organische Lösungsmittel entwickelt werden. Besonders geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Geringe Mengen an Benetzungsmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln können ebenfalls, falls erwünscht, zu diesen Lösungen gegeben werden. Beispiele für typische organische Lösungsmittel, die zu den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen gegeben werden können, sind Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton und Gemische von solchen Lösungsmitteln. In Abhängigkeit von dem Substrat können auch Lösungsmittel, zum Beispiel organische Lösungsmittel, als Entwickler verwendet werden, oder, wie vorstehend erwähnt, Gemische von wässrigem Alkali mit solchen Lösungsmitteln. Besonders verwendbare Lösungsmittel für die Lösungsmittelentwicklung schließen Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-methoxypropionat, Essigsäure-n-butylester, Benzylalkohol, Aceton, Methylethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Heptanon, 2-Pentanon, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Milchsäureethylester, Milchsäuremethylester, ϵ -Caprolactam und N-Methylpyrrolidinon. Gegebenenfalls kann Wasser zu diesen Lösungsmitteln mit einem Anteil, bei dem noch eine klare Lösung erhalten wird und bei dem ausreichend Löslichkeit der unbelichteten Flächen der lichtempfindlichen Zusammensetzung gehalten wird, zugegeben werden.

[0238] Die Erfindung stellt deshalb ein Verfahren für die Photopolymerisation von Verbindungen bereit, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, d. h. monomere, oligomere oder polymere Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, das Zusetzen zu diesen Verbindungen von mindestens einem Photostarter der Formel I, wie vorstehend beschrieben, und Bestrahlen der erhaltenen Zusammensetzung mit elektromagnetischer Bestrahlung, insbesondere Licht der Wellenlänge 150 bis 600 nm, insbesondere 190–600 nm, mit Elektronenstrahl oder mit Röntgenstrahlen umfasst.

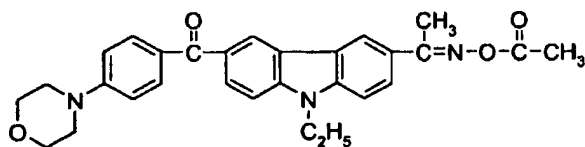
[0239] Die Erfindung stellt weiterhin ein beschichtetes Substrat bereit, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer, wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, und beschreibt ein Verfahren für die photographische Herstellung von Reliefbildern, worin ein beschichtetes Substrat bildmäßiger Belichtung ausgesetzt wird und dann werden die nichtbelichteten Teile mit einem Entwickler entfernt. Die bildmäßige Belichtung kann durch Bestrahlung durch eine Maske oder mit Hilfe von einem Laser- oder Elektronenstrahl, wie bereits vorstehend beschrieben, bewirkt werden. Von besonderem Vorteil in diesem Zusammenhang ist die Laserstrahlbelichtung, die bereits vorstehend erwähnt wurde.

[0240] Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben gute thermische Stabilität und niedrige Flüchtigkeit und sind auch für die Photopolymerisationen in Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geeignet. Weiterhin veranlassen sie nur geringes Vergilben in den Zusammensetzungen nach Photopolymerisation.

[0241] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung genauer. Teil- und Prozentangaben sind, wie in dem Rest der Beschreibung und in den Ansprüchen, auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen. Wenn die Alkylreste mehr als drei Kohlenstoffatome aufweisen, werden sie ohne Erwähnung spezieller Isomere angeführt, wobei die n-Isomere in jedem Fall gemeint sind.

Beispiel 1:

Synthese von 1-[9-Ethyl-6-(4-morpholin-4-yl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanonoxim-O-acetat



1.a 1-[9-Ethyl-6-(4-fluor-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanon

[0242] Zu N-Ethylcarbazol (5,00 g, 25,60 mMol) in CH_2Cl_2 (40 ml) wird 4-Fluorbenzoylchlorid (4,06 g, 25,60 mMol) und AlCl_3 (3,41 g, 25,6 mMol) bei 0°C gegeben. Nach Rühren für 4 h bei Raumtemperatur werden Acetylchlorid (2,01 g, 25,60 mMol) und AlCl_3 (3,41 g, 25,6 mMol) bei 0°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Dann wird das Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Schicht wird mit H_2O , gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Kondensation unter vermindertem Druck und Waschen mit tert-Butylmethylether (TBME) liefert einen grauen Feststoff als Rohprodukt (7,20 g). Die Verbindung wird in der nächsten Reaktion ohne weitere Reinigung verwendet. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,50 (t, 3H), 2,73 (s, 3H), 4,45 (q, 2H), 7,21 (d, 2H), 7,49 (dd, 2H), 7,89 (dd, 2H), 8,05 (dd, 1H), 8,19 (dd, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,78 (d, 1H).

1.b 1-[9-Ethyl-6-(4-morpholin-4-yl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanon

[0243] Zu 1-[9-Ethyl-6-(4-fluor-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanon (1,30 g, 25,6 mMol) in N,N-Dimethylacetamid (DMA) (10 ml) wird Morpholin (1,07 g, 12,3 mMol) bei 100°C gegeben. Diese Reaktion wird bei 140°C für 15 h gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das Reaktionsgemisch in H_2O gegossen und dann ein beiger Feststoff durch Filtration erhalten. Der Feststoff wird in CH_2Cl_2 gelöst, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Kondensation unter vermindertem Druck liefert einen beigen Feststoff als Rohprodukt (1,13 g). Das reine Produkt wurde durch Kieselgel-Säulenchromatographie mit Essigsäureethylester/Hexan (1:3–1:1) als Elutionsmittel erhalten (1,03 g, 67%). Die Struktur wurde durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,50 (t, 3H), 2,72 (s, 3H), 3,36 (t, 4H), 3,89 (t, 4H), 4,44 (q, 2H), 6,96 (d, 2H), 7,48 (dd, 2H), 7,86 (dd, 2H), 8,05 (dd, 1H), 8,16 (dd, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,73 (d, 1H).

1.c 1-[9-Ethyl-6-(4-morpholin-4-yl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanonoxim

[0244] Zu dem Gemisch von Hydroxylammoniumchlorid (0,20 g, 2,90 mMol) und Natriumacetat (0,24 g, 2,90 mMol), gelöst in H_2O (5 ml) wird 1-[9-Ethyl-6-(4-morpholin-4-yl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanon (1,03 g, 2,41 mMol) in DMA (10 ml) für 15 Minuten gegeben. Dann wird das Gemisch bei 100°C für 4 h gerührt. Nachdem die Reaktion vollständig ist, wird H_2O zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Dann wird der erhaltene bräunliche gelbe Feststoff abfiltriert, mit H_2O gewaschen und in CH_2Cl_2 gelöst, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Kondensation unter vermindertem Druck liefert einen bräunlich gelben Feststoff als Rohprodukt (1,21 g). Der reine gelbe Feststoff wird durch erneute Ausfällung mit CH_2Cl_2 /Hexan-Mischlösung als Elutionsmittel erhalten (0,81 g, 76%). Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,47 (t, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,35 (t, 4H), 3,89 (t, 4H), 4,42 (q, 2H), 6,96 (d, 2H), 7,45 (dd, 2H), 7,86 (m, 3H), 8,05 (dd, 1H), 8,33 (dd, 1H), 8,58 (d, 1H).

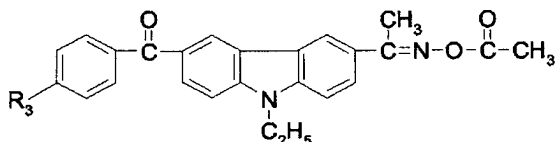
1.d 1-[9-Ethyl-6-(4-morpholin-4-yl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanonoxim-O-acetat

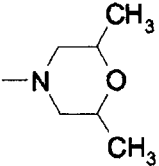
[0245] Zu 1-[9-Ethyl-6-(4-morpholin-4-yl-benzoyl)-9H-carbazol-3-yl]-ethanonoxim (0,80 g, 1,81 mMol) in Tetrahydrofuran (THF) (20 ml) wird Triethylamin (0,22 g, 2,17 mMol) und Acetylchlorid (0,17 g, 2,17 mMol) bei 10°C gegeben. Das Gemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion vollständig ist, wird das Reaktionsgemisch in H_2O gegossen. Dann werden die Produkte mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Schicht wird mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung und Salzlösung gewaschen, gefolgt von Trocknen über wasserfreiem MgSO_4 . Kondensation unter vermindertem Druck und Waschen mit CH_2Cl_2 – TBME (1:50) als Elutionsmittel liefert (0,70 g, 81%) des Titelprodukts. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) δ [ppm]: 1,47 (t, 3H), 2,30 (s, 3H), 2,52 (s, 3H), 3,36 (t, 4H), 3,90 (t, 4H), 4,44 (q, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,48 (dd, 2H), 7,87 (dd, 2H), 7,96 (dd, 1H), 8,05 (dd, 1H), 8,49 (dd, 1H), 8,58 (d, 1H). Schmelzpunkt: $180\text{--}183^\circ\text{C}$.

Beispiele 2–4:

[0246] Die Verbindungen der Beispiele 2–4 werden in einer analogen Weise hergestellt, unter Verwendung der geeigneten Edukte. Die Verbindungen und deren Eigenschaften werden in der nachstehenden Tabelle 1 gesammelt.

Tabelle 1



Bsp.	R ₃	Schmelzpunkt / ¹ H-NMR (CDCl ₃); δ [ppm]
2	–N(C ₂ H ₅) ₂	78–82°C / 1,22 (t, 6 H), 1,50 (t, 3 H), 2,30 (s, 3 H), 2,52 (s, 3 H), 3,46 (q, 4 H), 4,43 (q, 2 H), 6,76 (d, 2 H), 7,48 (dd, 2 H), 7,85 (dd, 2 H), 7,96 (dd, 1 H), 8,13 (dd, 1 H), 8,45 (dd, 1 H), 8,58 (d, 1 H)
3	–S– 	78–80°C / 1,47 (t, 3 H), 2,29 (s, 3 H), 2,51 (s, 3 H), 4,44 (q, 2 H), 7,29–7,54 (m, 9 H), 7,74 (dd, 2 H), 7,99 (dd, 1 H), 8,30 (dd, 1 H), 8,46 (d, 1 H), 8,58 (d, 1 H)
4		195–197°C / 1,32 (d, 6 H), 1,47 (t, 3 H), 2,29 (s, 3 H), 2,56 (s, 3 H), 2,58 (t, 2 H), 3,66 (d, 2 H), 3,80 (m, 2 H), 4,44 (q, 2 H), 6,97 (d, 2 H), 7,48 (dd, 2 H), 7,87 (dd, 2 H), 7,96 (dd, 1 H), 8,05 (dd, 1 H), 8,49 (dd, 1 H), 8,58 (d, 1 H)

Beispiel 5

Herstellung von Poly(benzylmethacrylat-co-methacrylsäure)

[0247] 24 g Benzylmethacrylat, 6 g Methacrylsäure und 0,525 g Azobisisobutyronitril (AIBN) werden in 90 ml Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA) gelöst. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird in ein vorerhitztes Ölbad bei 80°C gestellt. Nach Rühren für 5 Stunden bei 80°C unter Stickstoff wird die erhaltene viskose Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und ohne weitere Reinigung verwendet. Der Feststoffgehalt ist etwa 25%.

Empfindlichkeitstest

[0248] Die photohärtbare Zusammensetzung wird für einen Empfindlichkeitstest durch Vermischen der nachstehenden Komponenten hergestellt:

200,0 Gewichtsteile Copolymer von Benzylmethacrylat und Methacrylsäure (Benzylmethacrylat:Methacrylsäure = 80:20, auf das Gewicht),

25% Propylenglycol-1-monomethylether-2-acetat (PGMEA)-Lösung, hergestellt wie in vorstehendem Beispiel,

50,0 Gewichtsteile Dipentaerythrithexaacrylat ((DPHA), bereitgestellt von UCB Chemicals),

2,0 Gewichtsteile Photostarter,

150,0 Gewichtsteile PGMEA

[0249] Alle Vorgänge wurden unter gelbem Licht ausgeführt. Die Zusammensetzungen werden auf eine Aluminiumplatte unter Anwendung eines elektrischen Applikators mit einem drahtumwundenen Stab aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen bei 100°C für 2 Minuten in einem Umluftofen entfernt. Die Dicke des Trockenfilms ist ungefähr 2 µm. Ein standardisierter Test-Negativfilm mit 21 Schritten von verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Stufenkeil) wird mit einem Luftspalt von ungefähr 100 µm zwischen dem Film und dem

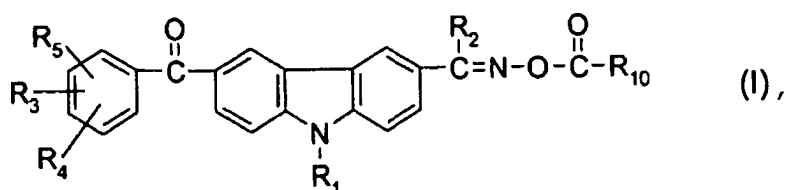
Resist angeordnet. Das Belichten wird unter Verwendung einer 250 W Superhochdruck-Quecksilberlampe (USHIO, USH-250BY) bei einem Abstand von 15 cm ausgeführt. Eine Gesamtblendendosis, gemessen durch ein optisches Strommessgerät (ORC UV-Licht Measure Model UV-M02 mit UV-35 Detektor) auf dem Test-Negativfilm, ist 1000 mJ/cm². Nach Belichtung wird der belichtete Film mit 1%iger wässriger Natriumcarbonatlösung für 100 s bei 30°C unter Verwendung eines Sprüh-Typ-Entwicklers (Walter Lemmen, Modell T21) entwickelt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Startersystems ist durch Anzeigen der höchsten Anzahl an verbliebenem Schritt (d. h. polymerisiert) nach Entwicklung charakterisiert. Je höher die Anzahl an Schritten, umso empfindlicher ist das getestete System. Die getesteten Verbindungen und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Verbindung von Beispiel	Stufenkeilempfindlichkeit Anzahl von Schritten
1	20
3	20

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I



worin

R₁, R₂ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkylphenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl darstellen;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, NR₆R₇ oder SR₈ darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R₃ oder R₄ NR₆R₇ oder SR₈ darstellt;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl darstellen, oder R₆ und R₇, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch O, S oder NR₉ unterbrochen ist, und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiert ist;

R₈ Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthryl oder Phenanthryl darstellt, wobei alle davon gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiert sind; und

R₉ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl darstellt.

2. Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl darstellen;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, NR₆R₇ oder SR₈ darstellen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R₃ oder R₄ NR₆R₇ oder SR₈ darstellt;

R₅ Wasserstoff darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl darstellen,

oder R₆ und R₇, zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch O unterbrochen ist, und der gegebenenfalls zusätzlich mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiert ist;

R₈ Phenyl darstellt; und

R₁₀ Methyl darstellt.

3. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung, und

(b) als Photostarter mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1.

4. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 3, umfassend zusätzlich zu dem Photostarter

(b) mindestens einen weiteren Photostarter (c) und/oder andere Additive (d).

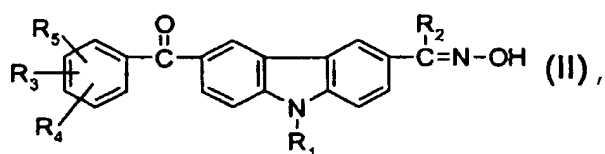
5. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3–4, umfassend 0,05 bis 25 Gewichtsprozent des Photostarters (b), oder der Photostarter (b) und (c), basierend auf der Zusammensetzung.

6. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3–5, umfassend, als weiteres Additiv (d), einen Photosensibilisator, insbesondere eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenon und dessen Derivaten, Thioxanthon und dessen Derivaten, Anthrachinon und dessen Derivaten, oder Cumarin und dessen Derivaten.

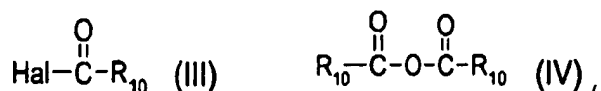
7. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3–6, zusätzlich umfassend ein Bindemittelpolymer (e), insbesondere ein Copolymer von Methacrylat und Methacrylsäure.

8. Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen, enthaltend ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, das Bestrahlen einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3–7 mit elektromagnetischer Strahlung in dem Bereich von 150 bis 600 nm oder mit Elektronenstrahl oder mit Röntgenstrahlen umfasst.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I durch Umsetzen einer Oxim-Verbindung der Formel II



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 wie in Anspruch 1 definiert sind, mit einem Acylhalogenid oder einem Anhydrid der Formel III oder IV,



worin Hal ein Halogenatom bedeutet und R_{10} wie in Anspruch 1 definiert ist, in Gegenwart einer Base.

10. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3–7 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, Dentalzusammensetzungen, Gelbeschichtungen, Photoresists für Elektronik, wie Elektroplattierungsresists, Ätzresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, Lötresists, Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Displayanwendungen oder zum Erzeugen von Strukturen in den Herstellungsverfahren von Plasmaanzeigetafeln, Elektrolumineszenzanzeigen und LCD, Spacern für LCD, für holographische Datenspeicherung (HDS), als Zusammensetzung zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Komponenten, zum Erzeugen von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Teilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plättierungsmasken, Ätzmasken, Farbechtheitssystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckmatrizen, zum Herstellen von dreidimensionalen Gegenständen mit Hilfe von Stereolithographie, und als Bildaufzeichnungsmaterial, für holographische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, entfärbende Materialien, entfärbende Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln, als ein Photoresistmaterial für ein UV- und sichtbares Laser-Direktbebilderungssystem, als ein Photoresistmaterial, verwendet zum Bilden von dielektrischen Schichten in einer sequentiellen Aufbauschicht von einer Leiterplatte.

11. Verfahren nach Anspruch 8 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Anstrichstoffen und Lacken, Pulverbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Klebstoffen, Dentalzusammensetzungen, Gelbeschichtungen, Photoresists für Elektronik, wie Elektroplattierungsresists, Ätzresists, sowohl flüssige als auch trockene Filme, Lötresists, Resists zur Herstellung von Farbfiltern für eine Vielzahl von Displayanwendungen oder zum Erzeugen von Strukturen in den Herstellungsverfahren von Plasmaanzeigetafeln, Elektrolumineszenzanzeigen und LCD, Spacern für LCD, für holographische Datenspeicherung (HDS), als Zusammensetzung zum Einkapseln von elektrischen und elektronischen Komponenten, zum Erzeugen von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, mikromechanischen Teilen, Wellenleitern, optischen Schaltern, Plättierungsmasken, Ätzmasken, Farbechtheitssystemen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckmatrizen, zum Herstellen von dreidimensionalen Gegenständen mit Hilfe von Stereolithographie, und als Bildaufzeichnungsmaterial, für holographische Aufzeichnungen, mikroelektronische Schaltkreise, entfärbende Materialien, entfärbende Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

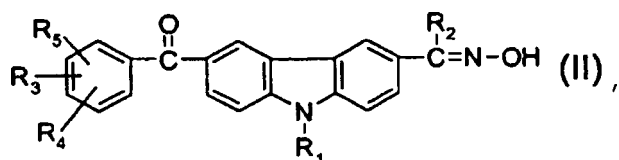
seln, als ein Photoresistmaterial für ein UV- und sichtbares Laser-Direktbebilderungssystem, als ein Photoresistmaterial, verwendet zum Bilden von dielektrischen Schichten in einer sequentiellen Aufbauschicht von einer Leiterplatte.

12. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 3 beschichtet ist.

13. Verfahren für die photographische Herstellung von Reliefbildern, wobei ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 12 bildmäßiger Belichtung unterzogen wird und dann die unbelichteten Teile mit einem Entwickler entfernt werden.

14. Farbfilter, hergestellt durch Bereitstellen von roten, grünen und blauen Bildelementen und einer schwarzen Matrix, alle umfassend ein lichtempfindliches Harz und ein Pigment auf einem transparenten Substrat, und Bereitstellen einer transparenten Elektrode, entweder auf der Oberfläche des Substrats oder auf der Oberfläche der Farbfilterschicht, wobei das lichtempfindliche Harz ein polyfunktionelles Acrylatmonomer, ein organisches Polymerbindemittel und einen Photopolymerisationsstarter der Formel I nach Anspruch 1 umfasst.

15. Verbindung der Formel II



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 wie in Anspruch 1 definiert sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen