



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102112438 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 200980130100. 3

C08F 2/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 27

G03F 7/004 (2006. 01)

C07C 251/48 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08157706. 6 2008. 06. 06 EP

(56) 对比文件

US 5019482 A, 1991. 05. 28, 第 1-50 栏 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 01. 30

CN 1514845 A, 2004. 07. 21, 权利要求 1-14,

说明书第 1-77 页 .

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2009/056397 2009. 05. 27

CN 101014569 A, 2007. 08. 08, 权利要求

1-15, 说明书第 1-57 页 .

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/147031 EN 2009. 12. 10

审查员 云益鸣

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 松本亮 仓久敏

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 李颖

(51) Int. Cl.

C07C 251/66 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

C07D 333/38 (2006. 01)

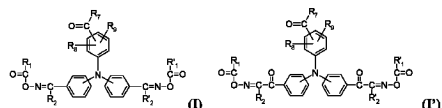
权利要求书5页 说明书55页

(54) 发明名称

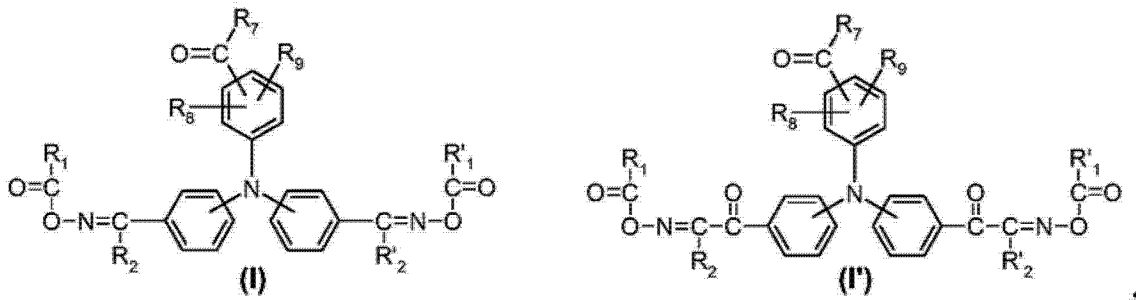
脲酯光敏引发剂

(57) 摘要

式 (I) 或 (I') 化合物, 其中 R₁ 和 R'₁ 例如为氢、C₃-C₈ 环烷基或 C₁-C₁₂ 烷基, R₂ 和 R'₂ 例如为为氢; 未取代的 C₁-C₂₀ 烷基或者取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 且 R₈ 和 R₉ 例如为氢、任选取代的 C₁-C₁₂ 烷基, 或者任选取代的苯基; 在光聚合反应中显示出意料之外的良好性能。



1. 式 I 和 I' 的化合物：



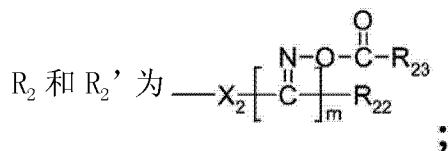
其中

R₁ 和 R'₁ 彼此独立地为氢，未取代或者被一个或多个卤素、苯基和 / 或 CN 取代的 C₁-C₁₂ 烷基；或者

R₁ 和 R'₁ 为未取代或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素取代的苯基；或者

R₁ 和 R'₁ 为 C₁-C₈ 烷氧基或苄氧基；

R₂ 和 R'₂ 彼此独立地为氢；未取代的 C₁-C₂₀ 烷基或者被一个或多个卤素、SR₄ 或 COOR₃ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基；或者



m 为 1；

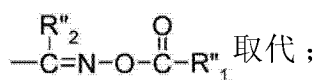
X₂ 为直接键；

R₃ 为氢、C₁-C₂₀ 烷基、苯基 -C₁-C₃ 烷基、C₁-C₈ 烷酰基、C₃-C₆ 烯酰基或任选被 O 或 S 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基；或者

R₃ 为未取代或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、OH 和 / 或 C₁-C₄ 烷氧基取代的苯甲酰基；

R₄ 为氢、C₁-C₂₀ 烷基、苯基 -C₁-C₃ 烷基或 C₁-C₈ 烷酰基；或者

R₄ 为苯基、萘基或 C₁-C₂₀ 杂芳基，其各自未取代或被卤素、C₁-C₁₂ 烷基、NO₂ 或



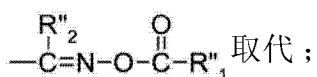
R''₁ 具有对于 R₁ 所给出的含义之一；

R''₂ 具有对于 R₂ 所给出的含义之一；

R₇ 为苯基、萘基或 C₁-C₂₀ 杂芳基，其各自任选被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、卤素、C₁-C₁₂ 卤代烷基、CN、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代；

R₅ 和 R₆ 彼此独立地为氢、C₁-C₂₀ 烷基、苯基或萘基；或者

R₅ 和 R₆ 和它们所连接的 N- 原子一起形成杂芳环体系，该杂芳环体系未取代或被



R₈ 和 R₉ 彼此独立地为氢或 C₁-C₁₂ 烷基；

R₂₂ 为氢或 C₁-C₂₀ 烷基；

R₂₃ 具有对于 R₁ 给出的含义之一。

2. 根据权利要求 1 的式 I 或 I' 化合物，其中

R_1 和 R'_1 为 C_1-C_{12} 烷基、苯基或 C_1-C_8 烷氧基；

R_2 和 R'_2 彼此独立地为未取代的 C_1-C_{20} 烷基或者被 SR_4 或 $COOR_3$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基，或

者 R_2 和 R'_2 为 $-X_2 \left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{23} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$ ；

m 为 1；

X_2 为直接键；

R_3 为 C_1-C_{20} 烷基、苯基、 C_1-C_3 烷基，或者 R_3 为 C_1-C_8 烷酰基；

R_4 为 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_8 烷酰基、苯基、 C_1-C_3 烷基或 C_1-C_{20} 杂芳基；或者 R_4 为未取代或被 NO_2 或被 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的苯基；

R''_1 具有对于 R_1 所给出的含义之一；

R''_2 具有对于 R_2 所给出的含义之一；

R_7 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基，其各自任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、 CN 、 OR_3 、 SR_4 或 NR_5R_6 取代；

R_5 和 R_6 彼此独立地为氢、苯基或 C_1-C_{20} 烷基；或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的 N- 原子一起形成未取代或者被 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的杂芳环体系；

R_8 和 R_9 为氢；

R_{22} 为 C_1-C_{20} 烷基；且

R_{23} 为 C_1-C_{12} 烷基。

3. 根据权利要求 1 的式 I 或 I' 化合物，其中

R_1 和 R'_1 为 C_1-C_{12} 烷基、苯基或 C_1-C_8 烷氧基；

R_2 和 R'_2 彼此独立地为未取代的 C_1-C_{20} 烷基或者被 SR_4 或 $COOR_3$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基，或

者 R_2 和 R'_2 为 $-X_2 \left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{23} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$ ；

m 为 1；

X_2 为直接键；

R_3 为 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_8 烷酰基；

R_4 为 C_1-C_{20} 杂芳基或苯基，其未取代或者被 NO_2 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代；

R''_1 具有对于 R_1 给出的含义之一；

R''_2 具有对于 R_2 给出的含义之一；

R_7 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基，其各自任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、 OR_3 、 SR_4 或 NR_5R_6 取代；

R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子一起形成未取代或者被 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的杂芳环体

系；

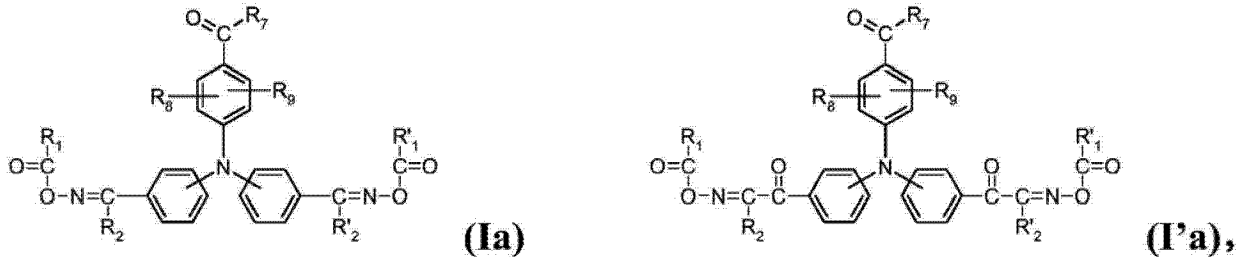
R_8 和 R_9 为氢；

R_{22} 为 C_1-C_{20} 烷基；且

R_{23} 为 C_1-C_{12} 烷基。

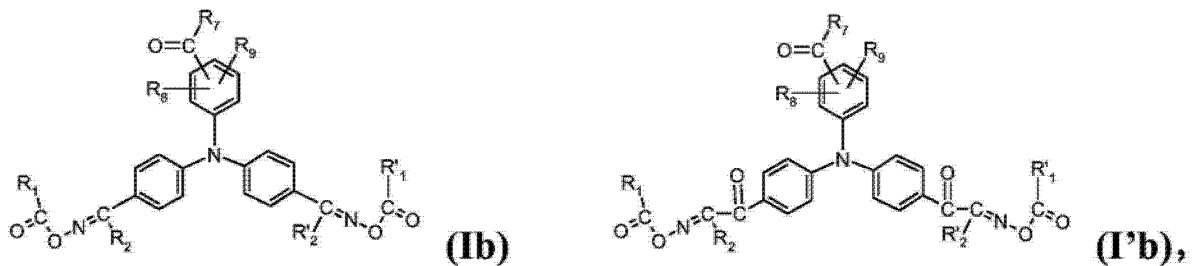
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中所述 C_1-C_{20} 烷基为 C_1-C_8 烷基。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中基团 $CO(R_7)$ 连接在 N- 苯基键的对位, 即式 Ia 或 I' a 化合物：



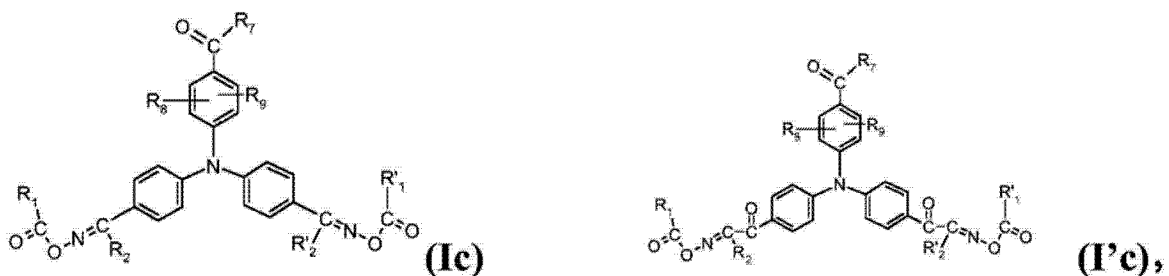
其中 $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_7, R_8$ 和 R_9 如权利要求 1-3 中任一项所定义。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中中心 N 原子的键在苯基环上脞酯基团键的对位, 即式 Ib 或 I' b 化合物：



其中 $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_7, R_8$ 和 R_9 如权利要求 1-3 中任一项所定义。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中基团 $CO(R_7)$ 连接在 N- 苯基键的对位, 并且其中中心 N 原子的键在苯基环上脞酯基团键的对位, 即式 Ic 或 I' c 化合物：



其中 $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_7, R_8$ 和 R_9 如权利要求 1-3 中任一项所定义。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中 R_1 和 R'_1 为苯基或 C_1-C_4 烷基。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中 R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子一起形成未取代或者被 $-\overset{R''_2}{C}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 取代的咪唑基。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的式 I 或 I' 化合物, 其中对 R_7 给出的所述 C_1-C_{20} 杂芳基为噻吩基。

脲酯光敏引发剂

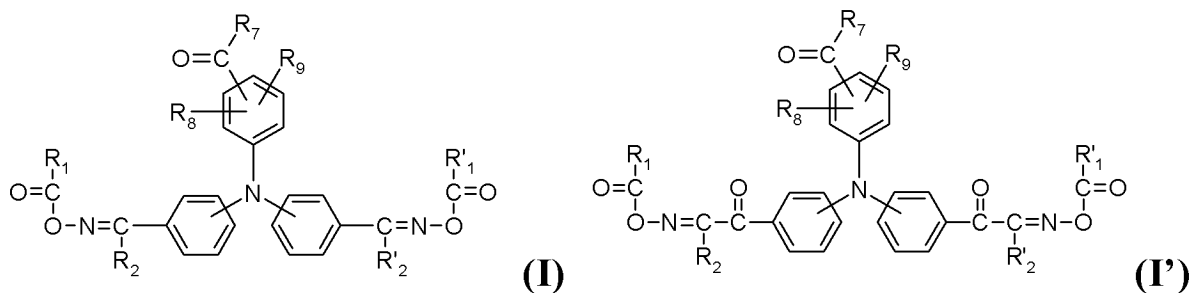
[0001] 本发明涉及新型脲酯化合物,及它们在可光聚合组合物中作为光敏引发剂的用途。

[0002] 由美国专利 3558309 已知某些脲酯衍生物为光敏引发剂。在 US4255513、US 6596445、US 4202697 中描述了更多脲酯衍生物。在 US4590145 中公开了一些二苯甲酮脲酯化合物,同时 US 5019482 公开了对烷氧基苯基脲酯化合物。其它脲酯化合物及其作为光敏引发剂的用途例如由 WO 02/100903、WO 04/050653、WO 06/018405、WO 2007/062963 和 WO2007/071497 已知。

[0003] 在光聚合技术中,仍然存在对高反应性、容易制备和容易操作光敏引发剂的需求。例如,在滤色器抗蚀剂应用中,对于高颜色质量性能需要高着色抗蚀剂。随着颜料含量的增加,有色抗蚀剂的固化变得更困难。因此,需要具有比目前引发体系更高敏感性的光敏引发剂。此外,这样的新光敏引发剂必须满足工业相关性能的高要求,例如高溶解性、热稳定性和存储稳定性。

[0004] 目前已发现,所选择的化合物特别适合作为光敏引发剂。它们为式 (I) 和 (I') 化合物:

[0005]



[0006] 其中

[0007] R_1 和 R'_1 彼此独立地为氢,未取代或者被一个或多个卤素、苯基和 / 或 CN 取代的 C_3-C_8 环烷基或 C_1-C_{12} 烷基;或者

[0008] R_1 和 R'_1 为 C_2-C_5 链烯基;或者

[0009] R_1 和 R'_1 为未取代或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、CN、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基;或者

[0010] R_1 和 R'_1 为 C_1-C_8 烷氧基、苄氧基;或者未取代或被一个或多个 C_1-C_6 烷基和 / 或卤素取代的苯氧基;

[0011] R_2 和 R'_2 彼此独立地为氢;未取代的 C_1-C_{20} 烷基或者被一个或多个卤素、 OR_3 、 SR_4 、 C_1-C_{20} 杂芳基、 C_8-C_{20} 苯氧羰基、 C_1-C_{20} 杂芳氧羰基、 NR_5R_6 、 $COOR_3$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基和 / 或被由 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基,其中未取代或取代的 C_1-C_{20} 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键;或者

[0012] R_2 和 R_2' 为 NR_5R_6 、 $—X_2\left[\begin{array}{c} N-O-C(=O)-R_{23} \\ | \\ C \\ | \\ R_{22} \end{array}\right]_m$ 或 C_3-C_{20} 环烷基；或者

[0013] 为被一个或多个 O 插入且任选被一个或多个卤素、 OR_3 、苯基和 / 或由 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基取代的 C_2-C_{20} 烷基；或者

[0014] R_2 和 R_2' 为未取代或者被一个或多个 C_1-C_6 烷基、苯基、卤素、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基；或者

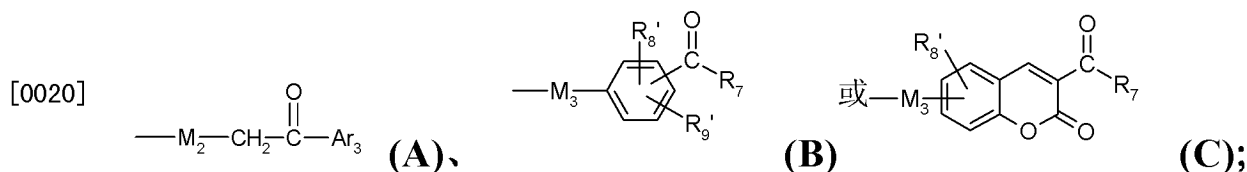
[0015] R_2 和 R_2' 为未取代或者被一个或多个 C_1-C_6 烷基、苯基、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的 C_2-C_{20} 烷酰基或苯甲酰基；或者

[0016] R_2 和 R_2' 为任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个羟基取代的 C_2-C_{12} 烷氧羰基；或者

[0017] R_2 和 R_2' 为未取代或者被 C_1-C_6 烷基、卤素、苯基、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯氧羰基；或者

[0018] R_2 和 R_2' 为 CN 、 $CONR_5R_6$ 、 NO_2 、 $S(O)_m-C_1-C_6$ 烷基；任选被 C_1-C_{12} 烷基或 $SO_2-C_1-C_6$ 烷基取代的 $S(O)_m$ -苯基；或者为任选被 C_1-C_{12} 烷基取代的 SO_2O -苯基；或者为二苯基膦酰基 (phosphinoyl) 或二 (C_1-C_4 烷氧基) 膦酰基；或者

[0019] R_2 和 R_2' 为



[0021] m 为 1 或 2；

[0022] Ar_3 为苯基、萘基或香豆素基，其各自被卤素、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_8 环烷基、苯基和 / 或苯氧羰基取代一次或多次；或者其各自被苯基或被由一个或多个 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基取代；或者其各自被任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个羟基取代的 C_2-C_{12} 烷氧羰基取代；或者其各自被 OR_3 、 SR_4 、 SOR_4 、 SO_2R_4 和 / 或 NR_5R_6 取代；

[0023] M_2 为直接键、亚环己基或 C_1-C_{10} 亚烷基或 C_1-C_{10} 亚烷基 $-X-$ ，该 C_1-C_{10} 亚烷基或 C_1-C_{10} 亚烷基 $-X-$ 任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个卤素、 OR_3 、苯基或由 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基取代；或者 M_2 为亚苯基、亚萘基或亚苯基 $-X-$ ，其各自未取代或者被一个或多个 C_1-C_6 烷基、苯基、卤素、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代；或者 M_2 为 C_1-C_{10} 亚烷基 $-C(O)-X-$ 、 C_1-C_{10} 亚烷基 $-X-C(O)-$ 、亚苯基 $-C(O)-X-$ 或 C_1-C_{10} 亚烷基-亚苯基 $-X-$ ；

[0024] M_3 为直接键、亚环己基、 C_1-C_{10} 亚烷基或 C_1-C_{10} 亚烷基 $-X-$ ，其中 C_1-C_{10} 亚烷基或 C_1-C_{10} 亚烷基 $-X-$ 任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个卤素、 OR_3 、苯基或由 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基取代；或者

[0025] M_3 为亚苯基、亚萘基或亚苯基 $-X-$ ，其各自未取代或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、苯基、卤素、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代；或者

[0026] M_3 为 C_1-C_{10} 亚烷基 $-C(O)-X-$ 、 C_1-C_{10} 亚烷基 $-X-C(O)-$ 、亚苯基 $-C(O)-X-$ 、 C_1-C_{10} 亚烷基-亚苯基 $-X-$ 或亚苯基 $-(CO)-$ 亚苯基；

[0027] X 为 O、S 或 NR_5 ；

[0028] X_1 为 O、S、SO 或 SO_2 ；

[0029] X_2 为直接键、任选被 O、CO 或 NR_5 插入的 C_1-C_{20} 亚烷基, 该未被插入或被插入的 C_1-C_{20} 亚烷基为未取代或被一个或多个卤素、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 NR_5R_6 、 C_1-C_{20} 杂芳基、 C_1-C_{20} 杂芳基 $-(CO)O$ 、 C_1-C_{20} 杂芳基 $-S$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 苯基或由卤素、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 SR_4 、 OR_3 或 NR_5R_6 取代的苯基取代, 并且该未取代或取代、插入或未被插入的 C_1-C_{20} 亚烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键;

[0030] R_3 为氢、 C_1-C_{20} 烷基或苯基 $-C_1-C_3$ 烷基; 或者

[0031] R_3 为被 OH、SH、 $-CN$ 、 C_3-C_6 链烯氧基、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-$ 苯基、 $(CO)OH$ 和 / 或 $(CO)O(C_1-C_4$ 烷基) 取代的 C_1-C_{20} 烷基; 或者

[0032] R_3 为被一个或多个 O 插入的 C_2-C_{20} 烷基; 或者

[0033] R_3 为 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8$ 烷基)、 C_1-C_8 烷酰基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_3-C_6 烯酰基或任选被 O、S、CO、 NR_5 插入的 C_3-C_{20} 环烷基; 或者

[0034] R_3 为未取代或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、OH 和 / 或 C_1-C_4 烷氧基取代的苯甲酰基; 或者

[0035] R_3 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基, 其各自未取代或被卤素、OH、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 CN 、 NO_2 、苯基 $-C_1-C_3$ 烷氧基、苯氧基、 C_1-C_{12} 烷硫基、苯硫基、 $N(C_1-C_{12}$ 烷基)₂、二苯氨基和 / 或 $\begin{matrix} R'' \\ | \\ C=N-O-C-R'' \\ || \\ O \end{matrix}$ 取代;

[0036] n 为 1-20;

[0037] R_4 为氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_3-C_{20} 环烷基、苯基 $-C_1-C_3$ 烷基, 其中该 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_3-C_{20} 环烷基、苯基 $-C_1-C_3$ 烷基任选被 O、S、CO、 NR_5 插入; 或者

[0038] R_4 为被 OH、SH、 CN 、 C_3-C_6 链烯氧基、 OCH_2CH_2CN 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-$ 苯基、 $(CO)OH$ 或 $(CO)O(C_1-C_4$ 烷基) 取代的 C_1-C_8 烷基; 或者

[0039] R_4 为 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8$ 烷基)、 C_1-C_8 烷酰基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_3-C_6 烯酰基; 或者

[0040] R_4 为未取代或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、 $-OH$ 、 C_1-C_4 烷氧基或 C_1-C_4 烷硫基取代的苯甲酰基; 或者

[0041] R_4 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基, 其各自未取代或被卤素、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 CN 、 NO_2 、苯基 $-C_1-C_3$ 烷氧基、苯氧基、 C_1-C_{12} 烷硫基、苯硫基、 $N(C_1-C_{12}$ 烷基)₂、二苯氨基、 $(CO)O(C_1-C_8$ 烷基)、 $(CO)-C_1-C_8$ 烷基、 $(CO)N(C_1-C_8$ 烷基)₂ 或 $\begin{matrix} R'' \\ | \\ C=N-O-C-R'' \\ || \\ O \end{matrix}$ 取代;

[0042] R_5 和 R_6 彼此独立地为氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_4 羟烷基、 C_2-C_{10} 烷氧基烷基、 C_2-C_5 链烯基、 C_3-C_{20} 环烷基、苯基 $-C_1-C_3$ 烷基、 C_1-C_8 烷酰基、 C_3-C_{12} 烯酰基、苯甲酰基; 或者

[0043] R_5 和 R_6 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基, 其各自未取代或被 C_1-C_{12} 烷基、苯甲酰基或 C_1-C_{12} 烷氧基取代; 或者

[0044] R_5 和 R_6 和它们所连接的 N- 原子一起形成任选被 O、S 或 NR_3 插入的饱和或不饱和的 5- 或 6- 元环, 该环未取代或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 $=O$ 、 SR_4 、 OR_3 或 $NR_{17}R_{18}$ 、 $(CO)R_{19}$ 、 NO_2 、卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、 CN 、苯基、 $\begin{matrix} R'' \\ | \\ C=N-O-C-R'' \\ || \\ O \end{matrix}$ 取代或被任选被 O、S、

CO 或 NR₃ 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基取代 ; 或者

[0045] R₅ 和 R₆ 和它们所连接的 N- 原子一起形成杂芳环体系, 该杂芳环体系未取代或被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、= O、SR₄、OR₃、NR₁₇R₁₈、(CO)R₁₉、 $\begin{matrix} R''_2 \\ | \\ -C=N-O-C(=O)-R''_1 \end{matrix}$ 、卤素、NO₂、CN、苯基取代或被任选被 O、S、CO 或 NR₃ 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基取代 ;

[0046] R''₁ 具有对于 R₁ 所给出的含义之一 ;

[0047] R''₂ 具有对于 R₂ 所给出的含义之一 ;

[0048] R₇ 为氢、C₁-C₂₀ 烷基 ; 被卤素、苯基、OH、SH、CN、C₃-C₆ 链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄ 烷基)、O(CO)-(C₁-C₄ 烷基)、O(CO)-苯基、(CO)OH 或 (CO)O(C₁-C₄ 烷基) 取代的 C₁-C₈ 烷基 ; 或者

[0049] R₇ 为被一个或多个 O 插入的 C₂-C₁₂ 烷基 ; 或者

[0050] R₇ 为 (CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈ 烷基)、C₂-C₁₂ 链烯基或 C₃-C₈ 环烷基 ; 或者

[0051] R₇ 为苯基、联苯基、萘基或 C₁-C₂₀ 杂芳基, 其各自任选被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、卤素、C₁-C₁₂ 卤代烷基、CN、NO₂、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄ 或 NR₅R₆ 取代, 其中取代基 OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 任选经由基团 R₃、R₄、R₅ 和 / 或 R₆ 与苯基、联苯基、萘基或 C₁-C₂₀ 杂芳基环的碳原子之一形成 5- 或 6 元环 ;

[0052] R₈ 和 R₉ 和 R'₈ 和 R'₉ 彼此独立地为氢、任选被一个或多个卤素、苯基、CN、OH、SH、C₁-C₄ 烷氧基、(CO)OH 或 (CO)O(C₁-C₄ 烷基) 取代的 C₁-C₁₂ 烷基 ; 或者

[0053] R₈ 和 R₉ 和 R'₈ 和 R'₉ 为任选被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、CN、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代的苯基 ; 或者

[0054] R₈ 和 R₉ 和 R'₈ 和 R'₉ 为卤素、CN、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄ 或 NR₅R₆, 其中取代基 OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 任选经由基团 R₃、R₄、R₅ 和 / 或 R₆ 与苯基的碳原子之一或与取代基 R₇ 或 M₃ 的亚萘基或亚苯基的碳原子之一形成 5- 或 6 元环 ; 或者

[0055] R₈ 和 R₉ 和 R'₈ 和 R'₉ 一起为 $\begin{matrix} R_{10} & R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ | & | & | & | \\ -C=C-C=C- \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} R_{14} & R_{15} & O \\ | & | & || \\ -C=C-C-O- \end{matrix}$;

[0056] R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 彼此独立地为氢、任选被一个或多个卤素、苯基、CN、OH、SH、C₁-C₄ 烷氧基、(CO)OH 或 (CO)O(C₁-C₄ 烷基) 取代的 C₁-C₁₂ 烷基 ; 或者

[0057] R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 为任选被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、CN、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代的苯基 ; 或者

[0058] R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 为卤素、CN、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ ;

[0059] R₁₄ 和 R₁₅ 彼此独立地为氢、任选被一个或多个卤素、苯基、CN、OH、SH、C₁-C₄ 烷氧基、(CO)OH 或 (CO)O(C₁-C₄ 烷基) 取代的 C₁-C₁₂ 烷基 ; 或者 R₁₄ 和 R₁₅ 为任选被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、CN、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代的苯基 ;

[0060] R₁₇ 和 R₁₈ 彼此独立地为氢、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₃-C₁₀ 环烷基或苯基 ; 或者

[0061] R₁₇ 和 R₁₈ 和它们所连接的 N- 原子一起形成任选被 O、S 或 NR₂₄ 插入的饱和或不饱和的 5- 或 6 元环 ;

[0062] 或者 R₁₇ 和 R₁₈ 彼此独立地为 C₂-C₅ 亚烷基或 C₂-C₅ 亚链烯基, 其连接在 NR₁₇R₁₈ 所连

接的苯基或萘基环的碳原子之一上,其中所述 C₂-C₅ 亚烷基或 C₂-C₅ 亚链烯基任选被 O、CO 或 NR₂₄ 插入,并且该 C₂-C₅ 亚烷基或 C₂-C₅ 亚链烯基上任选稠合有苯环;

[0063] R₁₉ 为氢、OH、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、被 O、CO 或 NR₂₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基、任选被 O、S、CO 或 NR₂₄ 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基,或为苯基、萘基、苯基 -C₁-C₄ 烷基、SR₄、OR₃ 或 NR₁₇R₁₈;

[0064] R₂₀ 为 COOR₃、CONR₅R₆、(CO)R₁;

[0065] 或者 R₂₀ 具有对于 R₅ 和 R₆ 给出的含义之一;

[0066] R₂₁ 为 COOR₃、CONR₅R₆、(CO)R₁;

[0067] 或者 R₂₁ 具有对于 R₃ 给出的含义之一;

[0068] R₂₂ 为氢、C₁-C₂₀ 烷基;C₂-C₂₀ 链烯基;任选被 O、S、CO 或 NR₅ 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基,或者为 C₃-C₁₀ 环烯基或者为被一个或多个卤素、SR₄、OR₃、COOR₃、NR₅R₆、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基 -(CO)O、CONR₅R₆、 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基;或者 R₂₂ 为被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个卤素、SR₄、OR₃、COOR₃、NR₅R₆、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基 -(CO)O、CONR₅R₆、 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 或苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基;

[0069] 或者 R₂₂ 为苯基、萘基、香豆素基或 C₁-C₂₀ 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基、苯基、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、CN、NO₂、SR₄、OR₃、NR₅R₆ 取代或被任选被 O、CO 或 NR₅ 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基取代;

[0070] 或者 R₂₂ 为 C₂-C₂₀ 烷酰基,或者未取代或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、苯基、SR₄、OR₃ 或 NR₅R₆ 取代的苯甲酰基;

[0071] 或者 R₂₂ 为任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个 OH 取代的 C₂-C₁₂ 烷氧羰基;

[0072] 或者 R₂₂ 为未取代或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、卤素、苯基、SR₄、OR₃ 或 NR₅R₆ 取代的苯氧羰基;

[0073] 或者 R₂₂ 为 NR₅R₆;

[0074] 或者 R₂₂ 与基团 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{23} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{matrix}$ 所连接的苯基环的碳原子之一形成环,

[0075] 其中所述形成的环为未取代或取代的;

[0076] R₂₃ 具有对于 R₁ 给出的含义之一;及

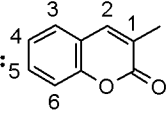
[0077] R₂₄ 为氢、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、被 O、S 或 CO 插入的 C₂-C₂₀ 烷基,或者为苯基 -C₁-C₄ 烷基,任选被 O、S 或 CO 插入的 C₃-C₂₀ 环烷基,或者为苯基。

[0078] 根据本发明,式 I 和式 I' 的化合物用作烯键式不饱和化合物或包含这种化合物的混合物的光聚合的光敏引发剂。

[0079] 取代的芳基 - 苯基、萘基、联苯基分别被取代 1-7、1-6 或 1-4 次,特别是 1、2 或 3 次。显然所定义的芳基不能具有比芳基环上空位更多的取代基。

[0080] 苯基环上的取代基优选在苯基环的 4 位或者在 3,4-、3,4,5-、2,6-、2,4- 或 2,4,6- 位上。

[0081] 萘基为 1- 萘基或 2- 萘基。

[0082] 香豆素基例如为 1- 香豆素基： 或 4- 香豆素基或 5- 香豆素基。

[0083] 亚苯基为 1,2- 亚苯基、1,3- 亚苯基或 1,4- 亚苯基, 优选 1,4- 亚苯基。

[0084] 亚萘基例如为 1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,8-、2,3-、2,6- 或 2,7- 亚萘基。

[0085] C_1 - C_{20} 烷基为线性或支化的, 例如为 C_1 - C_{18} -、 C_1 - C_{14} -、 C_1 - C_{12} -、 C_1 - C_8 -、 C_1 - C_6 - 或 C_1 - C_4 烷基或者 C_4 - C_{12} - 或 C_4 - C_8 烷基。实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4- 三甲基戊基、2- 乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十八烷基和二十烷基。

[0086] C_1 - C_{12} 烷基、 C_2 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{11} 烷基、 C_1 - C_8 烷基和 C_1 - C_6 烷基具有与以上对于 C_1 - C_{20} 烷基给出的相同的含义, 直到相对应的碳原子数。

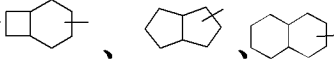
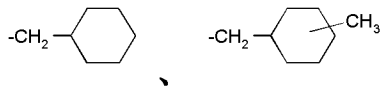
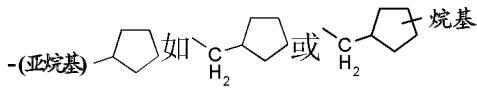

[0087] 被一个或多个 O 插入的 C_2 - C_{20} 烷基, 例如被 O 插入 1-9、1-5、1-3 次或者一次或两次。两个 O- 原子被至少一个亚甲基隔开, 优选被至少两个亚甲基 (即亚乙基) 隔开。该烷基为线性或支化的。例如以下结构单元: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$ (其中 $y = 1-9$)、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_7-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

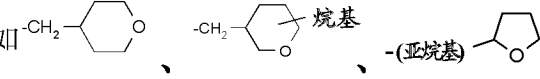
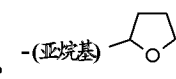
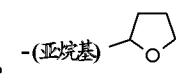
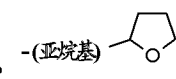
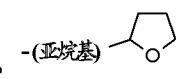
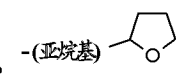
[0088] C_1 - C_{20} 亚烷基为线性或支化的, 例如为 C_1 - C_{16} -、 C_1 - C_{12} -、 C_1 - C_{10} -、 C_1 - C_8 -、 C_1 - C_6 - 或 C_1 - C_4 亚烷基或者 C_4 - C_{12} - 或 C_4 - C_8 亚烷基。实例为亚甲基、亚乙基、亚丙基、甲基亚乙基、亚丁基、甲基亚丙基、乙基亚乙基、1,1- 二甲基亚乙基、1,2- 二甲基亚乙基、亚戊基、亚己基、亚庚基、2- 乙基亚己基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十四烷基、亚十五烷基、亚十六烷基、亚十八烷基和亚二十烷基。 C_1 - C_{10} 亚烷基具有对 C_1 - C_{20} 亚烷基给出的相同的含义, 直到相对应的碳原子数。

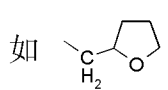
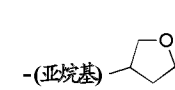
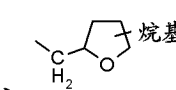
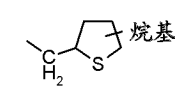
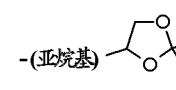
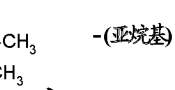
[0089] 亚环己基为 1,2-、1,3- 或 1,4- 亚环己基。

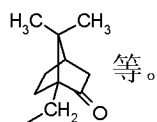
[0090] C_2 - C_4 羟烷基指的是被一个或两个 O 原子取代的 C_2 - C_4 烷基。烷基为线性或支化的。实例为 2- 羟乙基、1- 羟乙基、1- 羟丙基、2- 羟丙基、3- 羟丙基、1- 羟丁基、4- 羟丁基、2- 羟丁基、3- 羟丁基、2,3- 二羟丙基或 2,4- 二羟丁基。

[0091] 对于本发明, C_3 - C_{20} 环烷基理解为至少包含一个环的烷基。例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基, 尤其是环戊基和环己基。对于本发明, C_3 - C_{20} 环烷基还包括

双环的环, 换句话说桥环, 例如  和相应的环。其它实例为结构如 、 以及桥环或稠环体系如  等也包含在该术语中。

[0092] 任选被 O、S、CO、NR₅ 插入的 C_3 - C_{20} 环烷基具有上文给出的含义, 其中烷基的至少一个 CH_2 - 基团被 O、S、CO 或 NR₅ 置换。实例为结构如 、 烷基、、、、 或

如 、、 烷基、 烷基、、 或



[0093] C₁-C₁₂ 烷氧基为被一个 O 原子取代的 C₁-C₁₂ 烷基。C₁-C₁₂ 烷基具有上文对 C₁-C₂₀ 烷基给出的含义,直到相对应的碳原子数。C₁-C₄ 烷氧基为线性或支化的,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。

[0094] C₁-C₁₂ 烷硫基为被一个 S 原子取代的 C₁-C₁₂ 烷基。C₁-C₁₂ 烷基具有上文对 C₁-C₂₀ 烷基给出的含义,直到相对应的碳原子数。C₁-C₄ 烷硫基为线性或支化的,例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、仲丁硫基、异丁硫基、叔丁硫基。

[0095] C₂-C₁₀ 烷氧基烷基为被一个 O 原子插入的 C₂-C₁₀ 烷基。C₂-C₁₀ 烷基具有上文对 C₁-C₂₀ 烷基给出的含义,直到相对应的碳原子数。实例为甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、丙氧基甲基、丙氧基乙基、丙氧基丙基。

[0096] C₂-C₂₀ 烷酰基为线性或支化的,例如 C₂-C₁₈-、C₂-C₁₄-、C₂-C₁₂-、C₂-C₈-、C₂-C₆- 或 C₂-C₄ 烷酰基或者 C₄-C₁₂- 或 C₄-C₈ 烷酰基。实例为乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十二烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十八烷酰基、二十烷酰基,优选乙酰基。

[0097] C₁-C₈ 烷酰基具有上文对 C₂-C₂₀ 烷酰基给出的相同的含义,直到相对应的碳原子数。

[0098] C₂-C₁₂ 烷氧羰基为线性或支化的,例如为甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、正丁氧羰基、异丁氧羰基、1,1-二甲基丙氧羰基、戊氧羰基、己氧羰基、庚氧羰基、辛氧羰基、壬氧羰基、癸氧羰基或十二烷氧羰基,尤其是甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、正丁氧羰基或异丁氧羰基,优选甲氧羰基。

[0099] 被一个或多个 O 插入的 C₂-C₁₂ 烷氧羰基为线性或支化的。两个 O 原子被至少两个亚甲基隔开,即亚乙基。

[0100] 苯氧羰基为苯基 -O-CO-。取代的苯氧羰基被取代 1-4 次,例如 1,2 或 3 次,尤其是 2 或 3 次。苯基环上的取代基优选在苯基环上的 4 位,或者在 3,4-、3,4,5-、2,6-、2,4- 或 2,4,6- 位,特别是在 4- 或 3,4- 位。

[0101] 苯基 -C₁-C₃ 烷基例如为苄基、苯乙基、 α -甲基苄基或 α, α -二甲基苄基,尤其是苄基。

[0102] C₂-C₁₂ 链烯基为单-或多不饱和的,例如为 C₂-C₁₀-、C₂-C₈-、C₂-C₅- 链烯基,如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基、7-辛烯基或十二烯基,尤其是烯丙基。C₂-C₅ 链烯基具有上文对 C₂-C₁₂ 链烯基给出的含义,直到相对应的碳原子数。

[0103] C₃-C₆ 链烯氧基可以是单-或多不饱和的,例如为烯丙氧基、甲代烯丙氧基、丁烯氧基、戊烯氧基、1,3-戊二烯氧基、5-己烯氧基。

[0104] C₃-C₁₂ 烯酰基为单-或多不饱和的,例如为 C₃-C₁₀-、C₃-C₈- 烯酰基,如丙烯酰基、2-甲基丙烯酰基、丁烯酰基、戊烯酰基、1,3-戊二烯酰基、5-己烯酰基。C₃-C₆ 烯酰基具有上文对 C₃-C₁₂ 烯酰基给出的含义,直到相对应的碳原子数。

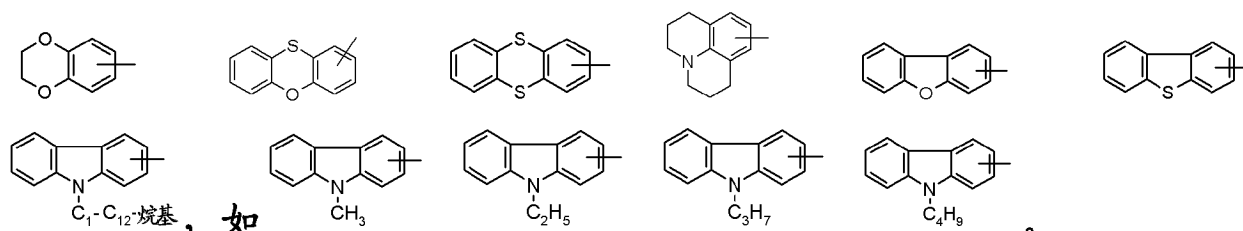
[0105] 卤素为氟、氯、溴和碘,尤其是氟、氯和溴,优选氟和氯。

[0106] 对于本发明, C_1 - C_{20} 杂芳基是指包含一个环或多个环体系, 例如稠环体系。实例为噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、萘并 [2,3-b] 噻吩基、噻蒎基、二苯并呋喃基、苯并吡喃基、咕吨基、噻吨基、吩噻噻基 (phenoxathiinyl)、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、中氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、酞嗪基 (phthalazinyl)、萘啶基 (naphthyridinyl)、喹喔啉基、喹唑啉基、噌啉基、蝶啶基、咔唑基、 β -咔啉基、菲啶基、吡啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻嗪基、异噻唑基、呋咱基 (fuzanyl)、吩噻嗪基、7-菲基、蒽醌-2-基 (= 9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-2-基)、3-苯并 [b] 噻吩基、5-苯并 [b] 噻吩基、2-苯并 [b] 噻吩基、4-二苯并呋喃基、4,7-二苯并呋喃基、4-甲基-7-二苯并呋喃基、2-咕吨基、8-甲基-2-咕吨基、3-咕吨基、2-吩噻噻基、2,7-吩噻噻基、2-吡咯基、3-吡咯基、5-甲基-3-吡咯基、2-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、2-甲基-4-咪唑基、2-乙基-4-咪唑基、2-乙基-5-咪唑基、1H-四唑-5-基、3-吡唑基、1-甲基-3-吡唑基、1-丙基-4-吡唑基、2-吡嗪基、5,6-二甲基-2-吡嗪基、2-中氮茛基、2-甲基-3-异吲哚基、2-甲基-1-异吲哚基、1-甲基-2-吲哚基、1-甲基-3-吲哚基、1,5-二甲基-2-吲哚基、1-甲基-3-吲唑基、2,7-二甲基-8-嘌呤基、2-甲氧基-7-甲基-8-嘌呤基、2-喹啉基、3-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、3-甲氧基-6-异喹啉基、2-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、2-甲氧基-3-喹啉基、2-甲氧基-6-喹啉基、6-酞嗪基 (6-phthalazinyl)、7-酞嗪基、1-甲氧基-6-酞嗪基、1,4-二甲氧基-6-酞嗪基、1,8-萘啶-2-基、2-喹喔啉基、6-喹喔啉基、2,3-二甲基-6-喹喔啉基、2,3-二甲氧基-6-喹喔啉基、2-喹唑啉基、7-喹唑啉基、2-二甲基氨基-6-喹唑啉基、3-噌啉基、6-噌啉基、7-噌啉基、3-甲氧基-7-噌啉基、2-蝶啶基、6-蝶啶基、7-蝶啶基、6,7-二甲氧基-2-蝶啶基、2-咔唑基、3-咔唑基、9-甲基-2-咔唑基、9-甲基-3-咔唑基、 β -咔啉-3-基、1-甲基- β -咔啉-3-基、1-甲基- β -咔啉-6-基、3-菲啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-吡啶基、1-甲基-5-吡啶基、5-菲咯啉基、6-菲咯啉基、1-吩嗪基、2-吩嗪基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、10-甲基-3-吩噻嗪基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、4-甲基-3-呋咱基、2-吩噻嗪基、10-甲基-2-吩噻嗪基等。

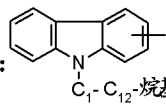
[0107] C_1 - C_{12} 卤代烷基为被如上文所定义的卤素取代的如上文所定义的 C_1 - C_{12} 烷基。烷基例如为单-或多卤代的, 直到所有 H 原子被卤素置换。例如为 $C_nH_xHa_{1-y}$, 其中 $x+y = 2n+1$ 且 Ha_1 为卤素, 优选为 F。具体实例为氯甲基、三氯甲基、三氟甲基或 2-溴丙基, 尤其是三氟甲基或三氯甲基。

[0108] 如果苯基、萘基或联苯基环上的取代基 OR_3 、 SR_4 和 NR_5R_6 经由基团 R_3 、 R_4 、 R_5 和 / 或 R_6 与该苯基或萘基环上的其它取代基或与苯基、萘基或联苯基环上的碳原子形成 5- 或 6- 元环, 则得到包含两个或三个环 (包括苯基环) 的结构。实例为

[0109]



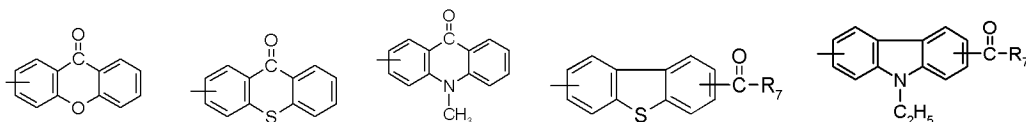
[0110] 如果例如 R_8 、 R_9 、 R_8' 和 R_9' 为 NR_5R_6 ，其中取代基 NR_5R_6 经由 R_5 和 / 或 R_6 与苯基的碳原子之一形成 5- 或 6 元环，则形成例如以下结构的基团：



显然在该定义范

围内和实施例中，这些基团可以带有进一步的取代基。

[0111] 如果作为 R_8 和 / 或 R_9 的苯基上的取代基 OR_3 、 SR_4 或 NR_5R_6 任选经由 R_3 、 R_4 、 R_5 和 / 或 R_6 与苯基、萘基或取代基 R_7 上的碳原子之一形成 5- 或 6 元环，则得到例如包含两个或三个环的结构（包括苯基环）。实例为



[0112] 如果 R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子一起形成杂芳环体系，则所述环体系包含一个或多个环，例如 2 或 3 个环，以及一个或超过 1 个杂原子，杂原子可以相同或不同。合适的杂原子例如为 N、S、O 或 P，特别是 N、S 或 O。实例为咪唑、吡啶、异吡啶、吡唑、噁唑、异噁唑、噻吩、咪唑、吩噻嗪等。

[0113] 如果 R_5 和 R_6 或 R_{17} 和 R_{18} 与它们所连接的 N 原子一起形成任选被 O、S 或 NR_{14} 插入的饱和或不饱和的 5- 或 6 元环，则形成饱和或不饱和环如氮丙啶、吡咯、噻唑、吡咯烷、噁唑、吡啶、1,3- 二嗪、1,2- 二嗪、哌啶或吗啉。

[0114] 本文中术语“和 / 或”或“或 / 和”是指不仅可以存在一种所定义的选择（取代基），而且可以一起存在数个所定义的选择（取代基），即不同选择（取代基）的混合。

[0115] 术语“至少”指的是一个或超过一个，例如一个或两个或三个，优选一个或两个。

[0116] 术语“任选取代的”、“任选……取代的”意思是其指代的基团可以是未取代或取代的。

[0117] 在该说明书和权利要求书中，除非另有说明，“包含”或“包括”理解为表示包括所述整体或步骤或者整体或步骤的组，而不排除任何其它整体或步骤或者整体或步骤的组。

[0118] 上文和整个上下文中给出的式 I 和式 I' 化合物的优选内容不仅涉及该化合物本身，而且指权利要求中的所有类别。即，包含式 I 和式 I' 化合物的组合物，以及使用所述化合物的用途或方法。

[0119] 优选式 I 化合物，其中

[0120] R_1 和 R'_1 为 C_1 - C_{12} 烷基；

[0121] R_2 和 R_2' 彼此独立地为未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或者被 $COOR_3$ 或 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基，特别是未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或者被 $COOR_3$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

[0122] X_1 为 0；

[0123] R_3 为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基或苯基 - C_1 - C_3 烷基；或者 R_3 为任选被 O 插入的 C_3 - C_{20} 环烷基，特别是 C_1 - C_{20} 烷基或 C_1 - C_8 烷酰基；

[0124] R_4 为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基、苯基 - C_1 - C_3 烷基或 C_1 - C_{20} 杂芳基；或者 R_4 为未取代或者被 C_1 - C_{20} 烷基、卤素或 $\begin{matrix} R''_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R''_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ 取代的苯基；特别是苯基；

[0125] R_5 和 R_6 彼此独立地为氢、苯基或 C_1 - C_{20} 烷基；或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子

一起形成杂芳环体系,特别是咪唑基;

[0126] R_7 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、CN、 OR_3 、 SR_4 或 NR_5R_6 取代,特别是苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、 OR_3 、 SR_4 或 NR_5R_6 取代;

[0127] R_8 和 R_9 为氢;

[0128] R_{20} 为 $(CO)R_1$;且

[0129] R_{21} 为 $(CO)R_1$ 。

[0130] 特别优选的是上文所定义的式 I 化合物,其中

[0131] R_1 和 R'_1 为 C_1-C_{12} 烷基;

[0132] R_2 和 R'_2 彼此独立地为未取代的 C_1-C_{20} 烷基或被 $COOR_3$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;

[0133] R_3 为 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_8 烷酰基;

[0134] R_4 为苯基;

[0135] R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子一起形成杂芳环体系,特别是咪唑基;

[0136] R_7 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、 OR_3 、 SR_4 或 NR_5R_6 取代;且

[0137] R_8 和 R_9 为氢。

[0138] 感兴趣的是上文所定义的式 I 和式 I' 化合物,其中

[0139] R_1 和 R'_1 为 C_1-C_{12} 烷基、苯基或 C_1-C_8 烷氧基;

[0140] R_2 和 R'_2 彼此独立地为未取代的 C_1-C_{20} 烷基或者被 SR_4 或 $COOR_3$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基

或者 R_2 和 R'_2 为 $-X_2 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{23} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$;

[0141] m 为 1;

[0142] X_2 为直接键;

[0143] R_3 为 C_1-C_{20} 烷基或苯基- C_1-C_3 烷基;或者 R_3 为任选被 O 插入的 C_3-C_{20} 环烷基,特别是 R_3 为 C_1-C_{20} 烷基或 C_1-C_8 烷酰基;

[0144] R_4 为 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_8 烷酰基、苯基- C_1-C_3 烷基或 C_1-C_{20} 杂芳基;或者 R_4 为未取代或被 C_1-C_{20} 烷基、卤素或 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的苯基;特别是 R_4 为 C_1-C_{20} 杂芳基或者未取代

或被 NO_2 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的苯基;

[0145] R_5 和 R_6 彼此独立地为氢、苯基或 C_1-C_{20} 烷基;或者 R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子一起形成未取代的或被 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的杂芳环体系,

[0146] 特别是 R_5 和 R_6 与它们所连接的 N 原子一起形成未取代或被 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的杂芳环体系;

[0147] R''_1 具有对于 R_1 给出的含义之一;

[0148] R''_2 具有对于 R_2 给出的含义之一;

[0149] R_7 为苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、CN、

OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代,特别是 R₇ 为苯基、萘基或 C₁-C₂₀ 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代;

[0150] R₈ 和 R₉ 为氢;

[0151] R₂₂ 为 C₁-C₂₀ 烷基;且

[0152] R₂₃ 具有上文对 R₁ 给出的含义之一,特别是 R₂₃ 为 C₁-C₂₀ 烷基。

[0153] 感兴趣的特别是上文所定义的式 I 和 I' 化合物,其中

[0154] R₁ 和 R'₁ 为 C₁-C₁₂ 烷基、苯基或 C₁-C₈ 烷氧基;

[0155] R₂ 和 R'₂ 彼此独立地为未取代的 C₁-C₂₀ 烷基或者被 SR₄ 或 COOR₃ 取代的 C₁-C₂₀ 烷

基,或者 R₂ 和 R'₂ 为
$$-X_2 \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{23} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$$
 ;

[0156] m 为 1;

[0157] X₂ 为直接键;

[0158] R₃ 为 C₁-C₂₀ 烷基或 C₁-C₈ 烷酰基;

[0159] R₄ 为 C₁-C₂₀ 杂芳基或苯基,其未取代或者被 NO₂ 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代;

[0160] R₅ 和 R₆ 与它们所连接的 N 原子一起形成未取代或者被 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的杂芳

环体系;

[0161] R''₁ 具有对于 R₁ 给出的含义之一;

[0162] R''₂ 具有对于 R₂ 给出的含义之一;

[0163] R₇ 为苯基、萘基或 C₁-C₂₀ 杂芳基,其各自任选被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、OR₃、SR₄ 或 NR₅R₆ 取代;

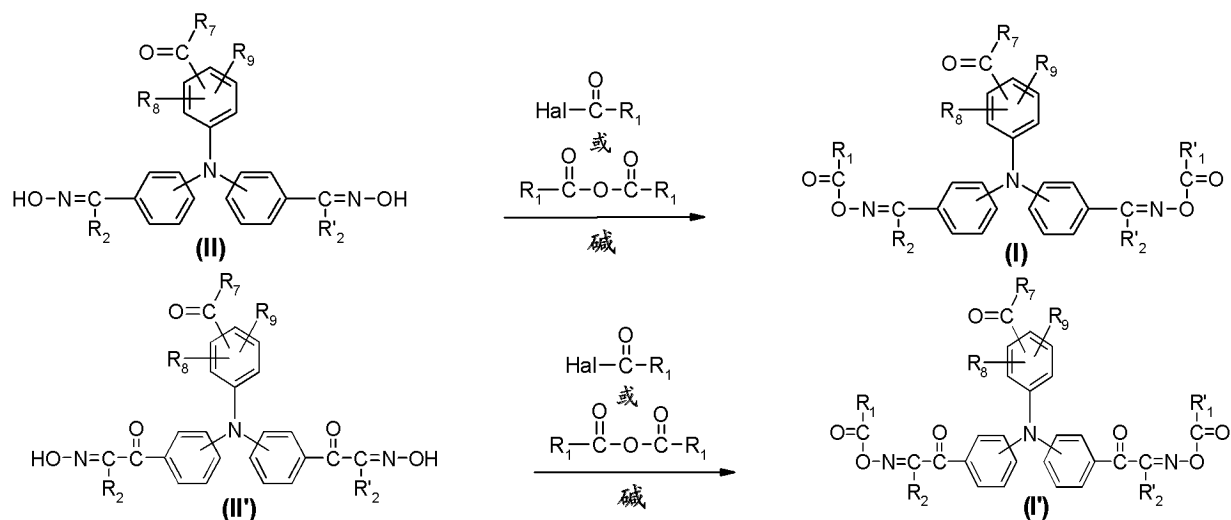
[0164] R₈ 和 R₉ 为氢;

[0165] R₂₂ 为 C₁-C₂₀ 烷基;且

[0166] R₂₃ 为 C₁-C₂₀ 烷基。

[0167] 式 I 和式 I' 的脲酯由相应的脲通过文献中所述方法制备,例如通过在碱如三乙胺、二异丙基乙基胺、氢氧化钾、氢氧化钠、氢化钠、2,6- 卢剔啶或吡啶的存在下或在碱性溶剂如吡啶的存在下使相应的脲与酰卤,特别是酰氯,或酸酐,在惰性溶剂如二乙基醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃 (THF)、乙酸乙烯酯、甲苯、二甲苯、丙酮、甲乙酮、二氯甲烷、氯仿、氯苯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺中反应而制备。例如:

[0168]



[0169] R_1 、 R_2 、 R'_1 、 R'_2 、 R_7 、 R_8 和 R_9 如上文所定义，Hal 指的是卤素原子，特别是 Cl。其中 R_1 和 R'_1 不同的式 I 和式 I' 化合物可以通过使用相应的酰卤的混合物制备，或通过逐步酯化制备。这种反应是本领域技术人员熟知的，通常在 -15 至 $+50^\circ\text{C}$ ，优选 $0-25^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0170] 因此本发明的主题是制备上文所述式 I 和式 I' 化合物的方法，包括在碱或碱混合物的存在下使上文所述式 II 或 II' 肟化合物

[0171] 与式 III $\text{Hal}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 和 / 或 III' $\text{Hal}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 的酰卤反应，其中 Hal 为卤素，特别是 Cl， R_1 和 R'_1 如上文所定义，

[0172] 或者与式 IV $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 和 / 或 IV' $\text{R}'_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 的酸酐反应，其中 R_1 和 R'_1 如上文所定义。

[0173] 本发明的另一主题是上文所定义的式 II 和 II' 化合物。

[0174] 作为原料的肟可以通过标准化学教科书（例如 J. March, 高等有机化学 (Advanced Organic Chemistry), 第 4 版, Wiley Interscience, 1992) 中描述的各种方法获得，或者通过在特殊专著如 S. R. Sandler & W. Karo, 有机官能团制备 (Organic functional group preparations), 第 3 卷, Academic Press 中描述的各种方法获得。

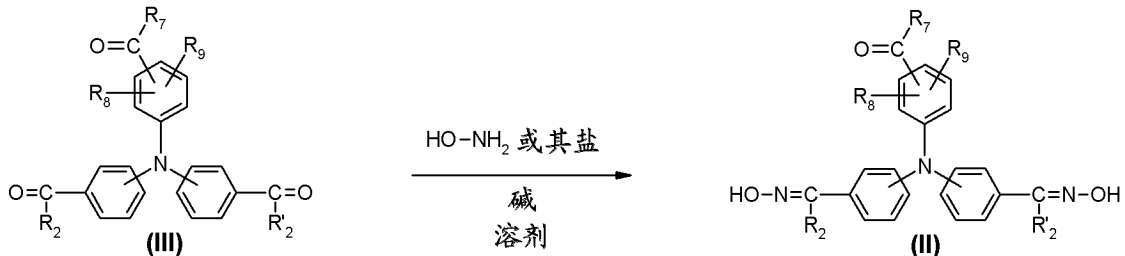
[0175] 最方便的方法之一是例如使醛或酮与羟胺或其盐在溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMA)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲亚砜 (DMSO)、甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、乙酸乙酯、叔丁基甲基醚、二甘醇二甲基醚、甲苯、氯苯、二氯苯等中反应。这些溶剂的混合物也适合该反应。加入碱如乙酸钠或吡啶以控制该反应混合物的 pH。熟知的是反应速率依赖 pH，碱可以在反应开始时加入或在反应过程中连续加入。水可以加入反应混合物中以溶解无机试剂。碱性溶剂如吡啶也可以用作碱和 / 或溶剂或助溶剂。反应温度通常从室温至该混合物的回流温度，通常为约 $20-120^\circ\text{C}$ 。羰基也可通过控制反应条件选择性转化为肟。通常，醛为最具反应性的，之后为反应性较低的二烷基酮、烷基芳基酮和二芳基酮。

[0176] 肟的另一种方便的合成为用亚硝酸或亚硝酸烷基酯将“活性”亚甲基亚硝化。碱性条件，如在 Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), 第 199 和 840 页中描述的碱性条件，和酸性条件，如在 Organic Synthesis coll. 卷 V, 第 32 和 373

页, coll. Vol. III, 第 191 和 513 页, coll. Vol. II, 第 202、204 和 363 页中描述的酸性条件均适合制备作为本发明原料的脒。亚硝酸通常由亚硝酸钠产生。亚硝酸烷基酯可以例如为亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯或亚硝酸异戊酯。

[0177] 式 (II) 或 (II') 化合物分别可以例如由相应的酮根据以下方案以选择性方式合成。

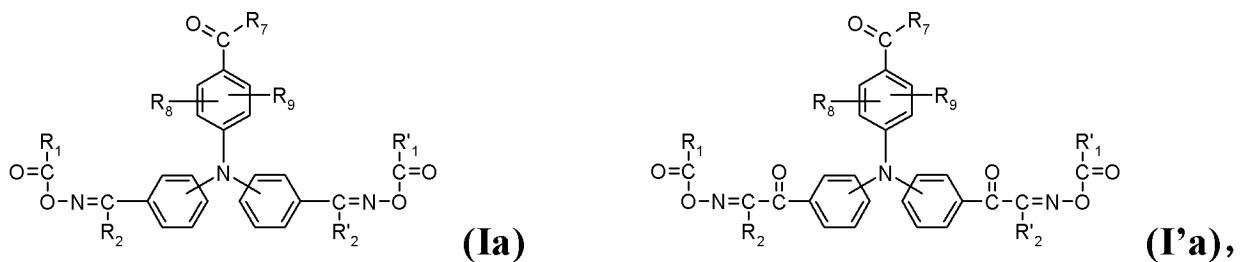
[0178]



[0179] 每种脒酯可以两种构型存在, (Z) 或 (E)。可以通过常规方法分离异构体, 但是也可以使用异构体混合物作为光敏引发物种。因此, 本发明还涉及式化合物的构型异构体的混合物。

[0180] 感兴趣的是式 I 和 I', 其中基团 CO(R₇) 连接在 N- 苯基键的对位, 即式 Ia 或 I' a 化合物:

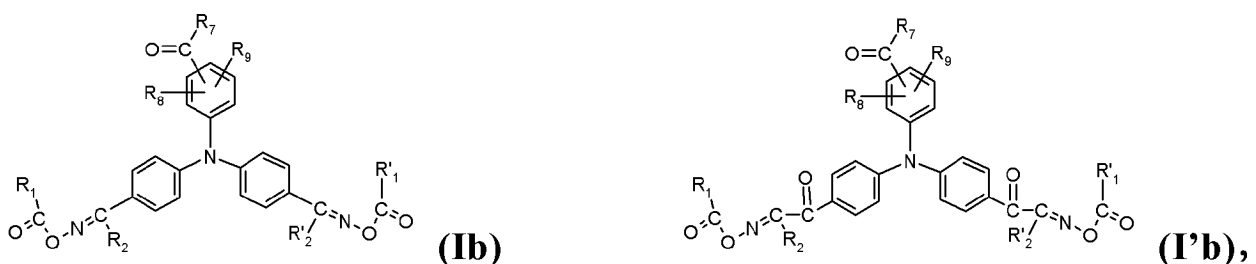
[0181]



[0182] 其中 R₁、R'₁、R₂、R'₂、R₇、R₈ 和 R₉ 如上文所定义。

[0183] 感兴趣的是式 I 和 I' 化合物, 其中中心 N 原子的键在苯基环上脒酯基团键的对位, 即式 Ib 或 I' b 化合物:

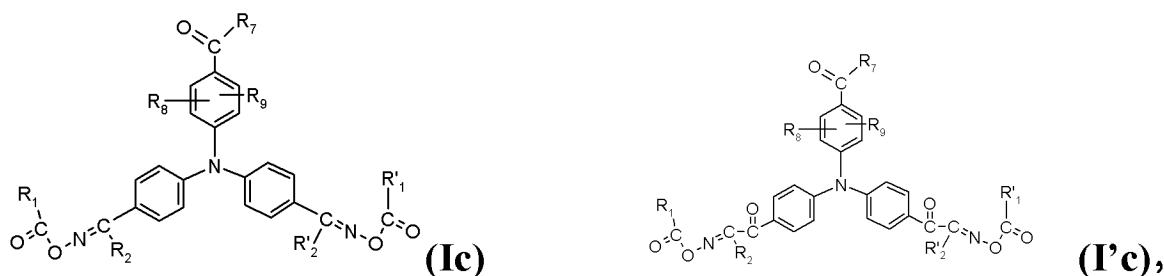
[0184]



[0185] 其中 R₁、R'₁、R₂、R'₂、R₇、R₈ 和 R₉ 如上文所定义。

[0186] 优选式 I 和 I' 化合物, 其中基团 CO(R₇) 连接在 N- 苯基键的对位, 并且其中中心 N 原子的键在苯基环上脒酯基团键的对位, 即式 Ic 或 I' c 化合物:

[0187]



[0188] 其中 R_1 、 R'_1 、 R_2 、 R'_2 、 R_7 、 R_8 和 R_9 如上文所定义。

[0189] R_1 和 R'_1 为例如氢、 C_3 - C_8 环烷基、未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或者如上文所述被取代的 C_1 - C_{12} 烷基；或者为未取代或被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、卤素、 CN 、 OR_3 、 SR_4 和 / 或 NR_5R_6 取代的苯基；特别是 R_1 和 R'_1 为 C_3 - C_8 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基，优选 C_1 - C_{12} 烷基，特别是 C_1 - C_4 烷基，尤其是甲基。

[0190] 优选 R_2 和 R'_2 为未取代或者被卤素、 OR_3 、 $COOR_3$ 、 SR_4 、苯基、 NR_5R_6 或 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或者为未取代的苯基或被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、 SR_4 、 OR_3 或 NR_5R_6 取代的苯基。特别是 R_2 和 R'_2 为未取代或者被 $COOR_3$ 或 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基，或者尤其是未取代或被 $COOR_3$ 或 $\begin{matrix} -N-X_1R_{21} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$ 取代的 C_1 - C_8 烷基，或者例如为甲基、丁基或庚基。

[0191] X_1 优选为 0。

[0192] R_{21} 和 R_{22} 优选为 $(CO)R_1$ 。

[0193] R_3 例如为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基、苯基- C_1 - C_3 烷基、未被插入或者被 0 插入的 C_3 - C_{20} 环烷基，或者为苯基、 C_1 - C_{20} 杂芳基。优选 R_3 为 C_1 - C_{20} 烷基或者任选被一个或多个 0 插入的 C_3 - C_8 环烷基，特别是 C_1 - C_8 烷基或者被 0 插入的 C_3 - C_6 环烷基。

[0194] R_4 优选为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_{20} 杂芳基、未取代的苯基或者被 C_1 - C_{20} 烷基、卤素、 $\begin{matrix} R''_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R''_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ 取代的苯基。

[0195] R_5 和 R_6 例如为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_4 羟烷基、 C_2 - C_{10} 烷氧基烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基、苯基，或者与它们所连接的 N 原子一起形成任选被 0 插入的饱和或不饱和的 5- 或 6 元环，或者优选为氢、苯基、 C_1 - C_{20} 烷基；或者与它们所连接的 N 原子一起形成杂芳环体系，特别是咪唑基。

[0196] R_7 特别是代表苯基、萘基或 C_1 - C_{20} 杂芳基、被一个或多个 SR_4 、 OR_3 、 NR_5R_6 、卤素、 C_1 - C_8 烷基或 CN 取代的苯基；尤其是未取代的苯基、被 SR_4 、 NR_5R_6 、 C_1 - C_8 烷基、 CN 或者一个或多个 OR_3 或卤素取代的苯基、萘基或 C_1 - C_{20} 杂芳基（例如噻吩基）。

[0197] R_8 和 R_9 优选为氢。

[0198] 优选式 I、Ia、Ib 和 Ic 化合物，特别是 Ic。

[0199] 式 I 和 I' 化合物适合作为自由基光敏引发剂。

[0200] 因此本发明的另一个主题为可光聚合的组合物，其包含：

[0201] (a) 至少一种烯键式不饱和可光聚合化合物，和

[0202] (b) 至少一种如上文所定义的式 I 或 I' 化合物，作为光敏引发剂。

[0203] 除光敏引发剂 (b) 之外，该组合物可另外包含至少一种另外的光敏引发剂 (c) 和

/ 或其它添加剂 (d)。

[0204] 不饱和化合物 (a) 可包含一个或多个烯属双键。它们可以具有低 (单体) 或高 (低聚) 分子量。含有双键的单体的实例为丙烯酸烷基酯、丙烯酸羟烷基酯、丙烯酸环烷基 (其任选被 O 插入) 酯、丙烯酸氨基酯, 或者甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸羟烷基酯、甲基丙烯酸环烷基 (其任选被 O 插入) 酯或甲基丙烯酸氨基酯, 例如丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己酯或 2-羟乙酯、丙烯酸四氢呋喃酯、乙酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯或甲基丙烯酸乙酯。聚硅氧烷丙烯酸酯也是有利的。其它实例为丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代 (甲基) 丙烯酰胺、乙烯基酯如乙酸乙烯酯、乙烯基醚如异丁基乙烯基醚、苯乙烯、烷基-和卤代苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基氯或 1,1-二氯乙烯。

[0205] 含有两个或更多个双键的单体的实例为乙二醇、丙二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇或双酚 A 的二丙烯酸酯, 和 4,4'-双 (2-丙烯酰氧基乙氧基) 二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯或三 (丙烯酰基乙基) 异氰脲酸酯。

[0206] 具有较高分子量 (低聚物) 的多不饱和化合物的实例为含有丙烯酸酯-、乙烯基醚-或环氧基团的丙烯酸化环氧树脂、聚酯, 以及聚氨酯和聚醚。不饱和低聚物的其它实例为不饱和聚酯树脂, 其通常由马来酸、邻苯二甲酸与一种或多种二元醇制备且分子量为约 500-3000。另外, 还可以利用乙烯基醚单体和低聚物以及具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯醚和环氧主链的马来酸酯封端的低聚物。特别合适的是带有乙烯基醚基团的低聚物和 WO 90/01512 中所述聚合物的组合。然而, 乙烯基醚与马来酸官能化单体的共聚物也是合适的。这种不饱和低聚物也可以称为预聚物。

[0207] 特别合适的实例为烯键式不饱和羧酸和多元醇或聚环氧化物的酯, 及在链中或侧基中具有烯键式不饱和基团的聚合物, 例如不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯及其共聚物, 在侧链中含有 (甲基) 丙烯酸基团的聚合物和共聚物, 以及一种或多种这种聚合物的混合物。

[0208] 不饱和羧酸的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸如亚麻酸或油酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0209] 合适的多元醇为芳族、特别是脂族和脂环族多元醇。芳族多元醇的实例为氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二 (4-羟苯基)-丙烷以及线型酚醛清漆和酚醛树脂 A。聚环氧化物的实例为基于上述多元醇的那些, 尤其是芳族多元醇和表氯醇。其它合适的多元醇为在聚合物链中或在侧基中含有羟基的聚合物和共聚物, 实例为聚乙烯醇及其共聚物或聚羟烷基甲基丙烯酸酯或其共聚物。其它合适的多元醇为具有羟端基的低聚酯。

[0210] 脂族和脂环族多元醇的实例为具有优选 2-12 个 C 原子的亚烷基二醇, 如乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或 1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二甘醇、三甘醇、分子量优选为 200-1500 的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、甘油、三 (β-羟乙基) 胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨醇。

[0211] 多元醇可以用一种羧酸或用不同饱和羧酸部分或完全酯化, 并且在部分酯中该自由羟基可以被改性, 例如用其它羧酸醚化或酯化。

[0212] 酯的实例为:

[0213] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、酯类低聚物丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯，分子量为 200-1500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯或其混合物。

[0214] 还合适的组分 (a) 为相同或不同的不饱和羧酸与具有优选 2-6、尤其是 2-4 个氨基的芳族、脂环族和脂族多胺的酰胺。这种多胺的实例为乙二胺、1,2- 或 1,3- 丙二胺、1,2-、1,3- 或 1,4- 丁二胺、1,5- 戊二胺、1,6- 己二胺、辛二胺、十二烷二胺、1,4- 二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、苯二胺、二亚苯基二胺、二-β-氨基乙基醚、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二(β-氨基乙氧基)- 或二(β-氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺为优选在侧链中具有另外氨基的聚合物和共聚物及具有氨基端基的酰胺低聚物。这种不饱和酰胺的实例为亚甲基双丙烯酰胺、1,6- 六亚甲基双丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、双(甲基丙烯酰胺基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸 β- 甲基丙烯酰胺基乙酯和 N-[(β-羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0215] 合适的饱和和不饱和聚酯和聚酰胺衍生自例如马来酸和二醇或二胺。一些马来酸可以被其它二元羧酸代替。它们可以与烯键式不饱和共聚单体如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺也可以衍生自二元羧酸和烯键式不饱和二醇或二胺，尤其是具有较长链，例如 6-20 个 C 原子的链的那些。聚氨酯的实例为由饱和或不饱和二异氰酸酯和不饱和或相应地饱和二醇构成的那些。

[0216] 同样已知在侧链中具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物。它们可以例如为基于线型酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物，或者可以用(甲基)丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟烷基衍生物的均聚物或共聚物，或者可以用(甲基)丙烯酸酯羟烷基酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

[0217] 在侧链中具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的其它合适聚合物例如为具有连接在主链或分子中酯基上可光聚合侧基的溶剂可溶性或碱溶性聚酰亚胺前体，例如聚(酰胺酸酯)化合物，例如根据 EP 624826 的那些。这种低聚物或聚合物可以用所述新的光敏引发剂和任选反应性稀释剂如多官能(甲基)丙烯酸酯配制以制备高敏感性聚酰亚胺前体抗蚀剂。

[0218] 可光聚合化合物可以单独使用或以任何所需混合物使用。优选使用(甲基)丙烯酸多元醇酯的混合物。

[0219] 组分 (a) 的实例也是在分子结构内具有至少两个烯键式不饱和基团和至少一个羧基官能的聚合物或低聚物，如通过使环氧化物和不饱和单羧酸的反应产物与饱和或不饱

和多元酸酐反应获得的树脂,例如在 JP 6-1638 和 JP 10301276 中描述的光敏化合物和市售产品如 EB9696, UCBCHEMICALS; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD., 或含羧基树脂与具有 α , β - 不饱和双键和环氧基团的不饱和化合物之间形成的加成产物(例如 ACA200M, Daicel Industries, Ltd.)。

[0220] 作为稀释剂,上述组合物中可以包括单官能或多官能烯键式不饱和化合物或者若干所述化合物的混合物,基于该组合物固体组分至多为 70 重量%。

[0221] 本发明的主题还是上文所述可光聚合组合物,其中组分(a)为通过使环氧树脂和不饱和单羧酸的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应获得的树脂。

[0222] 例如在 JP06-1938、JP08-278629、JP08-278630、JP10-301276、JP2001-40022、JP10-221843、JP11-231523、JP2002-206014-A 或 JP2006-53569-A 中描述了这种组分,其公开内容通过引用并入本文。

[0223] 不饱和化合物(a)也可以作为与非可光聚合成膜组分的混合物使用。它们例如可以为物理干燥聚合物或其有机溶剂中的溶液,例如硝基纤维素或乙酰丁酸纤维素。然而它们也可以是可化学和/或热固化(可热固化)的树脂,实例为聚异氰酸酯、聚环氧化物和三聚氰胺树脂,以及聚酰亚胺前体。同时可热固化树脂对于在已知为混合系统的系统中使用是重要的,其第一阶段光聚合,第二阶段借助热后处理交联。

[0224] 本发明还提供包含作为组分(a)的至少一种在水中乳化或溶解于水中的烯键式不饱和可光聚合化合物的组合物。这种可辐射固化预聚物水分散体的许多变型可市购。预聚物分散体理解为水和分散在其中的至少一种预聚物的分散体。这些系统中水的浓度例如为 5-80 重量%,特别是 30-60 重量%。可辐射固化预聚物或预聚物混合物的浓度例如为 95-20 重量%,特别是 70-40 重量%。在这些组合物中,每种情况下水和预聚物的百分比之和为 100,取决于预期用途,加入变化量的助剂和添加剂。

[0225] 分散在水中且通常也溶解的可辐射固化成膜预聚物为本身已知的单官能或多官能烯键式不饱和预聚物的预聚物水分散体,可通过自由基引发并具有例如 0.01-1.0 摩尔可聚合双键/100g 预聚物和例如至少 400,特别是 500-10000 的平均分子量。然而取决于预期应用,也可以考虑具有更高分子量的预聚物。例如使用含有可聚合 C-C 双键并具有不大于 10 的酸值的聚酯、含有可聚合 C-C 双键的聚醚、每分子含有至少两个环氧基团的聚环氧化物与至少一种 α , β - 烯键式不饱和羧酸的含羟基反应产物、含有 α , β - 烯键式不饱和和丙烯酸基团的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以及丙烯类酸共聚物,如在 EP 12339 中所述的那些。同样可以使用这些预聚物的混合物。还合适的是在 EP 33896 中描述的可聚合预聚物,其为平均分子量至少 600,羧基含量 0.2-15%,可聚合 C-C 双键含量为 0.01-0.8 摩尔/100g 预聚物的可聚合预聚物的硫醚加合物。基于具体(甲基)丙烯酸烷基酯预聚物的其它合适的水分散体描述于 EP 41125 中,合适的可水分散性、可辐射固化的氨基甲酸酯丙烯酸酯的预聚物可参见 DE 2936039。

[0226] 可包含在可辐射固化预聚物水分散体中的其它添加剂为分散助剂、乳化剂、抗氧化剂如 2,2- 硫双(4- 甲基-6- 叔丁基苯酚)或 2,6- 二叔丁基苯酚、光稳定剂、染料、颜料、填料如玻璃或氧化铝如滑石、石膏、硅酸、金红石、炭黑、氧化锌、铁氧化物、反应促进剂、流平剂、润滑剂、润湿剂、增稠剂、平光剂、防沫剂和其它漆技术中常用的助剂。合适的分散助剂为具有高分子量并含有极性基团的水溶性有机化合物,实例为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷

酮或纤维素醚。可以使用的乳化剂为非离子乳化剂和如果需要的话离子乳化剂。

[0227] 当然还可以添加其它已知的光敏引发剂 (c)。当在混合系统中使用所述新型光敏引发剂时,除了新型自由基硬化剂之外,使用阳离子光敏引发剂、过氧化物如过氧化苯甲酰 (US 4950581 第 19 栏第 17-25 行描述了其它合适的过氧化物)、如在 US 4950581 第 18 栏第 60 行至第 19 栏第 10 行描述的芳族硫、磷或碘鎓盐或者环戊二烯基芳烃-铁 (II) 配合物盐如 (η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)六氟磷酸铁 (II),以及胍磺酸酯,如在 EP780729 中所述的那些。例如 EP497531 和 EP 441232 中描述的吡啶鎓和(异)喹啉鎓盐可以与所述新光敏引发剂组合使用。

[0228] 新光敏引发剂单独或者与其它已知光敏引发剂和敏化剂的混合物也可以可以在水中或水溶液中的分散体或乳液形式使用。在该化合物以乳液或分散体使用的情况下,通常加入常规分散剂或乳化剂以制备稳定的乳液或分散体。相应合适的添加剂是本领域技术人员已知的。

[0229] 该可光聚合组合物通常包含基于所述组合物为 0.05-25 重量%,优选 0.01-10 重量%,特别是 0.01-5 重量%的光敏引发剂。如果使用引发剂混合物,该量指的是所有加入的光敏引发剂之和。因此,该量也指光敏引发剂 (b) 或光敏引发剂 (b)+(c)。

[0230] 除了光敏引发剂之外,可光聚合混合物可以包含各种添加剂 (d)。它们的实例为热引发剂,其用于防止过早聚合,实例为氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、 β -萘酚或空间位阻酚如 2,6-二叔丁基对甲酚。为了增加在黑暗中存储的稳定性,可以例如使用铜化合物如环烷酸铜、硬脂酸铜或辛酸铜,磷化合物如三苯基膦、三丁基膦、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄酯、季铵化合物如四甲基氯化铵或三甲基苄基氯化铵或羟基胺衍生物如 N-二乙基羟基胺。为在聚合期间排除大气氧,可以添加石蜡或类似的蜡状物质,其在聚合物中的溶解性不足,在聚合开始时迁移至表面并形成防止空气进入的透明表面层。还可以在涂层之上施加不能透氧的层,例如聚(乙烯醇-共-乙酸乙烯酯)。可以少量添加的光稳定剂为 UV 吸收剂如羟苯基苯并三唑、羟苯基二苯甲酮、草酰胺或羟苯基-s-三嗪类型的那些。这些化合物可以单独使用或以含或不空间位阻胺 (HALS) 的混合物使用。

[0231] 这种 UV 吸收剂和光稳定剂的实例为

[0232] 1. 2-(2'-羟基苯基)-苯并三唑, 例如, 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-双-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基-己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯

并三唑和 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基-苯并三唑的混合物、2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基-苯基]-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$,其中,R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

[0233] 2. 2-羟基二苯甲酮,例如,4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基或 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0234] 3. 未被取代或被取代的苯甲酸的酯,例如,水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

[0235] 4. 丙烯酸酯,例如, α -氰基- β 、 β -二苯基丙烯酸异辛基酯或乙基酯、 α -甲氧甲酰基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯或丁酯、 α -甲氧甲酰基对甲氧基肉桂酸甲酯、N-(β -甲氧甲酰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基-二氢吡啶。

[0236] 5. 空间位阻胺,例如,癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、1-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪的缩合产物、次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(3,3,5,5-四甲基-哌啶酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、琥珀酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、N,N'-双(2,2,6,6-四-甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-吗啉基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮和 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-吡咯烷-2,5-二酮。

[0237] 6. 草酰胺,例如,4,4'-二辛氧基草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-草酰二苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物以及邻-和对-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0238] 7. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪,例如,2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,

3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基-苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-十二烷基-/十三烷氧基-(2-羟基丙基)氧基-2-羟基-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0239] 8. 亚磷酸酯及亚膦酸酯, 例如, 亚磷酸三苯基酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基-季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双-异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双-(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基-山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d, g]-1,3,2-二氧杂磷杂辛英、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d, g]-1,3,2-二氧杂磷杂辛英、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯。

[0240] 为加速光聚合, 可以添加胺作为组分(d), 例如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、对甲基氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸2-(二甲基氨基)乙酯、对二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、对-N,N-二甲基氨基苯甲酸辛酯、N-(2-羟基乙基)-N-甲基-对-甲苯胺或米蚩酮。胺的反应可以通过添加二苯甲酮类型的芳族酮强化。可以用作氧清除剂的胺的实例为取代N,N-二烷基苯胺, 如在EP339841中所述的那些。其它促进剂、共引发剂和自氧化剂为硫醇、硫醚、二硫化物、~~磷~~盐、氧化磷或磷, 如在EP438123、GB2180358和在JPKokai Hei 6-68309中所述的那些。

[0241] 还可以将本领域通常使用的链转移剂加入本发明组合中作为组分(d)。实例为硫醇、胺和苯并三唑。

[0242] 光聚合也可以通过添加转移或扩大光谱敏感性的其它光敏剂或共引发剂(作为组分(d))加速。它们特别是芳族化合物如二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、香豆素和吩噻嗪及其衍生物以及3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、绕丹宁、樟脑醌以及曙红、若丹明、赤藓红、咕吨、噻吨、吡啶如9-苯基吡啶、1,7-双(9-吡啶基)庚烷、1,5-双(9-吡啶基)戊烷、花青和部花青染料。

[0243] 这种化合物的具体实例为:

[0244] 1. 噻吨酮

[0245] 噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、2-十二烷基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、1-甲氧羰基噻吨酮、2-乙氧羰基噻吨酮、3-(2-甲氧基乙氧羰基)-噻吨酮、4-丁氧基羰基噻吨酮、3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮、1-氰基-3-氯噻吨酮、1-乙氧羰基-3-氯噻吨酮、1-乙氧羰基-3-乙氧基噻吨酮、1-乙氧羰基-3-氨基噻吨酮、1-乙氧羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮、3,4-二[2-(2-甲氧基乙氧

基)乙氧羰基]-噻吨酮、1,3-二甲基-2-羟基-9H噻吨-9-酮 2-乙基己基醚、1-乙氧羰基-3-(1-甲基-1-吗啉基乙基)-噻吨酮、2-甲基-6-二甲氧基甲基-噻吨酮、2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基)-噻吨酮、2-吗啉基甲基噻吨酮、2-甲基-6-吗啉基甲基噻吨酮、N-烯丙基噻吨酮-3,4-二羧酰亚胺、N-辛基噻吨酮-3,4-二羧酰亚胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)-噻吨酮-3,4-二羧酰亚胺、1-苯氧基噻吨酮、6-乙氧羰基-2-甲氧基噻吨酮、6-乙氧羰基-2-甲基噻吨酮、噻吨酮-2-羧酸聚乙二醇酯、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物；

[0246] 2. 二苯甲酮

[0247] 二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮 4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(甲基乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(对异丙基苯氧基)二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-(4-甲硫基苯基)-二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-(2-羟乙硫基)-二苯甲酮、4-(4-甲硫基)二苯甲酮、1-[4-(4-苯甲酰基-苯硫基)-苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺酰基)-丙-1-酮、4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲铵氯化物、2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物一水合物、4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)-二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧]乙基-苯甲铵氯化物；

[0248] 3. 香豆素

[0249] 香豆素 1、香豆素 2、香豆素 6、香豆素 7、香豆素 30、香豆素 102、香豆素 106、香豆素 138、香豆素 152、香豆素 153、香豆素 307、香豆素 314、香豆素 314T、香豆素 334、香豆素 337、香豆素 500、3-苯甲酰基香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丙氧基香豆素、3-苯甲酰基-6,8-二氯香豆素、3-苯甲酰基-6-氯-香豆素、3,3'-羰基-双[5,7-二(丙氧基)香豆素]、3,3'-羰基-双(7-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基-双(7-二乙基氨基-香豆素)、3-异丁酰基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基-香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二乙氧基-香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丁氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二(甲氧基乙氧基)-香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二(烯丙氧基)香豆素、3-苯甲酰基-7-二甲基氨基香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、3-异丁酰基-7-二甲基氨基香豆素、5,7-二甲氧基-3-(1-萘甲酰基)-香豆素、5,7-二乙氧基-3-(1-萘甲酰基)-香豆素、3-苯甲酰基苯并[f]香豆素、7-二乙基氨基-3-噻吩酰基香豆素、3-(4-氰基苯甲酰基)-5,7-二甲氧基香豆素、3-(4-氰基苯甲酰基)-5,7-二丙氧基香豆素、7-二甲基氨基-3-苯基香豆素、7-二乙基氨基-3-苯基香豆素, JP 09-179299-A 和 JP 09-325209-A 中公开的香豆素衍生物如 7-[[4-氯-6-(二乙基氨基)-S-三嗪-2-基]氨基]-3-苯基香豆素；

[0250] 4. 3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉

[0251] 3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基-β-萘并噻唑啉、3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基-苯并噻唑啉、3-乙基-2-丙酰基亚甲基-β-萘并噻唑啉；

[0252] 5. 绕丹宁

[0253] 4-二甲基氨基亚苄基绕丹宁、4-二乙基氨基亚苄基绕丹宁、3-乙基-5-(3-辛

基-2-苯并噻唑啉亚基)-绕丹宁, JP 08-305019A 中公开的绕丹宁衍生物, 式 [1]、[2]、[7];

[0254] 6. 其它化合物

[0255] 苯乙酮、3-甲氧基苯乙酮、4-苯基苯乙酮、偶苯酰、4,4'-双(二甲基氨基)偶苯酰、2-乙酰基萘、2-萘甲醛、丹酰酸衍生物、9,10-蒽醌、蒽、芘、氨基芘、茚、菲、菲醌、9-芴酮、二苯并环庚酮、姜黄、咕吨酮、硫代米蚩酮、 α -(4-二甲基氨基亚苄基)酮如 2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环戊酮、2-(4-二甲基氨基-亚苄基)-二氢茚-1-酮、3-(4-二甲基氨基-苄基)-1-二氢化茚-5-基-丙烯酮、3-苯硫基邻苯二甲酰亚胺、N-甲基-3,5-二(乙硫基)-邻苯二甲酰亚胺、N-甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲酰亚胺、吩噻嗪、甲基吩噻嗪、胺如 N-苯基甘氨酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸丁氧基乙酯、4-二甲基氨基苯乙酮、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基氨基乙醇、苯甲酸 2-(二甲基氨基)乙基酯、聚(丙二醇)-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯。

[0256] 优选包含选自二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物或香豆素衍生物的光敏剂化合物作为其它添加剂 (d) 的可光聚合组合物。

[0257] 固化过程可通过添加光敏剂辅助,特别是在着色(例如二氧化钛着色)的组合物中,以及通过添加在热条件下形成自由基的组分辅助,例如偶氮化合物如 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯、苯并噻二唑、五氮二烯或过氧化物如氢过氧化物或过氧碳酸盐如例如在 EP245639 中描述的氢过氧化叔丁基。

[0258] 本发明组合物可包含可光还原染料作为其它添加剂 (d), 例如咕吨-、苯并咕吨-、苯并噻吨-、噻嗪-、焦宁-、紫菜碱-或吡啶-染料和/或可通过辐射裂解的三卤甲基化合物。类似的组合物例如描述在 EP445624 中。

[0259] 可以添加本领域已知的其它添加剂作为组分 (d), 例如流动改进剂、增粘剂如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷。添加剂 (d) 的其它实例为表面活性剂、荧光增白剂、颜料、染料、润湿剂、均化助剂、分散剂、防聚集剂 (aggregation preventer)、抗氧化剂或填料。

[0260] 为了固化厚且着色的颜料,适当的是添加玻璃微球或粉状玻璃纤维,如在 US 5013768 中所述。

[0261] 如上文所述,其它合适的组分 (d) 为表面活性剂和分散剂和其它组分,特别是为了支持颜料或着色剂在该配制剂中的应用。

[0262] 优选对颜料进行表面处理以使颜料容易分散并稳定所得颜料分散体。表面处理剂例如为表面活性剂、聚合物分散剂、通用的组织改进剂、颜料衍生物及其混合物。尤其优选本发明着色剂组合物包含至少一种聚合物分散剂和/或至少颜料衍生物。

[0263] 合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂如烷基苯-或烷基萘-磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐或萘甲醛磺酸盐;阳离子表面活性剂包括例如季盐如苄基三丁基氯化铵;或者非离子或两性表面活性剂,如分别为聚氧乙烯表面活性剂和烷基-或酰胺基-丙基甜菜碱。

[0264] 表面活性剂的举例性实例为聚氧乙烯烷基醚如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚和聚氧乙烯油基醚；聚氧乙烯烷基苯基醚如聚氧乙烯辛基苯基醚和聚氧乙烯壬基苯基醚；聚乙二醇二酯如聚乙二醇二月桂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯；脱水山梨醇脂肪酸酯；脂肪酸改性的聚酯；叔胺改性的聚氨酯；聚乙烯亚胺；可以商标名 KP (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 的产品)、Polyflow (KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltd 的产品)、F-Top (Tochem Products Co., Ltd 的产品)、MEGAFAC (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 的产品)、Fluorad (Sumitomo 3M Ltd 的产品)、Asahi Guard and Surfion (Asahi Glass Co., Ltd 的产品) 获得的那些；等等。

[0265] 这些表面活性剂可以单独使用或以两种或更多种的混合物使用。

[0266] 表面活性剂通常以基于 100 重量份着色剂组合物为 50 重量份或更少, 优选 0-30 重量份的量使用。

[0267] 聚合物分散剂包括具有颜料亲合性基团的高分子量聚合物。实例为：例如由苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺构成的统计共聚物, 以及通过后修饰改性的这种统计共聚物；例如由苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺构成的嵌段共聚物和/或梳型聚合物, 以及通过后修饰改性的这种嵌段共聚物和/或梳型聚合物；聚乙烯亚胺, 其例如用聚酯接枝；聚胺, 其例如用聚酯接枝；和多种(改性)聚氨酯。

[0268] 也可以使用聚合物分散剂。合适的聚合物分散剂例如为 BYK's **DISPERBYK®** 101、115、130、140、160、161、162、163、164、166、168、169、170、171、180、182、2000、2001、2009、2020、2025、2050、2090、2091、2095、2096、2150、Ciba Specialty Chemicals' **Ciba® EFKA®** 4008、4009、4010、4015、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4310、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560, Ajinomoto Fine Techno's **PB®711**、821、822、823、824、827, Lubrizol's **SOLSPERSE®** 1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095 及其组合。

[0269] 优选使用 **Ciba® EFKA®** 4046、4047、4060、4300、4310、4330、4340、**DISPERBYK®** 161、162、163、164、165、166、168、169、170、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2105、2150、**PB®711**、821、822、823、824、827、**SOLSPERSE®** 24000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095 及其组合作为分散剂。

[0270] 合适的组织改进剂例如为脂肪酸如硬脂酸或山萘酸和脂肪胺如月桂胺和硬脂胺。另外, 脂肪醇或乙氧基化脂肪醇多元醇如脂族 1,2- 二醇或环氧化大豆油、蜡、树脂酸和树脂酸盐可以用于该目的。

[0271] 合适的颜料衍生物例如为酞菁铜衍生物如 Ciba Specialty Chemicals' **Ciba® EFKA®** 6745, Lubrizol's **SOLSPERSE®** 5000、12000, BYK's SYNERGIST 2100 和偶氮衍生物如 **Ciba® EFKA®** 6750、**SOLSPERSE®** 22000 和 SYNERGIST 2105。

[0272] 上述用于颜料的分散剂和表面活性剂例如用在用作抗蚀剂配制剂的本发明组合物中, 特别是用在滤色器配制剂中。

[0273] 本发明的目的还有包含分散剂或分散剂混合物作为其它添加剂 (d) 的上述可光聚合组合物以及包含颜料或颜料混合物作为其它添加剂 (d) 的上述可光聚合组合物。

[0274] 根据应用领域和本领域所要求的性能选择添加剂 (d)。上述添加剂是本领域常用的,因此以各应用中常用的量添加。

[0275] 粘结剂 (e) 也可以加入本发明组合物中。当可光聚合化合物为液体或粘性物质时,这特别合适。粘结剂的量相对总固体含量可例如为 2-98 重量%,优选 5-95 重量%,尤其是 20-90 重量%。根据应用领域和该领域所要求的性能选择粘结剂,如在含水和有机溶剂体系中的显像能力、与基底的粘附力和对氧气的敏感性。

[0276] 合适粘结剂的实例为分子量为约 2000-2000000,优选 3000-1000000 的聚合物。可碱显像粘结剂的实例为具有羧酸官能作为侧基的丙烯酸聚合物,如通常已知的通过烯键式不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸、2-羧乙基(甲基)丙烯酸、2-羧丙基(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯与一种或多种选自如下的单体共聚得到的共聚物:(甲基)丙烯酸的酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸 6,7-环氧庚酯;乙烯基芳族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、乙烯基苄基缩水甘油醚;酰胺型不饱和化合物、(甲基)丙烯酰胺二丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺;和聚烯烃型化合物如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等;甲基丙烯腈、甲基异丙烯基酮、单-2-[(甲基)丙烯酰氧基]乙基琥珀酸酯、N-苯基马来酰亚胺、马来酸酐、乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、新戊酸乙酯、聚苯乙烯大分子单体或聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体。共聚物的实例为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与丙烯酸或甲基丙烯酸和与苯乙烯或取代苯乙烯、酚醛树脂如线型酚醛树脂、(多)羟基苯乙烯的共聚物,和羟基苯乙烯与丙烯酸烷基酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物。共聚物的优选实例为甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/苯乙烯的共聚物、甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟乙酯的共聚物、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸/苯乙烯的共聚物、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟苯酯的共聚物。可溶剂显像的粘结剂聚合物的实例为聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸苄酯-共-甲基丙烯酸羟乙酯-共-甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸苄酯-共-甲基丙烯酸);纤维素酯和纤维素醚如乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素;聚乙烯基缩丁醛、聚乙烯基缩甲醛、环化橡胶,聚醚如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和聚四氢呋喃;聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/亚乙烯基共聚物、亚乙烯基氯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的共聚物、聚乙酸乙烯酯、共聚(乙烯/乙酸乙烯酯)、聚合物如聚己内酰胺和聚(己二酰六亚甲基二胺)和聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(六亚甲基二醇琥珀酸酯)和聚酰亚胺粘结剂树脂。

[0277] 本发明聚酰亚胺粘结剂树脂可以为溶剂可溶性聚酰亚胺或聚酰亚胺前体如聚(酰胺酸)。

[0278] 优选包含甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物作为粘结剂聚合物 (e) 的可光聚合组合物。

[0279] 其它感兴趣的为如在 JP 10-171119-A 中所述的聚合物粘结剂组分, 特别是用在滤色器中的聚合物粘结剂组分。

[0280] 可光聚合组合物可以用于各种目的, 例如用作印刷墨如丝网印刷墨、用于胶版印刷或苯胺印刷的墨, 用作罩面清漆, 用作白色或彩色罩面漆, 如用于木材或金属的那些, 用作粉末涂料, 用作尤其是用于纸、木材、金属或塑料的涂覆材料, 用作用于建造建筑物和路标的可日光固化的涂料, 用于影像再现技术, 用于全息记录材料, 用于图像记录技术或生产可以用有机溶剂或含水碱显像的印刷板, 用于生产用于丝网印刷的掩模, 用作牙齿填充组合物, 用作粘合剂, 用作压敏粘合剂, 用作层合树脂, 用作蚀刻抗蚀剂、阻焊剂、电镀抗蚀剂或永久抗蚀剂, 液膜和干膜, 用作可光结构化电介质, 用于印刷电路板和电子电路, 用作生产用于各种显示装置的滤色器的抗蚀剂或在等离子显示板和电致发光显示器的生产工艺中产生结构的抗蚀剂, (例如在 US5853446、EP863534、JP 09-244230-A、JP10-62980-A、JP08-171863-A、US5840465、EP855731、JP05-271576-A、JP 05-67405-A 中所述) 用于生产全息数据存储 (HDS) 材料, 用于生产光学开关、光栅 (干涉光栅)、照明电路, 用于通过 mass 固化 (在透明模具中 UV 固化) 或通过立体雕刻术 (stereolithography) 生产三维物品, 如在 US4575330 中所述, 用于生产复合材料 (例如苯乙烯聚酯, 其如果需要可以包含玻璃纤维和 / 或其它纤维和其它助剂) 和其它厚的分层组合物, 用于涂覆或密封电子组件和集成电路, 或者用作光纤涂料, 或者用于生产光学透镜如接触透镜或 Fresnel 透镜。本发明组合物另外适于生产医疗设备、辅助设备或植入物。本发明组合物另外适于制备具有向热型凝胶, 如在 DE19700064 和 EP678534 中所述。

[0281] 本发明光敏引发剂可以额外用作乳液聚合、成珠聚合或悬浮聚合的引发剂, 用作用于固定液晶单体和低聚物的有序状态的聚合引发剂, 或者用作固定有机材料上的染料的引发剂。

[0282] 在涂覆材料中, 通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物, 其也可以另外包含单不饱和单体。这里主要指示涂覆膜的性能的是预聚物, 本领域技术人员能够通过改变它影响固化膜的性能。多不饱和单体用作赋予该膜不溶性的交联剂。单不饱和单体用作反应性稀释剂, 其用于降低浓度而不需要使用溶剂。

[0283] 不饱和聚酯树脂通常与单不饱和单体, 优选与苯乙烯一起用在双组份体系中。对于光致抗蚀剂, 通常使用特定的单组份体系, 例如聚马来酰亚胺、聚查耳酮或聚酰亚胺, 如在 DE 2308830 中所述。

[0284] 所述新型光敏引发剂也可以用于可辐射固化的粉末涂料的聚合。粉末涂料可以基于固体树脂和含有反应性双键的单体, 例如马来酸酯、乙烯醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其混合物。可自由基 UV 固化的粉末涂料可以通过混合不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺 (例如甲基丙烯酰胺基甘醇酸甲酯) 和新型自由基光敏引发剂配制, 这种配制剂例如描述于 M. Wittig 和 Th. Gohmann 在 Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 中的论文 "Radiation Curing of Powder Coating" 中。该粉末涂料还可以含粘结剂, 例如在 DE 4228514 和 EP 636669 中所述。可自由基 UV 固化粉末涂料也可以通过混合不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯醚和与新型光敏引发剂 (或者光敏引发剂混合物)

配制。粉末涂料也可以包含如在 DE 4228514 和 EP 636669 中所述的粘结剂。可 UV 固化粉末涂料可以额外包含白色或彩色颜料。例如,优选金红石型二氧化钛可以至多 50 重量%的浓度使用以使固化粉末涂料具有良好的遮盖力。该程序通常包括将粉末静电或摩擦静电喷涂至基底如金属或木材商,通过加热使粉末熔融,形成平滑膜之后,用紫外线和 / 或可见光将涂层辐射固化,使用例如中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯。可辐射固化粉末涂料与它们可热固化对应物相比的特别优点是可以延迟粉末颗粒熔融之后的流动时间以确保形成平滑、高光泽的涂层。与可热固化体系相反,可辐射固化粉末涂料可以在较低温度下配制成熔体,而没有缩短它们寿命的不良效果。为此,它们适合作为热敏基底如木材或塑料的涂料。除了所述新型光敏引发剂体系,粉末涂料配制剂也可以包含 UV 吸收剂。合适的实例在上文 1-8 部分中列出。

[0285] 所述新型可光固化组合物例如适合作为所有种类基底的涂覆材料,如木材、织物、纸、陶瓷、玻璃、塑料如聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃或乙酸纤维素,尤其是膜的形式,以及金属如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 和 GaAs、Si 或 SiO₂, 意欲在其上施加保护层或借助图案式曝光产生图案。

[0286] 所述新型辐射敏感组合物还可用作负型抗蚀剂 (negative resist), 其对光具有非常高的敏感性且能够在含水碱性介质中显像而不溶胀。它们适于生产凸版印刷、平板印刷、凹版印刷形式或丝网印刷形式,用于生产凸版复制品,例如用于生产盲文文件,用于生产邮票,用在化学研磨中或用作集成电路生产中的微抗蚀剂。该组合物另外可以用作可光图案化电介质层或涂层、电脑芯片、印刷板和其它电气或电子组件生产中的包封材料和绝缘涂层。可能的层支撑物和涂覆基底的加工条件是多种多样的。

[0287] 所述新型组合物还涉及光敏热固性树脂组合物和通过使用其形成阻焊膜图案的方法,更特别涉及用作生产印刷电路板、精密制造金属制品、蚀刻玻璃和石头制品、浮雕塑料制品和制备印刷板的材料及特别用作印刷电路板的阻焊剂的材料的新颖光敏热固性树脂组合物,并涉及通过以下步骤形成阻焊膜图案:将树脂组合物层通过具有图案的光掩模选择性地暴露于光化射线,并将该层的未暴露部分显像。

[0288] 阻焊剂为在将给定部分焊接至印刷电路板过程中使用的物质以防止熔融的焊料粘附在不相关部分并保护电路。因此要求具有诸如高粘附力、绝缘强度、耐焊温度、耐溶剂、耐碱、耐酸和耐镀的性能。

[0289] 因为本发明可光固化组合物具有良好的热稳定性且足以抵抗氧的抑制,所以它们特别适合生产滤色器或彩色嵌镶系统,如在 EP320264 中所述。滤色器通常用于生产平板显示器如 LCD、PDP(等离子平板显示器)、EL(电致发光)显示器和投影系统、图像传感器、CCD(电荷耦合器件)和 CMOS(互补金属氧化物半导体)、用于扫描仪的传感器、数字照相机和摄影机。

[0290] 滤色器通常通过在玻璃基底上形成红、绿和蓝色像素及黑色基体 (black matrix) 而制备。在这些方法中,可以使用本发明可光固化组合物。特别优选的使用方法包括将红、绿和蓝色的色料、染料和颜料加至本发明光敏树脂组合物中,用该组合物涂覆基底,用短热处理干燥该涂层,将该涂层图案式暴露于光化辐射,随后在碱性显像剂水溶液中显像图案并任选热处理。因此,通过随后以任何所需顺序逐层施加红色、绿色和蓝色着色的涂料,该方法可以生产具有红、绿和蓝色像素的滤色层。

[0291] 显像通过用合适的碱性显像溶液洗去未聚合区域而进行。重复该工艺直到形成具有多种颜色的图像。

[0292] 在本发明光敏树脂组合物中,使用其中在透明基底上形成至少一个或多个像元,然后从该透明基底的没有形成上述像元的一侧曝光的方法,可以将上述像元用作遮光掩模。此时,例如在全部曝光的情况下,不需要掩模的位置调整,并且不需要担心其位置滑移。而且,可以将未形成上述像元的所有区域固化。此外,在这种情况下,也可以显像并除去由于部分使用遮光掩模而在其上未形成上述像元的一部分区域。

[0293] 因为在每种情况下,在之前形成的像元和之后形成的像元之间没有形成间隙,所以本发明组合物适于例如用于滤色器的形成材料。具体而言,将红色、绿色和蓝色的色料、染料和颜料加至本发明光敏树脂组合物,重复形成图像的工艺直到形成红色、绿色和蓝色像元。然后,将添加有例如黑着色材料、染料和颜料的光敏树脂组合物提供在整个面上。可以在其上提供全部曝光(或经由遮光掩模提供部分曝光)以在红色、绿色和蓝色的像元之间的全部空间(或者除遮光掩模部分区域之外的所有空间)形成黑色像元。

[0294] 除了其中光敏树脂组合物涂覆在基底上并干燥的工艺之外,本发明光敏树脂组合物也可以用作层转移材料。即,该光敏树脂组合物以层的形式直接提供在临时支撑物上,优选在聚对苯二甲酸乙二酯膜上,或在提供有遮氧层和剥离层或剥离层和遮氧层的聚对苯二甲酸乙二酯膜上。通常,由合成树脂制备的可去除的盖片层压在其上以用于在处理中保护。此外,还可以施加层结构,在该层结构中碱溶性热塑性树脂层和中间层提供在临时支撑物上,在其上进一步提供光敏树脂组合物层(JP 5-173320-A)。

[0295] 在使用过程中将上述盖片去除,将光敏树脂组合物层层压在永久支撑物上。随后,当提供有遮氧层和剥离层时,剥离在那些层和临时支撑物之间进行,当提供有剥离层和遮氧层时,剥离在剥离层和遮氧层之间进行,当没有提供剥离层或遮氧层时,剥离在临时支撑物和光敏树脂组合物层之间进行,并去除临时支撑物。

[0296] 金属支撑物、玻璃、陶瓷和合成树脂膜可以用作滤色器的支撑物。特别优选透明且具有优异的尺寸稳定性的玻璃和合成树脂膜。

[0297] 光敏树脂组合物层的厚度通常为 0.1-50 微米,特别是 0.5-5 微米。

[0298] 如果本发明光敏树脂组合物包含碱溶性树脂或碱溶性单体或低聚物,则稀释的碱性物质水溶液可以用作该组合物的显像溶液,而且也包括通过向其中添加少量水混溶性有机溶剂而制备的显像剂溶液。

[0299] 合适碱性材料的实例包括碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠和氢氧化钾)、碱金属碳酸盐(例如碳酸钠和碳酸钾)、碱金属碳酸氢盐(例如碳酸氢钠和碳酸氢钾)、碱金属硅酸盐(例如硅酸钠和硅酸钾)、碱金属偏硅酸盐(例如偏硅酸钠和偏硅酸钾)、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、吗啉、四烷基氢氧化铵(例如四甲基氢氧化铵)或磷酸三钠。碱性物质的浓度为 0.01-30 重量%, pH 优选为 8-14。

[0300] 可与水混溶的合适的有机溶剂包括甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、双丙酮醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、二甘醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苄醇、丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、2-戊酮、 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲酯、 ϵ -己内酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。可与水混溶的有机溶剂的浓度为 0.1-30

重量%。

[0301] 此外,可以添加公知的表面活性剂。表面活性剂的浓度优选为 0.001-10 重量%。

[0302] 本发明光敏树脂组合物也可以用不含碱性化合物的有机溶剂显像,包括两种或更多种溶剂的混合物。合适的溶剂包括甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、双丙酮醇、双丙酮醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、二甘醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苜醇、丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、2-戊酮、 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲酯、 ϵ -己内酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。任选,可以向这些溶剂中加入水,只要仍获得清澈溶液且维持该光敏组合物未曝光区的足够溶解度。

[0303] 显像剂溶液可以以本领域技术人员已知的所有形式使用,例如以槽液、胶泥或喷涂液的形式使用。为了去除光敏树脂组合物层的未固化部分,可以将诸如摩擦与旋转刷的方法结合,以及将诸如摩擦与湿抹的方法结合。通常,显像溶液的温度优选在约室温至 40°C。显像时间根据光敏树脂组合物的具体种类、显像溶液的碱度和温度及有机溶剂(如果添加的话)的种类和浓度而改变。通常为 10 秒至 2 分钟。可以在显像处理之后进行漂洗步骤。

[0304] 优选在显像处理之后进行最终热处理。因此,将具有通过曝光光聚合的层(下文称为光固化层)的支撑物在电炉和干燥器中加热,或者将该光固化层用红外灯辐照或在电热板上加热。加热温度和时间取决于所用的组合物和所形成层的厚度。一般而言,加热优选在约 120°C - 约 250°C 下进行约 5 分钟 - 约 60 分钟。

[0305] 本发明组合物,包括着色的滤色器抗蚀剂组合物可以包含的颜料优选为加工过的颜料,例如通过将颜料精细分散在至少一种选自丙烯酸系树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、马来酸树脂和乙基纤维素树脂的树脂的颜料中制备的粉状或糊状产品。

[0306] 红色颜料包含例如单独的葱醌型颜料、单独的二酮基吡咯并吡咯颜料、它们的混合物或由它们中至少一种和双偶氮型黄色颜料或异吡啶啉型黄色颜料组成的混合物,特别是单独的 C. I. 颜料红 177,单独的 C. I. 颜料红 254, C. I. 颜料红 177 与 C. I. 颜料红 254 的混合物或由 C. I. 颜料红 177 和 C. I. 颜料红 254 中至少一种与 C. I. 颜料黄 83 或 C. I. 颜料黄 139 组成的混合物(“C. I.”指的是颜色索引(Color Index),是本领域技术人员已知的和公知的)。

[0307] 颜料的其它合适的实例为 C. I. 颜料红 9、97、105、122、123、144、149、168、176、179、180、185、202、207、209、214、222、242、244、255、264、272 和 C. I. 颜料黄 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 和 C. I. 颜料橙 43。

[0308] 红色染料的实例为 C. I. 溶剂红 25、27、30、35、49、83、89、100、122、138、149、150、160、179、218、230、C. I. 直接红 20、37、39、44 和 C. I. 酸性红 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. 碱性红 12、13, C. I. 分散红 5、7、13、17 和 58。红色染料可以与黄色和 / 或橙色染料组合使用。

[0309] 绿色颜料包含例如单独的卤代酞菁型颜料或气与双偶氮型黄色颜料、喹啉酮型黄色颜料或金属配合物的混合物,特别是单独的 C. I. 颜料绿 7,单独的 C. I. 颜料绿 36,或者由 C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 36 中至少一种与 C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 138 或 C. I. 颜

料黄 150 组成的混合物。其它合适的绿色颜料为 C. I. 颜料绿 15、25 和 37。

[0310] 合适绿色染料的实例为 C. I. 酸性绿 3、9、16, C. I. 碱性绿 1 和 4。合适蓝色颜料的实例为酞菁型颜料,其单独使用或者与二噁嗪型紫色颜料组合使用,例如单独的 C. I. 颜料蓝 15:6、C. I. 颜料蓝 15:6 与 C. I. 颜料紫 23 的组合。蓝色颜料的其它实例为 C. I. 颜料蓝 15:3、15:4、16、22、28 和 60。其他合适的颜料为 C. I. 颜料紫 14、19、23、29、32、37、177 和 C. I. 橙 73。

[0311] 合适蓝色染料的实例为 C. I. 溶剂蓝 25、49、68、78、94, C. I. 直接蓝 25、86、90、108, C. I. 酸性蓝 1、7、9、15、103、104、158、161, C. I. 碱性蓝 1、3、9、25 和 C. I. 分散蓝 198。

[0312] 用于黑色基体的光聚合组合物的颜料优选包含选自炭黑、钛黑和氧化铁中的至少一种。然而,也可以使用整体上产生黑色外观的其它颜料的混合物。例如,也可以单独或组合使用 C. I. 颜料黑 1、7 和 31。

[0313] 用于滤色器的染料的其它实例为 C. I. 溶剂黄 2、5、14、15、16、19、21、33、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162, C. I. 分散黄 3、4、7、31、54、61、201, C. I. 直接黄 1、11、12、28, C. I. 酸性黄 1、3、11、17、23、38、40、42、76、98, C. I. 碱性黄 1, C. I. 溶剂紫 13、33、45、46, C. I. 分散紫 22、24、26、28, C. I. 酸性紫 49, C. I. 碱性紫 2、7、10, C. I. 溶剂橙 1、2、5、6、37、45、62、99, C. I. 酸性橙 1、7、8、10、20、24、28、33、56、74, C. I. 直接橙 1, C. I. 分散橙 5, C. I. 直接棕 6、58、95、101、173, C. I. 酸性棕 14, C. I. 溶剂黑 3、5、7、27、28、29、35、45 和 46。

[0314] 在生产滤色器的一些特定情况下,使用补色黄色、洋红、蓝绿色和任选绿色代替红色、绿色和蓝色。作为用于这种类型滤色器的黄色,可以使用上述黄色颜料和染料。适于洋红色的着色剂的实例为 C. I. 颜料红 122、144、146、169、177, C. I. 颜料紫 19 和 23。蓝绿色的实例为铝酞菁颜料、钛酞菁颜料、钴酞菁颜料和锡酞菁颜料。

[0315] 对于任何颜色,可以使用两种以上颜料的组合。在滤色器应用中尤其合适的是通过将上述颜料精细分散在树脂中制备的粉状加工颜料。

[0316] 颜料在全部固体组分(各种颜色的颜料和树脂)中的浓度例如为 5-80 重量%,特别是 20-45 重量%。

[0317] 在滤色器抗蚀剂组合物中的颜料的优选平均粒径小于可见光的波长(400-700nm)。特别优选 < 100nm 的平均粒径。

[0318] 如果需要,可以通过用分散剂预处理颜料以改进颜料在液体配制剂中的分散稳定性使颜料在光敏组合物中稳定。上文描述了合适的添加剂。

[0319] 优选,本发明滤色器抗蚀剂组合物另外含有至少一种可加聚的单体化合物作为组分(a)。

[0320] 烯键式不饱和化合物(a)包含一个或多个烯属双键。它们可以具有低(单体)或高(低聚)分子量。含有双键的化合物的实例为(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸烷基、羟烷基或氨基烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、正丙酯、异丙酯、正己酯、环己酯、2-乙基己酯、异冰片酯、苄酯、2-羟乙酯、2-羟丙酯、甲氧基乙酯、乙氧基乙酯、甘油酯、苯氧基乙酯、甲氧基二甘醇酯、乙氧基二甘醇酯、聚乙二醇酯、聚丙二醇酯、缩水甘油酯、N,N-二甲基氨基乙酯和 N,N-二乙基氨基乙酯。其它实例为(甲基)丙烯腈,(甲基)丙烯酰胺,N-取代(甲基)丙烯酰胺如 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基

(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺和N-(甲基)丙烯酰基吗啉,乙烯基酯如乙酸乙烯酯,乙烯基醚如异丁基乙烯基醚、苯乙烯、烷基-、羟基-和卤代苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、氯乙烯和偏二氯乙烯。

[0321] 具有较高分子量的多不饱和化合物(低聚物)的实例为聚酯、聚氨酯、聚醚和聚酰胺,其包含烯键式不饱和羧酸酯。

[0322] 特别合适的实例为烯键式不饱和羧酸与多元醇或聚环氧化物的酯。

[0323] 不饱和羧酸的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸如亚麻酸或油酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0324] 合适的多元醇为芳族多元醇,特别是脂族和脂环族多元醇。芳族多元醇的实例为氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟苯基)甲烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(4-羟苯基)六氟丙烷、9,9-双(4-羟苯基)芴、线型酚醛清漆和可熔酚醛树脂。脂族和脂环族多元醇的实例为具有优选2-12个碳原子的亚烷基二醇如乙二醇,1,2-或1,3-丙二醇,1,2-、1,3-或1,4-丁二醇,戊二醇,己二醇,辛二醇,十二烷二醇,二甘醇,三甘醇,分子量优选为200-1500的聚乙二醇,1,3-环戊二醇,1,2-、1,3-或1,4-环己二醇,1,4-二羟基甲基环己烷,甘油,三乙醇胺,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,季戊四醇,季戊四醇单草酸酯,季戊四醇,季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚,季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚,山梨醇,2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]甲烷,2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷和9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴。其它合适的多元醇为在聚合物链或侧基中含有羟基的聚合物和共聚物,实例为包含乙烯醇或包含(甲基)丙烯酸羟烷酯的均聚物或共聚物。其它合适的多元醇为具有端羟基的酯和氨基甲酸酯。

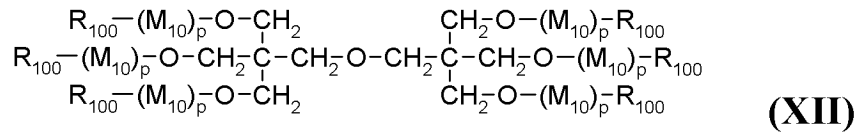
[0325] 多元醇可以用一种不饱和羧酸或用不同不饱和羧酸部分或完全酯化,并且在部分酯中,自由羟基可以被改性,例如用其它羧酸醚化或酯化。

[0326] 基于多元醇的酯的实例为三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧丙基)醚、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯单草酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯单(2-羟乙基)醚、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、山梨醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇五(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、酯类低聚物(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯和三(甲基)丙烯酸酯、分子量为200-1500的聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、季戊四醇三衣康酸酯、季戊四醇五衣康酸酯、季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亚甲基二醇二衣康酸酯、山梨醇四衣康酸酯、乙二醇二巴豆酸酯、四亚甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、乙二醇二马来酸酯、二甘醇二马

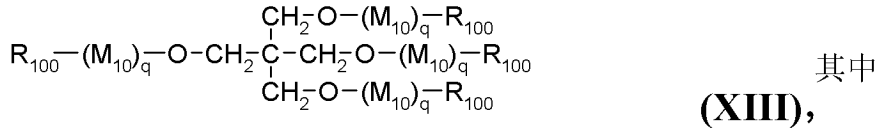
来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨醇四马来酸酯,或它们的混合物。

[0327] 其它实例为以下式 (XII) 和 (XIII) 显示的季戊四醇和季戊四醇衍生物:

[0328]



[0329]



[0330] M_{10} 为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O]}-$,

[0331] R_{100} 为 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,

[0332] p 为 0-6 (p 总共为 3-24), q 为 0-6 (q 总共为 2-16)。

[0333] 聚环氧化物的实例为基于上述多元醇和表氯醇的那些。典型的实例为双(4-缩水甘油氧苯基)甲烷、2,2-双(4-缩水甘油氧苯基)丙烷、2,2-双(4-缩水甘油氧苯基)六氟丙烷、9,9-双(4-缩水甘油氧苯基)芴、双[4-(2-缩水甘油氧乙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧乙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双[4-(2-缩水甘油氧乙氧基)苯基]芴、双[4-(2-缩水甘油氧丙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧丙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧丙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双[4-(2-缩水甘油氧丙氧基)苯基]芴和苯酚的缩水甘油醚及甲酚-线型酚醛清漆。

[0334] 基于聚环氧化物的组分 (a) 的典型实例为 2,2-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基}苯基]丙烷、2,2-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基乙氧基}苯基]丙烷、9,9-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基}苯基]芴、9,9-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基乙氧基}苯基]芴及基于线型酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物。

[0335] 由上述多元醇或聚环氧化物与具有羟基的不饱和化合物如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、乙烯醇反应得到的聚醚也可以用作组分 (a)。

[0336] 适合作为组分 (a) 的还有相同或不同不饱和羧酸与具有优选 2-6 个,尤其是 2-4 个氨基的芳族、脂环族和脂族多胺的酰胺。这种多胺的实例为乙二胺,1,2-或 1,3-丙二胺,1,2-、1,3-或 1,4-丁二胺,1,5-戊二胺,1,6-己二胺,辛二胺,亚十二烷基二胺,1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺,苯二胺,二亚苯基二胺,二 β -氨基乙基醚,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,二(β -氨基乙氧基)-或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺为优选在侧链中具有额外氨基的聚合物和共聚物和具有端氨基的酰胺低聚物。这种不饱和酰胺的实例为亚甲基双丙烯酰胺、1,6-六亚甲基二丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、双(甲基丙烯酰胺基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰胺基乙酯和 $\text{N}[(\beta\text{-羟基乙氧基})\text{乙基}]$ 丙烯酰胺。

[0337] 其它实例为衍生自多异氰酸酯和具有羟基的不饱和化合物或衍生自多异氰酸酯、多元醇和具有羟基的不饱和化合物的不饱和氨基甲酸酯。

[0338] 其它实例为在链中具有烯键式不饱和基团的聚酯、聚酰胺或聚氨酯。合适的饱和

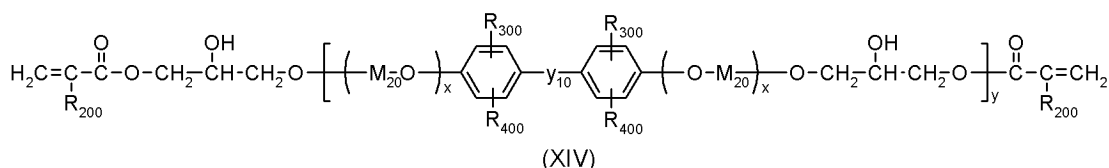
和聚酯和聚酰胺还衍生自例如马来酸和二醇或二胺。一些马来酸可以被其它二元羧酸代替。聚酯和聚酰胺也可以衍生自二元羧酸和烯键式不饱和二醇或二胺,尤其是衍生自具有较长链如具有 6-20 个碳原子的链的那些。聚氨酯的实例为由饱和或不饱和二异氰酸酯和不饱和或相应地饱和二醇组成的那些。

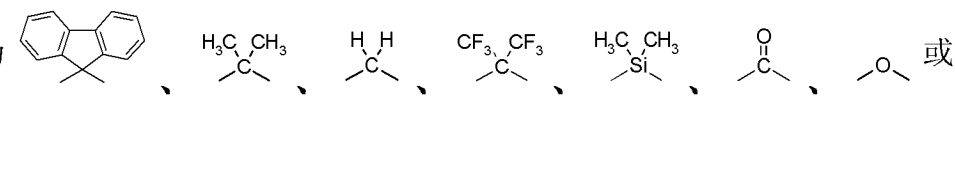

[0339] 在侧链中具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的其它合适聚合物例如溶剂可溶性或碱溶性的具有连接在主链上或分子中酯基上的可光聚合侧基的聚酰亚胺前体,例如聚(酰胺酸酯)化合物,即,根据 EP 624826 的那些。这些低聚物或聚合物可以任选用反应性稀释剂如多官能(甲基)丙烯酸酯配制以制备高敏感性聚酰亚胺前体抗蚀剂。

[0340] 组分 a) 的其它实例还有在分子结构内具有至少一个羧基官能和至少两个烯键式不饱和基团的聚合物或低聚物,如通过苯酚或甲酚线型酚醛清漆环氧树脂和不饱和单羧酸反应的产物与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的树脂,例如市售产品如 EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD。多元酸酐的实例为马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、戊烯二酸酐、柠康酸酐、二甘醇酸酐、亚氨基二乙酸酐、1,1-环戊烷二乙酸酐、3,3-二甲基戊二酸酐、3-乙基-3-甲基戊二酸酐、2-苯基戊二酸酐、高邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、氯菌酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐和二苯醚四甲酸二酐。

[0341] 其它实例为式 (XIV) 化合物与一种或多种上述多元酸酐的缩聚反应和/或加成反应的产物:

[0342]



[0343] 其中 Y_{10} 为  或  ;

[0344] R_{200} 为氢或甲基,

[0345] R_{300} 和 R_{400} 彼此独立地为氢、甲基、Cl 或 Br, M_{20} 为具有 1-10 个碳原子的取代或未取代的亚烷基, x 为 0-5, 且 y 为 1-10。作为组分 (a) 的这种化合物的实例描述于 JP2002-206014A、JP2004-69754A、JP2004-302245A、JP2005-77451A、JP2005-316449A、JP2005-338328A 和 JP3754065B2 中。

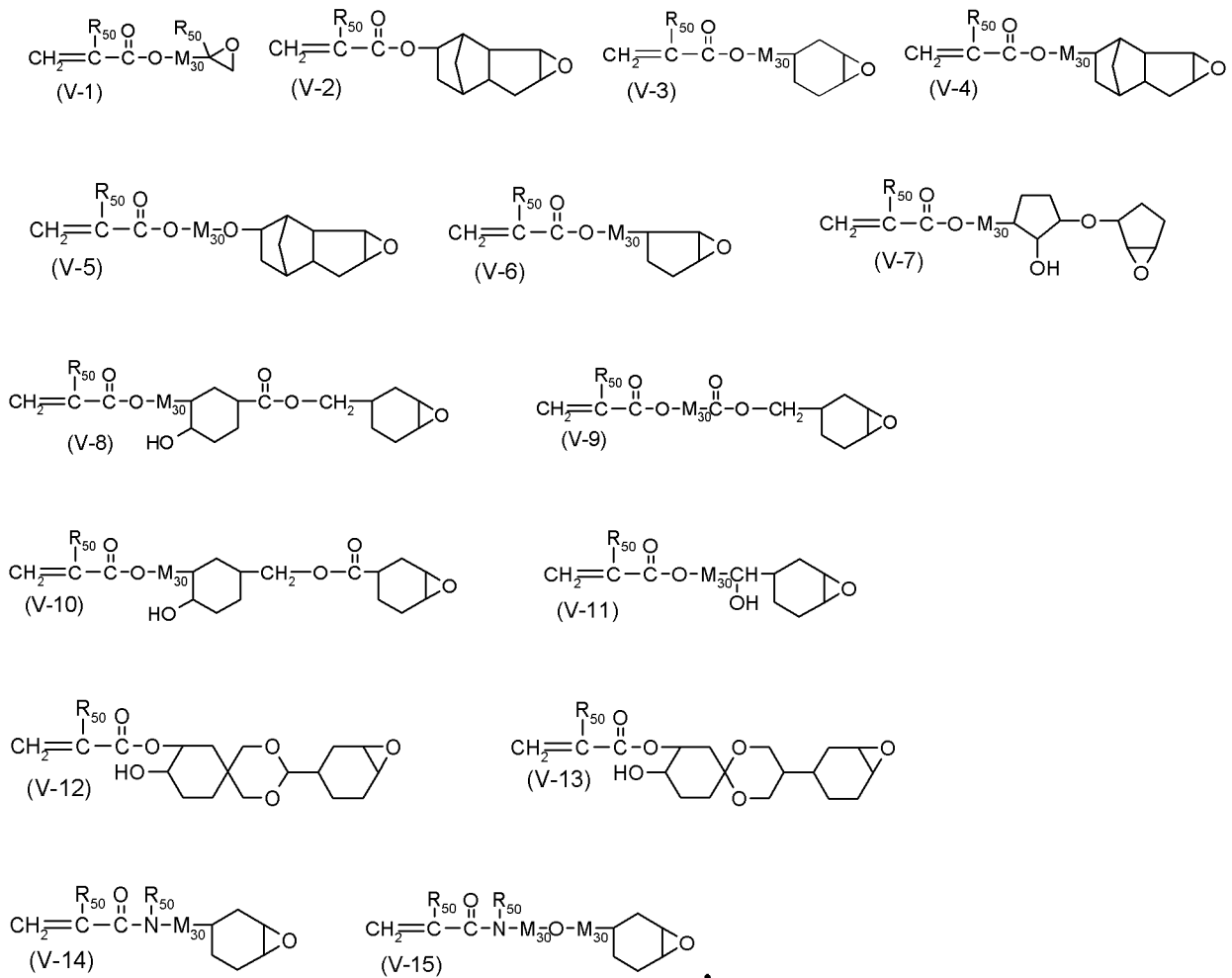
[0346] 上述聚合物或低聚物的分子量例如约 1000-1000000, 优选 2000-200000, 酸值为约 10-200mg KOH/g, 优选 20-180mg KOH/g。

[0347] 优选的可光聚合组合物包含在分子中具有至少两个烯键式不饱和键和至少一个羧基官团的化合物作为组分 (a), 特别是通过将含有环氧基团的不饱和化合物加成至含有羧基官团的聚合物的部分羧基得到的反应产物或者下文所示化合物与一种或多种多元酸酐的反应产物。其它优选的组分 (a) 包括由式 XIV 化合物与一种或多种多元酸酐反应得到的化合物。

[0348] 其它实例为通过将含有环氧基团的不饱和化合物加成至含有羧基团的聚合物的部分羧基得到的反应产物。作为含羧酸的聚合物,由不饱和羧酸化合物与一种或多种可聚合化合物反应得到的上述粘结剂聚合物,例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯的共聚物,(甲基)丙烯酸、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯和(甲基)丙烯酸苄酯的共聚物、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸苄酯的共聚物、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸的共聚物等。

[0349] 以下式 (V-1)-(V-15) 中给出了具有环氧基团的不饱和化合物的实例:

[0350]



[0351] 其中 R_{50} 为氢或甲基, M_{30} 为具有 1-10 个碳原子的取代或未取代的亚烷基。

[0352] 在这些化合物中,特别优选具有脂环族环氧基团的化合物,因为这些化合物具有与含羧基树脂的高反应性,因此可以缩短反应时间。这些化合物另外不会引起反应过程中的胶凝化,可以使反应稳定地进行。另一方面,从敏感性和热阻方面看,丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯是有利的,因为它们具有低分子量并可以产生高酯化转化率。

[0353] 上述化合物的具体实例为例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸的共聚物或甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸的共聚物与(甲基)丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯的反应产物。

[0354] 可以使用具有羟基的不饱和化合物如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和甘油单(甲基)丙烯酸酯代替上述含环氧基团的不饱和化合物作为与含羧基团的聚合物的反应物。

[0355] 其它实例为含酸酐聚合物的半酯,例如马来酸酐和一种或多种其它可聚合化合物的共聚物与具有醇羟基的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯或具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯如式(V-1)-(V-15)中所述化合物的反应产物。

[0356] 具有醇羟基的聚合物如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯和苯乙烯的共聚物与(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酰氯的反应产物也可以用作组分(a)。

[0357] 其它实例为具有末端不饱和基团的聚酯与多元酸酐的反应产物,所述聚酯由二元酸酐与具有至少两个环氧基团的化合物反应,以及进一步与不饱和化合物反应得到。

[0358] 其它实例为通过将含环氧基团的(甲基)丙烯酸化合物加成至上述含羧酸的聚合物的所有羧基得到的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应得到的树脂。

[0359] 可光聚合化合物可以单独使用或以任何所需混合物的形式使用。

[0360] 在滤色器抗蚀剂组合物中,可光聚合组合物中含有的单体的总量为优选 5-80 重量%,特别是 10-70 重量%,基于该组合物的总固含量,即除溶剂外所有组分的量。

[0361] 作为用在滤色器抗蚀剂组合物中的可溶于碱性水溶液但不可溶于水的粘结剂,可以使用例如在分子中具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的均聚物或者它们两种或更多种的共聚物,一种或多种具有一个或多个可与这些化合物共聚的不饱和键且不含酸基的可聚合化合物的共聚物。这种化合物可以通过使一种或多种在分子中具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的低分子化合物与一种或多种具有一个或多个可与这些化合物聚合的不饱和键且不含酸基的可聚合化合物共聚得到。酸基的实例为 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2NHCO$ 、酚羟基、 $-SO_2NH-$ 和 $-CO-NH-CO-$ 。其中特别优选具有 $-COOH$ 的高分子化合物。

[0362] 优选,滤色器抗蚀剂组合物中的有机聚合物粘结剂包括含至少不饱和有机酸化合物如丙烯酸、甲基丙烯酸等作为可加聚单体单元的碱溶性共聚物。优选使用不饱和有机酸酯化合物如丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯等作为聚合物粘结剂的共聚单体以平衡碱溶性、粘附刚性、耐化学性等性能。

[0363] 有机聚合物粘结剂可以为无规共聚物或嵌段共聚物,如在 US 5368976 中所述的那些。

[0364] 在分子中具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例包括以下化合物:

[0365] 在分子中具有一个或多个 $-COOH$ 和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例为(甲基)丙烯酸、2-羧乙基(甲基)丙烯酸、2-羧丙基(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丁基]酯、3-(烷基氨基甲酰基)丙烯酸、 α -氯丙烯酸、马

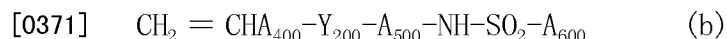
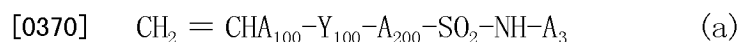
来酸、单酯化马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、马来酸酐和 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯。

[0366] 乙烯基苯磺酸和 2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸是具有一个或多个 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例。

[0367] N-甲基磺酰基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基磺酰基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基磺酰基(甲基)丙烯酰胺和 N-(对甲基苯基磺酰基)(甲基)丙烯酰胺为具有一个或多个 $-\text{SO}_2\text{NHC}-$ 和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例。

[0368] 在分子中具有一个或多个酚羟基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例包括羟苯基(甲基)丙烯酰胺、二羟苯基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟苯基羰氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基苯氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基苯硫基乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟苯基羰氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟基苯氧基乙基酯和(甲基)丙烯酸二羟基苯硫基乙基酯。

[0369] 在分子中具有一个或多个 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例包括由式 (a) 或 (b) 代表的化合物：



[0372] 其中 Y_{100} 和 Y_{200} 各自代表 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONA}_{700}-$ 或单键； A_{100} 和 A_{400} 各自代表 H 或 CH_3 ； A_{200} 和 A_{500} 各自代表任选具有取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 亚烷基、亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基或其中插入有醚基和硫醚基的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 亚烷基、亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基； A_{300} 和 A_{600} 各自代表 H、任选具有取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、环烷基、芳基或芳烷基； A_{700} 代表 H、任选具有取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、环烷基、芳基或芳烷基。

[0373] 具有一个或多个 $-\text{CO-NH-CO}-$ 和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物包括马来酰亚胺和 N-丙烯酰基-丙烯酰胺。这些可聚合化合物变成包含 $-\text{CO-NH-CO}-$ 的高分子化合物，其中通过聚合与主链一起形成环。此外，也可以使用具有 $-\text{CO-NH-CO}-$ 的甲基丙烯酸衍生物和丙烯酸衍生物。这种甲基丙烯酸衍生物和丙烯酸衍生物包括例如甲基丙烯酰胺衍生物如 N-乙酰基甲基丙烯酰胺、N-丙酰基甲基丙烯酰胺、N-丁酰基甲基丙烯酰胺、N-戊酰基甲基丙烯酰胺、N-癸酰基甲基丙烯酰胺、N-十二烷酰基甲基丙烯酰胺、N-苯甲酰基甲基丙烯酰胺、N-(对甲基苯甲酰基)甲基丙烯酰胺、N-(对氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺、N-(萘基-羰基)甲基丙烯酰胺、N-(苯基乙酰基)甲基丙烯酰胺和 4-甲基丙烯酰氨基苯邻二甲酰亚胺和具有与这些相同的取代基的丙烯酰胺衍生物。这些可聚合化合物聚合成在侧链中具有 $-\text{CO-NH-CO}-$ 的化合物。

[0374] 具有一个或多个可聚合不饱和键且不含有酸基的可聚合化合物的实例包括具有可聚合不饱和键的化合物，选自(甲基)丙烯酸的酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二羟丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲氧基苯酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二甘醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基三甘醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二丙

二醇酯、甲基（丙烯酸）异冰片酯、（甲基）丙烯酸二环戊二烯酯、（甲基）丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、（甲基）丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基酯、（甲基）丙烯酸氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸氨基丙酯、（甲基）丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸 2-甲基缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸 3,4-环氧丁酯、（甲基）丙烯酸 6,7-环氧庚酯；乙烯基芳族化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、多氯苯乙烯、氟苯乙烯、溴苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯、乙烯基苄基甲基醚、乙烯基苄基缩水甘油基醚、苄基、1-甲基苄基；乙烯基或烯丙基酯，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、硼酸乙烯酯（barate）、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、苯基乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、乙酰乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、苯基丁酸乙烯酯、环己基甲酸乙烯酯、水杨酸乙烯酯、氯苯甲酸乙烯酯、四氯苯甲酸乙烯酯、萘甲酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯、新戊酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、己酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯；乙烯基或烯丙基醚，如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基己基醚、乙烯基辛基醚、乙烯基乙基己基醚、乙烯基甲氧基乙基醚、乙烯基乙氧基乙基醚、乙烯基氯乙基醚、乙烯基羟乙基醚、乙烯基乙基丁基醚、乙烯基羟基乙氧基乙基醚、乙烯基二甲基氨基乙基醚、乙烯基二乙基氨基乙基醚、乙烯基丁基氨基乙基醚、乙烯基苄基醚、乙烯基四氢糠基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基甲苯基醚、乙烯基氯苯基醚、乙烯基氯乙基醚、乙烯基二氯苯基醚、乙烯基萘基醚、乙烯基蒽基醚、烯丙基缩水甘油基醚；酰胺型不饱和化合物，如（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二乙基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二丁基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二乙基己基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二环己基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二苯基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基（甲基）丙烯酰胺、N-羟乙基-N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-乙基（甲基）丙烯酰胺、N-丙基（甲基）丙烯酰胺、N-丁基（甲基）丙烯酰胺、N-羟乙基（甲基）丙烯酰胺、N-庚基（甲基）丙烯酰胺、N-辛基（甲基）丙烯酰胺、N-乙基己基（甲基）丙烯酰胺、N-羟乙基（甲基）丙烯酰胺环己基、N-苄基（甲基）丙烯酰胺、N-苯基（甲基）丙烯酰胺、N-甲苯基（甲基）丙烯酰胺、N-羟苯基（甲基）丙烯酰胺、N-萘基（甲基）丙烯酰胺、N-苯基磺酰基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基苯基磺酰基（甲基）丙烯酰胺和 N-（甲基）丙烯酰基吗啉、二丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基丙烯酰胺；聚烯烃型化合物，如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等；（甲基）丙烯腈、甲基异丙烯基酮、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-烷基马来酰亚胺、马来酸酐、聚苯乙烯大分子单体、聚（甲基）丙烯酸甲酯大分子单体、聚（甲基）丙烯酸丁酯大分子单体；巴豆酸酯，如巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯、甘油单巴豆酸酯；及衣康酸酯，如衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯；及马来酸酯或富马酸酯，如马来酸二甲酯、富马酸二丁酯。

[0375] 共聚物的优选实例为（甲基）丙烯酸甲酯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和苯乙烯的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、

(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)烯酸和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸羟苯酯的共聚物,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸四氢糠酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸的共聚物,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸和聚苯乙烯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和聚苯乙烯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和聚苯乙烯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯和聚苯乙烯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯和聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和聚苯乙烯大分子单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物,N-苯基马来酰亚胺、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、琥珀酸单-[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、琥珀酸单-[2-(甲基)丙烯酰氧乙基]酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、甘油单(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、甘油单(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、N-环己基马来酰亚胺和苯乙烯的共聚物。

[0376] 本申请中术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯以及相应的甲基丙烯酸酯。

[0377] 还可以使用羟基苯乙烯均聚物或共聚物或者线型酚醛清漆型苯酚树脂,例如聚(羟基苯乙烯)和聚(羟基苯乙烯-共-乙烯基环己醇)、线型酚醛清漆、甲酚线型酚醛清漆和卤代苯酚线型酚醛清漆树脂。更具体地,包括例如甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸酐共聚物,例如以苯乙烯作为共聚单体,以马来酸共聚物,及部分酯化的马来酸共聚物,各自描述于例如 JP 59-44615-B4(本文所用术语“JP-B4”指的是已审查的日本专利申请)、JP 54-34327-B4、JP 58-12577-B4 和 JP 54-25957-B4、JP 59-53836-A、JP 59-71048-A、JP 60-159743-A、JP60-258539-A、JP 1-152449-A、JP 2-199403-A 和 JP 2-199404-A,并且所述共聚物可以进一步与胺反应,如在 US5650263 中所公开的;此外,可以使用在侧链上具有羧基的纤维素衍生物,特别优选(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸的共聚物及(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和其它单体的共聚物,例如在 US 4139391、JP 59-44615-B4、JP 60-159743-A 和 JP 60-258539-A 中所述。

[0378] 在上述有机粘结剂聚合物中,关于具有羧基团的那些,可以使一些或所有羧基团与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或环氧(甲基)丙烯酸酯反应得到可光聚合有机粘结剂聚合物,用于改进光敏性、涂膜强度、涂覆溶剂和耐化学性及与基底的粘附力。在 JP 50-34443-B4 和 JP 50-34444-B4, US5153095, T. Kudo 等人在 J. Appl. Phys., 第 37 卷(1998), 第 3594-3603 页, US5677385 和 US5650233 中公开了实例。

[0379] 粘结剂的重均分子量优选为 500-1000000, 例如 3000-1000000, 更优选 5000-400000。

[0380] 这些化合物可以单独使用或以两种或更多种的混合物使用。粘结剂在光敏树脂组

合物中的含量优选为 10-95 重量%，更优选 15-90 重量%，基于全部固体物质。

[0381] 此外，在滤色器中，各颜色的全部固体组分可以含离子杂质清除剂，例如具有环氧基团的有机化合物。离子杂质清除剂在全部固体组分中的浓度通常为 0.1-10 重量%。

[0382] 在 EP 320264 中给出了滤色器的实例，尤其是关于上述颜料和离子杂质清除剂的组合。要理解的是本发明光敏引发剂，即 EP 320264 中描述的滤色器配制剂中的式 I 和 II 化合物可以代替三嗪引发剂化合物。

[0383] 本发明组合物可以额外包含通过酸活化的交联剂，例如在 JP 10-221843A 中所述的那些，和通过热或通过光化辐射产生酸且活化交联反应的化合物。

[0384] 本发明组合物也可以包含潜颜料，所述潜颜料在热处理含潜颜料的光敏图案或涂层的过程中转化成精细分散的颜料。热处理可以在曝光之后进行，或者在含潜颜料的可光成像层显像之后进行。这种潜颜料是可以借助例如在 US5879855 中描述的化学、热、光解或辐射诱发的方法转化成不可溶颜料的可溶颜料前体。这种潜颜料的该转化可以通过在该组合物中添加在光化曝光下产生酸的化合物或添加酸性化合物来增强。因此，还可以制备滤色器抗蚀剂，其在本发明组合物中包含潜颜料。

[0385] 在 T.Kudo 等人, Jpn. J. Appl. Phys. 第 37 卷 (1998)3594 ;T.Kudo 等人, J. Photopolym. Sci. Technol. 第 9 卷 (1996)109 ;K.Kobayashi, SolidState Technol. Nov. 1992, 第 S15-S18 页 ;US5368976 ;US5800952 ;US5882843 ;US5879855 ;US5866298 ;US5863678 ;JP 06-230212A ;EP320264 ;JP 09-269410A ;JP 10-221843A ;JP 01-090516A ;JP10-171119A, US5821016, US5847015, US5882843, US5719008, EP881541 或 EP902327 中给出了滤色器抗蚀剂的实例、这种抗蚀剂组合物和加工条件。

[0386] 本发明光敏引发剂可以用在滤色器抗蚀剂中，例如在上文以实例给出的那些，或者可以部分或完全替代这种抗蚀剂中已知的光敏引发剂。本领域技术人员能理解的是，本发明新型光敏引发剂的用途不限于上文给出的具体粘结剂树脂、交联剂和滤色器抗蚀剂配制剂的实例，而且可以与任何与染料或彩色颜料或潜颜料组合的可自由基聚合组分联合使用以形成光敏滤色器墨或滤色器抗蚀剂。

[0387] 因此，本发明目的还有通过如下方式制备的滤色器：在透明基底上提供红色、绿色和蓝色 (RGB) 色素及任选黑色基体（均包含光敏树脂和颜料），和在基底表面上或在滤色层表面上提供透明电极，其中所述光敏树脂包含多官能丙烯酸酯单体，有机聚合物粘结剂和上述式 I 或 I' 光聚合引发剂或者式 I 或 I' 化合物的光敏引发剂混合物。上文描述了单体和粘结剂组分以及合适的颜料。在滤色器的制造中，透明电极层可以施加在透明基底表面上或可以提供在红色、绿色和蓝色像元及黑色基体的表面上。透明基底例如为玻璃基底，其可以额外在其表面上具有电极层。

[0388] 优选在不同颜色的色域之间施加黑色基体以改进滤色器的对比度。

[0389] 如上文已描述的本发明光敏组合物还适于制备滤色器的黑色基体。所述黑色基体组合物例如包含：

[0390] - 本发明式 I 或 I' 光敏引发剂化合物，

[0391] - 有机结合剂，特别是为具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂的有机粘结剂，

[0392] - 黑色着色材料，

[0393] - 聚合物分散剂，特别是含有碱性官能团的聚合物分散剂。

[0394] 本领域技术人员熟悉这种配制剂。日本专利 No. 3754065 中给出了如上文所述的合适黑色基体组合物和（光敏引发剂以外的）组分的实例，其公开内容通过引用并入本文。

[0395] 除了使用光敏组合物并通过图案式曝光（即通过合适的掩模）光刻式地图案化该黑色光敏组合物以在透明基底上形成隔离红绿和蓝色着色区域的黑色图案而形成黑色基体，还可以使用无机黑色基体。这种无机黑色基体可以通过合适的成像方法由在透明基底上沉积（如溅射）的金属（如铬）膜而形成，例如利用借助蚀刻抗蚀剂的光刻图案法，在没有蚀刻抗蚀剂保护的区域蚀刻无机层，然后除去剩余抗蚀剂。

[0396] 关于可如何及可在制造滤色器的哪个步骤施加黑色基体，已知有不同方法。可以如前所述在形成红、绿和蓝色（RGB）滤色器之前直接施加在透明基底上，或者可以在基底上形成 RGB 滤色器之后施加。

[0397] 在用于液晶显示器的滤色器的不同实施方案中，根据 US626796，黑色基体也可以施加在与 RGB 滤色器元件承载基底相对的基底上，其与所述 RGB 滤色器元件承载基底被液晶层隔开。

[0398] 如果在施加 RGB 滤色器元件和任选黑色基体之后沉积透明电极层，则可以在沉积电极层之前在滤色层上施加额外的外涂层膜作为保护层，例如如在 US 5650263 中所述。

[0399] 为形成滤色器的外涂层，使用光敏树脂或热固性树脂组合物。本发明光敏组合物也可以用于形成这种外涂层，因为组合物的固化膜在平整度、硬度、耐化学和耐热性、尤其在可视区域的透明度、与基底的粘附力和在其上形成透明导电膜如 ITO 膜的适合性方面是优异的。在保护层的生产中，曾经存在这样的要求：应将例如在切割基底的划线和固体图像传感器的连接垫上的不需要的保护层部分从基底去除，如在 JP57-42009A、JP1-130103A 和 JP1-134306A 中所述。在这方面，很难使用上述热固性树脂选择性地形成具有良好精度的保护层。然后，该光敏组合物使得通过光刻法去除保护层的不需要的部分容易。

[0400] 对于本领域技术人员是显而易见的是，本发明光敏组合物可以用于产生红、绿和蓝色像素及黑色基体，用于制造滤色器，无论如上所述的加工差异如何，无论可以施加的额外层如何，无论滤色器的设计差异如何。不应认为，本发明组合物形成着色元件的用途受这种滤色器的不同设计和制造方法所限。

[0401] 本发明光敏组合物可以适当地用于形成滤色器，但不限于该应用。还可用于记录材料、抗蚀剂材料、保护层、介电层，用在显示应用和显示元件、漆和印刷墨中。

[0402] 本发明光敏组合物还适于生产液晶显示器中的中间层绝缘层或介电层，更特别是反射型液晶显示器，包括具有薄膜晶体管（TFT）作为开关装置的主动基体型显示器，和没有开关装置的被动基体型。近几年液晶显示器由于其小厚度和轻重量例如广泛用于口袋型电视机和通讯的终端设备。特别是需要没有必要使用黑色光的反射型液晶显示器，因为它极薄且轻质，它可以显著降低能耗。然而，即使从目前可用的传输型彩色液晶显示器去除黑色光，将反光板加至该显示器的较低表面，会引起光利用效率低的问题，并且不可能具有实用亮度。

[0403] 作为解决该问题的方案，建议各种反射型液晶显示器以提高光利用效率。例如，将特定反射型液晶显示器设计为包括具有反射功能的像素电极。反射型液晶显示器包括绝缘基底和与该绝缘基底隔开的相对基底。用液晶填充基底之间的空隙。在绝缘基底上形成栅电极，并且栅电极和绝缘基底均被栅绝缘膜覆盖。然后在栅电极上方的栅绝缘膜上形成半

导体层。还在栅绝缘膜上形成与半导体层接触的源电极和漏电极。源电极、漏电极、半导体层和栅电极彼此配合从而组成底栅型 TFT 作为开关装置。

[0404] 形成中间层绝缘膜覆盖源电极、漏电极、半导体和栅绝缘膜。穿过该中间层绝缘膜在漏电极上形成接触孔。在中间层绝缘膜和接触孔的内侧壁上均形成由铝制成的像素电极。TFT 的漏电极最后通过中间层绝缘膜与像素电极接触。中间层绝缘膜通常设计为具有粗糙化表面,像素电极通过该粗糙化表面用作漫射光的反射板以得到更宽的可视角度(视角)。

[0405] 反射型液晶显示器显著提高了光利用效率,由于像素电极用作光反射板。

[0406] 在上述反射型液晶显示器中,将中间层绝缘膜通过光刻法设计为具有突起和凹陷。为形成和控制突起和凹陷的精细形状(表面粗糙度,微米量级)以及形成接触孔,使用利用正型和负型光致抗蚀剂的光刻法。对于这些抗蚀剂,本发明组合物尤其合适。

[0407] 本发明光敏组合物可以另外用于制造间隔物,其控制液晶部分在液晶显示面板中的单元间隙。因为光通过液晶显示器中液晶层的传输和反射的性能取决于单元间隙,整个像素阵列上的厚度精确度和一致性是液晶显示器装置的关键性能参数。在液晶单元中,通过在基底之间稀疏分配作为间隔物的直径约数微米的玻璃或聚合物球使单元中基底之间的间隙保持不变。该间隔物因此保持在基底之间以保持基底之间的距离为固定值。该距离由间隔物直径决定。间隔物确保基底之间的最小间距;即他们防止基底之间的距离减小。然而,它们不能防止基底彼此分离,即基底之间的距离增加。另外,该使用间隔珠的方法具有间隔珠直径的一致性问题 and 间隔珠在面板上的均匀分散问题,以及不一致的取向及亮度和/或光学孔径降低,取决于间隔物在像元阵列区域的位置。具有大影像显示面积的液晶显示器目前吸引很多注意力。然而,液晶单元面积的增加通常产生组成所述单元的基底的变形。由于基底的变形使液晶的层结构趋向于被破坏。因此,即使使用间隔物保持基底之间的间距不变,具有大影像显示面积的液晶显示器也是难以实施的,因为显示经验(display experience)失调。代替上述间隔球分散方法,已建议在单元间隙中形成柱作为间隔物的方法。在该方法中,在像元阵列和对电极之间的区域中形成树脂柱作为间隔物以形成指定单元间隙。通常在例如滤色器的制造工艺中使用具有光刻法粘附性的光敏材料。与在可以自由控制间隔物的位置、数量和高度的位置使用间隔珠的常规方法相比,该方法是有利的。在彩色液晶显示面板中,这种间隔物在滤色器元件的黑色基体下在非成像区域中形成。因此,使用光敏组合物形成的间隔物不会减低亮度和光学孔径。

[0408] 在 JP 2000-81701A 中公开了用于生产用于滤色器的具有间隔物的保护层的光敏组合物,在 JP 11-174459A 和 JP 11-174464A 中还公开了用于间隔物材料的干膜型抗蚀剂。如在文献中所述,光敏组合物、液膜和干膜抗蚀剂包含至少碱或酸溶性粘结剂聚合物、可自由基聚合单体和自由基引发剂。在这些情况下,可另外包含可热交联组分如环氧化物和羧酸。

[0409] 使用光敏组合物形成间隔物的步骤如下:

[0410] 将光敏组合物施加至基底如滤色器面板及在预焙基底之后,将它通过掩模暴露于光。然后,将基底用显像剂显像并图案化以形成所需间隔物。当组合物含有一些热固性组分时,通常进行后焙以热固化该组合物。

[0411] 本发明可光固化组合物由于它们的高敏感性而适合生产用于液晶显示器(如上

文所述)的间隔物。

[0412] 本发明光敏组合物还适合生产用于液晶显示器面板的微透镜阵列、影像传感器等。

[0413] 微透镜为位于有源光电器件如检测器、显示器和发光器件(发光二极管、横向和垂直腔式激光器)上以改进它们的光输入或输出质量的微观无源光学组分。应用领域宽且覆盖诸如电信、信息技术、音像服务、太阳能电池、检测器、固态光源和光互连等领域。目前光学体系使用各种技术获得微透镜和微光学器件之间的有效连接。

[0414] 微透镜阵列用于凝聚不发光显示器件如液晶显示器件的像元区域上的照射光以增加显示亮度,用于凝聚入射光或用作在例如用在传真机等中的线成像传感器的光电转化区域上形成影像的装置以改进这些器件的敏感性,及用于在用在液晶印刷机或发光二极管(LED)印刷机中的光敏装置上形成待印制影像。最普通的应用为它们用于改进固态影像传感器如电荷耦合器件(CCD)的光电检测器阵列的效率。在检测器阵列中,希望在检测器元件或像素中收集尽可能多的光。如果微透镜放在每个像素上,则透镜收集入射光并聚焦在小于透镜尺寸的活性区域上。

[0415] 根据现有技术,微透镜阵列可以通过各种方法制造;其中每种方法均可以使用本发明组合物。

[0416] (1) 获得凸透镜的方法,其中通过常规光刻技术等热塑性树脂上绘制平面构造的透镜图案,然后将该热塑性树脂加热至树脂软化点以上的温度以具有流动性,从而引起图案边缘中的弛垂(所谓的“反流”)(参见例如 JP 60-38989A、JP 60-165623A、JP 61-67003A 和 JP 2000-39503A)。在该方法中,当所用热塑性树脂为光敏性的时,透镜图案可以通过将该树脂暴露于光而获得。

[0417] (2) 通过使用模具或压模将塑料或玻璃材料成型的方法。作为透镜材料,该方法中可以使用可光固化树脂和热固性树脂(参见例如 W099/38035)。

[0418] (3) 在以下现象基础上形成凸透镜的方法:其中当光敏树脂通过使用校准器以所需图案暴露于光时,未反应的单体从未暴露区域移至暴露区域,导致暴露区域膨胀(参见例如 Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, 第 5 卷, No. 2, 第 118-123 页 (1987) 和第 6 卷, No. 2, 第 87-92 页 (1988))。

[0419] 在支撑基底的上表面形成光敏树脂层。之后,使用单独的屏蔽掩模,用来自汞灯等的光照光敏树脂层的上表面,使得光敏树脂层暴露于光。结果,光敏树脂层的暴露部分膨胀为凸透镜的形状以形成具有多个微透镜的聚光层。

[0420] (4) 获得凸透镜的方法,其中将光敏树脂通过光掩模不与树脂接触的邻近曝光技术暴露于光,以引起图案边缘模糊,使得光化学反应产物的量根据图案边缘的模糊程度分布(参见例如 JP 61-153602A)。

[0421] (5) 产生透镜效果的方法,其中将光敏树脂暴露于具有特定强度分布的光以形成取决于光强度的折射率分布图案(参见例如 JP 60-72927A 和 JP 60-166946A)。

[0422] 本发明光敏组合物可以用在任何一种上述使用可光固化树脂组合物形成微透镜阵列的方法中。

[0423] 一类特定技术集中于在热塑性树脂如光致抗蚀剂中形成微透镜。实例由 Popovic

等人公开于参考文献 SPIE 898, 第 23-25 页 (1988) 中。该技术, 所谓的回流技术, 包括如下步骤: 例如通过在光敏树脂如光致抗蚀剂中光刻而在热塑性树脂中限定透镜轨迹, 随后将该材料加热至其回流 (reflow) 温度以上。表面张力将光致抗蚀剂岛拉成体积与回流之前原始岛相同的球冠。该球冠为平凸微透镜。该技术的优点尤其是简单性、再现性和在发光或直接集成在光检测光电器件之上的可能性。

[0424] 在一些情况下, 在回流之前在图案化透镜单元上形成三角形外涂层以防止中间的树脂岛弛垂而不在回流步骤中回流成球冠。外涂层用作永久保护层。该涂层也由光敏组合物制成。

[0425] 微透镜阵列也可通过使用模具或压模制造, 例如在 EP0932256 中所公开的。制造平面微透镜阵列的方法如下: 在致密排列着凸起部分的压模的成型表面上涂覆脱模剂, 在压模的成型表面上设置具有高折射率的可光固化合成树脂材料。之后, 将基础玻璃板推到合成树脂材料上, 从而铺展合成树脂材料, 合成树脂材料通过用紫外辐射辐照固化或通过加热固化并成型以形成凸微透镜。之后剥去压模。然后, 将具有低折射率的可光固化合成树脂材料涂覆在凸微透镜上作为粘合层并且将制成覆盖玻璃板的玻璃基底推到合成树脂材料上, 从而铺展合成树脂材料。然后固化该合成树脂材料, 最终形成平面微透镜阵列。

[0426] 如在 US5969867 中所公开的, 应用使用模具的类似方法制造棱镜片, 其用作彩色液晶显示面板的部分背光装置以增加亮度。在一侧形成棱镜排的棱镜片安装在背光的发光表面上。对于制造棱镜片, 将可活性能量射线固化的组合物浇铸并铺展在由金属、玻璃或树脂制成的透镜模具中, 形成棱镜排的透镜形状等, 之后将透明基底片放置在其上并使来自活性能量射线发射源的活性能量射线辐照该片进行固化。然后将所制备的透镜片从透镜模具脱除以形成透镜片。

[0427] 用于形成透镜部分的活性能量射线组合物必须具有多种性能, 包括与透明基底的粘附性, 和合适的光学性能。

[0428] 现有技术中至少具有某些光致抗蚀剂的透镜对于一些应用是不合意的, 因为在光谱蓝端的透光率差。

[0429] 因为本发明可光固化组合物具有低变黄性 (热和光化学地), 它们适于产生上述微透镜阵列。

[0430] 新型辐射敏感组合物还适于在等离子体显示面板 (PDP) 的生成方法中使用的光刻步骤, 特别是适于隔栅、磷光体层和电极的成像方法。

[0431] PDP 为通过气体放电发光而显示影像和信息的平板显示器。对于面板结构和操作方法, 已知两种类型, 即 DC (直流电) 型和 AC (交流电) 型。

[0432] 通过举例简单解释 DC 型彩色 PDP 的原理。在 DC 型彩色 PDP 中, 介于两个透明基底 (通常为玻璃板) 之间的间隙被插在透明基底之间的格子隔栅分成许多微型单元。在各个单元中封闭有放电气体如 He 或 Xe。在各个单元的后壁上有磷光体层, 当由放电气体放电产生的紫外光激发时, 其发射三原色的可见光。在两个基底的内表面, 电极横截相关单元彼此相对放置。通常, 阴极由透明导电材料膜如 NESA 玻璃形成。当在前壁和后壁上形成的这些电极之间施加高电压时, 封闭在单元中的放电气体包括等离子体放电, 并且由于因此辐射的紫外光, 激光红、蓝和绿色荧光元件发光并实现影像的显示。在全色显示系统中, 上文提及的分别具有三原色红、蓝和绿的三个荧光元件一起形成一个像元。

[0433] 在 DC 型 PDP 中的单元被格子隔栅组件分开,而 AC 型 PDP 中的那些被隔栅分开,其中隔栅在基底表面上彼此平行排列。在每种情况下,单元被隔栅分开。这些隔栅意图限制固定区域内的发光放电以排除错误放电或相邻放电单元之间的串扰并确保理想显示。

[0434] 本发明组合物还用于生产用于影像记录或影像复制(副本,电子翻印)的一层或多层材料,其可以是单色或多色的。此外该材料适于彩色打样系统。在该技术中,可以应用含有微胶囊的配制剂,并且对于成像,可以在辐射固化之后进行热处理。这种系统和技术及它们的应用例如公开于 US5376459 中。

[0435] 式 I 和 I' 化合物还适合作为全息数据存储应用中的光敏引发剂。所述光敏引发剂在用蓝色激光辐射辐照下产生自由基并引发单体聚合,适于全息数据存储。蓝色激光的波长范围为 390-420nm,优选为 400-410nm,特别是 405nm。全息存储系统(全息记录介质)例如用于记录和用于快速恢复大量数据。本发明光敏引发剂例如特别适于如 WO 03/021358 中所述的系统。

[0436] 全息数据存储系统优选包含低折射率基体前体和高折射率可光聚合单体的基体网络。

[0437] 可以选择基体前体和光活性单体使得 (a) 基体前体在固化期间聚合的反应独立于光活性单体在写图案如数据期间聚合的反应,和 (b) 基体聚合物与由光活性单体聚合产生的聚合物(光聚合物)彼此相容。基体被认为是当光记录材料,即基体材料加光活性单体、光敏引发剂和 / 或添加剂显示至少约 10^5 帕,通常约 10^5 帕至约 10^9 帕的弹性模量时形成。

[0438] 介质基体通过原位聚合形成,其在可光聚合单体(其保持“溶解”和未反应)的存在下产生交联网。含未反应、可光聚合单体的基体也可通过其它方法形成,例如通过使用光反应性液体单体均匀分布其中的固体树脂基体材料。然后,单色曝光产生全息图案,其根据光强度分布,在固体预形成基体中聚合光反应性单体。未反应单体(其中光强度在最小值)通过基体漫射,产生折射率的调整,折射率由单体与基体的折射率之差和单体的相对体积分数确定。记录层的厚度在几微米范围内直到一毫米的厚度。由于这种厚的全息数据存储层,要求光敏引发剂兼具高光反应性和低吸光度,以在激光波长下赋予层透明性以确保光聚合程度尽可能少地依赖于记录层的曝光深度。

[0439] 发现本发明光敏引发剂在 405nm 下兼具高反应性和低吸光度且适于该应用。染料和敏化剂也可以添加至所述配制剂。适于蓝色激光辐射的染料和敏化剂例如为香豆素、咕吨酮、噻吨酮,参见上文所列的那些。

[0440] 特别相关的有如在上文列举 1、2 和 3 项下提及的噻吨酮、香豆素和二苯甲酮。

[0441] 发现所述光敏引发剂使得单体在厚层中光聚合,如全息数据存储所要求的那样,具有高敏感性,并产生对蓝色激光辐射敏感的记录层。光敏引发剂,当以 2-8 重量%的浓度施加在 20 微米厚的光敏层中时,使得包含该光敏引发剂的层在该激光波长下的吸光度小于 0.4,优选小于 0.2。

[0442] 所述光敏引发剂特别适于制备光学制品(例如光波导)或全息记录介质,如包含上文所述聚合物和有机光敏引发剂,在 340-450nm 的 UV 波长下具有最大吸收率的那些,其中折射率对比度调整的敏感度大于 $3 \times 10^{-6} \Delta n / (\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 。例如,通过聚合包含组分 1 和组分 2 的材料形成聚合物,其中组分 1 包含 NCO- 封端的预聚物,组分 2 包含多元醇。组分 1

例如为二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的衍生物、亚甲基双环己基异氰酸酯、亚甲基双环己基异氰酸酯的衍生物。组分 2 例如为氧化丙烯的多元醇。优选，光活性单体为丙烯酸酯单体。在这种介质中，由写入引起的收缩率通常小于 0.25%。

[0443] 光固化另外对于印刷是重要的，因为墨的干燥时间是图像产品生产速率的关键因素，并且应该在若干分之几秒的数量级内。可 UV 固化墨对于丝网印刷和胶版印刷特别重要。

[0444] 如上文所述，所述新型混合物还特别适于生产印刷板。该应用使用例如可溶性线型聚酰胺或苯乙烯 / 丁二烯和 / 或苯乙烯 / 异戊二烯橡胶、含羧基的聚甲基丙烯酸甲酯或聚丙烯酸酯、聚乙烯醇或氨基甲酸酯丙烯酸酯与可聚合单体如丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酰胺或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和光敏引发剂的混合物。这些体系的（湿或干）膜和片暴露在印刷原稿的负片（或正片）上，未固化部分随后使用合适的溶剂或水溶液洗掉。

[0445] 另一个使用光固化的领域是金属的涂层，例如在金属板和管、罐或瓶盖涂层的情况下，和聚合物涂层的光固化，例如基于 PVC 的地板或墙壁覆盖物的固化。

[0446] 纸涂层的光固化的实例为标签、唱片套和书皮的无色上漆。

[0447] 还感兴趣的是使用新型光敏引发剂固化由复合组合物制成的成型制品。复合化合物由自支撑基体材料如玻璃纤维织物或者例如植物纤维 [参见 K. -P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 8 5(1995), 366-370] 构成，其用光固化配制剂浸渍。当使用新型化合物生产时，包含复合化合物的成型部件具有高度机械稳定性和机械耐性。该新型化合物也可以用作模制、浸渍和涂覆组合物中的光固化剂，如在 EP7086 中所述的那些。这种组合物的实例为凝胶涂层树脂，其在固化活性和耐变黄性方面符合严格要求，以及纤维增强模制品，例如平面的或者具有纵向或横向波纹的光漫射面板。生产这种模制品的技术如手工层叠、喷雾层叠、离心浇铸或长丝缠绕描述于例如 P. H. Selden, “**Glasfaserverstärkte Kunststoffe**”, p. 610, SpringerVerlag Berlin-Heidelberg-New York 1967 中。可以通过这些技术生产的制品的实例为船、双面涂覆有玻璃纤维增强塑料的纤维板或纸板面板，管、容器等。模制、浸渍和涂覆组合物的其它实例为用于含玻璃纤维 (GRP) 的模制品如波纹板和纸层合板的 UP 树脂凝胶涂层。纸层合板可以基于脲树脂或三聚氰胺树脂。在生产该纸层合板之前，在支撑物上制备凝胶涂层（例如膜）。该新型可光固化组合物也可以用于浇铸树脂或用于植入制品如电子组件等。

[0448] 本发明组合物和化合物可以用于生产全息、波导、光学开关，其中利用了辐照和未辐照区域之间的折射率之差。

[0449] 还重要的是可光固化组合物用于成像技术和光学生产信息载体。在这些应用中，如上文所述，施加至支撑物的层（湿或干）用 UV 或可见光图案式辐照，例如通过光掩模进行，并且通过用显像剂处理去除层的未曝光部分。也可以通过电沉积将可光固化层施加层金属上。曝光部分是经由交联的聚合物且因此不可溶并保留在支撑物上。适当的着色产生可视影像。当支撑物为金属化层时，金属可以在曝光和显像之后在未曝光区域处蚀刻掉或通过电镀增强。以此方式可以生产电路和光致抗蚀剂。当用在成像材料中时，所述新型光敏引发剂在产生所谓的打印输出图像方面提供优异的性能，从而由于辐照而导致色变。为形成这种打印输出图像，使用不同染料和 / 或它们的无色形式，这种打印输出图像的实例

可以参见例如 W096/41240、EP706091、EP511403、US3579339 和 US4622286 中。

[0450] 所述新型光敏引发剂也适于用于形成通过顺序叠合法 (sequential build-up process) 生产的多层电路板的介电层的可光图案化组合物。

[0451] 如上文所述, 本发明提供了以下用途的组合物: 用于生产着色和未着色的漆和清漆、粉末涂料、印刷墨、印刷板、粘合剂、压敏粘合剂、齿科组合物、凝胶涂层、电子用抗蚀剂、电镀抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂、液膜和干膜、阻焊剂, 用作制造具有多种显示应用的滤色器的抗蚀剂, 在等离子体显示面板的制造工艺中产生结构 (例如隔栅、磷光体层、电极)、在电致发光显示器和 LCD 的制造工艺中产生结构 (例如中间层绝缘层、间隔物、微透镜阵列), 用于全息数据存储 (HDS), 用于作用于包封电气和电子组件的组合物, 用于生产磁记录材料、微机械部件、波导、光学开关、镀敷掩模、蚀刻掩模、彩色打样系统、玻璃纤维缆线涂层、丝网印刷模板, 用于借助立体雕刻术生产三维物体, 用作影像记录材料, 用于全息记录、微电路、脱色材料、用于影像记录材料的脱色材料, 用于使用微胶囊的影像记录材料, 用于作用于形成印刷电路板的顺序叠合层中的介电层的光致抗蚀剂材料。

[0452] 用于摄影信息记录的基底包括例如聚酯膜、乙酸纤维素或聚合物涂覆纸; 用于胶版印刷印版的基底尤其是处理过的铝, 用于生产印刷电路的基底为复合铜层合板, 用于生产集成电路的基底例如为硅晶片。用于摄影材料和胶版印刷印版的光敏层的层厚通常为约 0.5-10 μm , 而对于印刷电路为 0.1 至约 100 μm 。涂覆基底之后, 通常通过干燥去除溶剂, 在基底上留下光致抗蚀剂涂层。

[0453] 基底的涂覆可以通过将液体组合物、溶液或悬浮液施加至基底而进行。溶剂和浓度的选择原则上取决于组合物的类型和涂覆技术。溶剂应当是惰性的, 即它应当不会与组分发生化学反应且应当能够在涂覆之后在干燥过程中被再次去除。合适溶剂的实例为酮、醚和酯, 如甲乙酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮、二噁烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 2-甲氧基丙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、2-戊酮和乳酸乙酯。

[0454] 溶液通过已知涂覆技术均匀施加在基底上, 例如通过旋涂、浸涂、刮涂、幕涂、刷涂、喷涂、尤其是静电喷涂、和逆向辊涂, 以及通过电泳沉积。还可以将光敏层施加在临时挠性支撑物上, 然后通过转移层借助层压来涂覆最终基底, 例如复合铜电路板, 或玻璃基底。

[0455] 施加的量 (涂覆厚度) 和基底性质 (层支撑物) 取决于所需应用领域。涂覆厚度的范围通常包括约 0.1 μm 至大于 100 μm 的值, 例如 0.1 μm -1cm, 优选 0.5-1000 μm 。

[0456] 涂覆基底之后, 通常通过干燥去除溶剂以在基底上留下基本上干的光致抗蚀剂的抗蚀剂膜。

[0457] 所述新型组合物的光敏性可以通常由约 150nm 延伸至 600nm, 例如 90-600nm, (UV-可见光区)。合适的辐照存在于例如日光或来自人造光源的光中。因此, 使用大量非常不同类型的光源。点源和阵列 (“灯毯 (lamp carpet)”) 均合适。实例为碳弧灯, 氙弧灯, 低-、中-、高-和超高压汞灯, 可能具有金属卤化物掺杂物 (金属-卤灯), 微波-激发金属蒸气灯, 准分子灯, 超光化荧光灯, 荧光灯, 氙白炽灯, 电子闪光灯, 摄影泛光灯 (photographic flood lamp), 发光二极管 (LED), 电子束和 X-射线。根据本发明, 灯和待曝光基底之间的距离可以根据预期应用及灯的类型和输出而改变, 并且可以为例如 2-150cm。

激光光源,如受激准分子激光器,如用于在 150nm 下曝光的 F₂ 受激准分子激光器、用于在 248nm 下曝光的 KrF 受激准分子激光器和用于在 193nm 下曝光的 ArF 受激准分子激光器也是合适的。也可以使用在可见光区的激光器。

[0458] 术语“图案式”曝光包括通过包含预定图案的光掩模如滑片、铬掩模、模板掩模或分划板曝光,以及借助激光或光束曝光,所述激光或光束例如在电脑控制下在涂覆基底表面上移动并以此方式产生影像。为此合适的 UV 激光曝光系统例如由 Ete and Orbotech 提供 (DP-100™ DIRECTIMAGING SYSTEM)。激光光源的其它实例例如为受激准分子激光器,如用于在 157nm 下曝光的 F₂ 受激准分子激光器、用于在 248nm 下曝光的 KrF 受激准分子激光器和用于在 193nm 下曝光的 ArF 受激准分子激光器。其它合适的为固态 UV 激光器(例如来自 ManiaBarco 的 Gemini,来自 PENTAX 的 DI-2050)和具有 405nm 输出的紫色激光二极管(来自 PENTAX 的 DI-2080、DI-PDP)。也可以使用在可见区中的激光。电脑控制的辐照也可以通过电子束获得。还可以使用由可以逐像素定址的液晶制成的掩模以产生数字影像,如 A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre 在 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, 第 275-281 页和 K. -P. Nicolay 在 *Offset Printing* 1997, 6, 第 34-37 中所述。

[0459] 在材料图案式曝光之后和显像之前,可能有利的是进行短时间热处理。显像之后可以进行热后烘焙以硬化该组合物并去除所有痕量溶剂。所用温度通常为 50-250℃,优选为 80-220℃;热处理时间通常为 0.25-60 分钟。

[0460] 可光固化组合物可额外用在生产印刷板或光致抗蚀剂的方法中,如在 DE4013358 中所述。在这种方法中,在图案式辐照之前、同时或之后将该组合物在没有掩模的情况下短时间暴露于波长为至少 400nm 的可见光。

[0461] 曝光和如果进行的话热处理之后,以本身已知的方式用显像剂去除光敏涂层的未曝光区域。

[0462] 如已经提及的,所述新型组合物可以通过含水碱或有机溶剂显像。特别合适的碱性显像剂水溶液为四烷基氢氧化铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。如果需要也可以添加少量润湿剂和/或有机溶剂至这些溶液中。可以少量添加至显像液中的典型有机溶剂的实例为环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮和这些溶剂的混合物。取决于基底,还可以使用溶剂如有机溶剂作为显像剂,或者如上文所提及的含水碱与这种溶剂的混合物。用于溶剂显像的特别有用的溶剂包括甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、双丙醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苯醇、丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、2-戊酮、ε-己内酯、γ-丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲酯、ε-己内酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。任选地,可以在这些溶剂中添加水,只要仍得到清澈溶液且维持该光敏组合物未曝光区域的足够溶解度。

[0463] 本发明因此还提供了光聚合含烯键式不饱和双键的化合物(即含至少一个烯键式不饱和双键的单体、低聚物或聚合物)的方法,该方法包括向这些化合物中加入至少一种如前所述的式 I 和 I' 的光敏引发剂并用电磁辐射(特别是波长为 150-600nm,特别是 190-600nm 的光)、电子束或 X 射线辐照所得组合物。

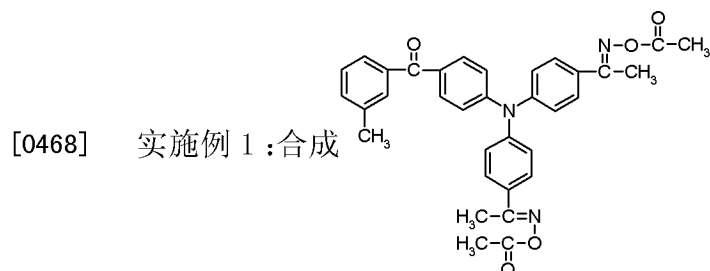
[0464] 换句话说,向这些含烯键式不饱和双键的化合物中加入至少一种如前所述的式 I

和 I' 的光敏引发剂并用电磁辐射（特别是波长为 150-600nm，特别是 190-600nm 的光）、电子束或 X 射线辐照所得组合物。

[0465] 本发明另外提供了在至少一个表面上涂覆有上述组合物的涂覆基底，并描述了摄影产生浮雕像的方法，其中将涂覆基底进行图案式曝光，然后用显像剂去除未曝光部分。图案式曝光可以通过经由掩模辐照或者借助上文所述激光或电子束来进行。本文中特别有利的是上文所述激光束曝光。

[0466] 本发明化合物具有良好的热稳定性、低挥发性、良好的存储稳定性和高溶解性，还适于在空气（氧气）的存在下光聚合。此外，在光聚合之后，它们仅导致组合物低程度变黄。

[0467] 实施例更详细地解释本发明。在说明书的其余部分和权利要求书中，除非另有说明，份数和百分比以重量计。如果在以下实施例中提到具有三个以上碳原子的烷基，但没有说明特定异构体，那么在每种情况下均指的是 n- 异构体。



[0469] [式 I 化合物 ; $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 被 CH_3 取代的苯基]

[0470] 1. a. 1-(4-{(4-乙酰苯基)-[4-(3-甲基苯甲酰基)-苯基]-氨基}-苯基)-乙酮

[0471] 在 0°C 下将 AlCl_3 (2.89g) 和间甲苯酰氯 (3.15g) 加入在 CH_2Cl_2 (80mL) 中的三苯胺 (5.00g) 中。在室温下搅拌一夜之后，在 0°C 下另外加入 AlCl_3 (5.98g) 和乙酰氯 (3.36g)。在室温下搅拌该混合物一夜之后，将该反应混合物倾倒入冰水中，用 CH_2Cl_2 提取该粗产物两次。用 H_2O 和盐水洗涤合并的有机层，经过 MgSO_4 干燥，并浓缩得到产物。作为黄色固体得到的产物的结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱确定 (CDCl_3)。 δ [ppm] : 2.44 (s, 3H), 2.59 (s, 6H), 7.16-7.25 (m, 6H), 7.34-7.42 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.79 (d, 2H), 7.92 (d, 4H)。

[0472] 1. b. 1-{4-([4-{1-(乙酰氧基亚氨基)-乙基}-苯基]-[4-(3-甲基苯甲酰基)-苯基]-氨基)-苯基}-乙酮肟 O-乙酸酯

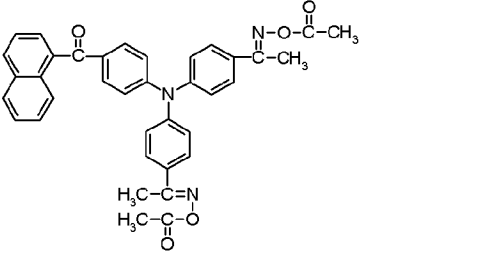
[0473] 根据 W002-100903 中描述的程序将酮 1. a 转化成相应的肟乙酸酯 1. b，其以黄色固体分离。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱确定 (CDCl_3)。 δ [ppm] : 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.34-7.40 (m, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.70 (d, 4H), 7.75 (d, 2H)。

[0474] 实施例 2-25 :

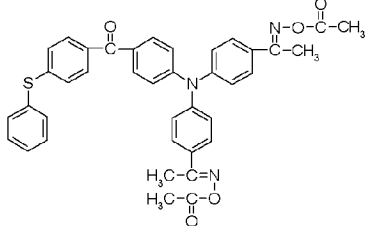
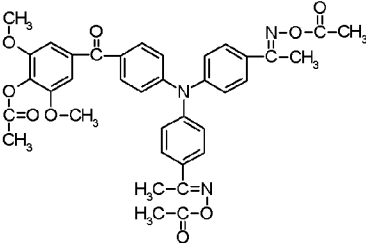
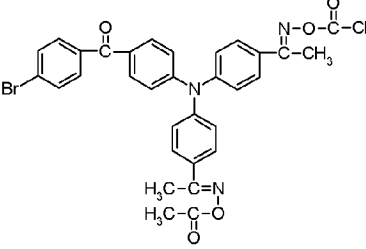
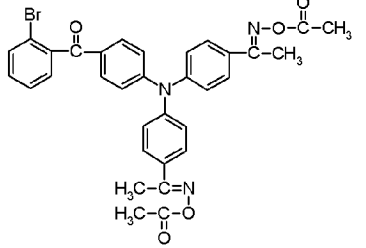
[0475] 可以根据实施例 1 或 US 6596445 或 WO 2007/062963 中给出的方法制备实施例 2-15 的化合物，使用合适的离析物。化合物和它们的物理数据列在以下表 1 中。

[0476] 表 1

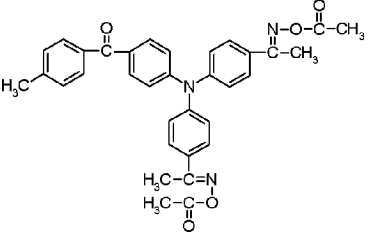
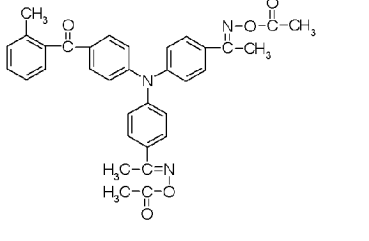
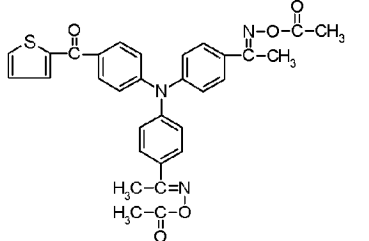
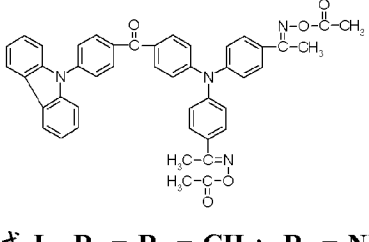
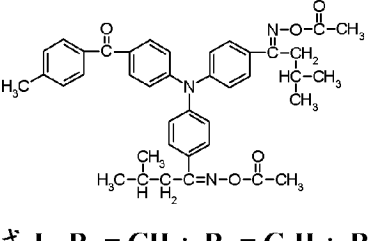
[0477]

实施 例	化合物	物理数据
2	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{萘基}$。</p>	黄色固体 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.48 - 7.54 (m, 3H), 7.58 (d, 1H), 7.69 (d, 4H), 7.77 (d, 2H), 7.91 (m, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.07 (m, 1H)。

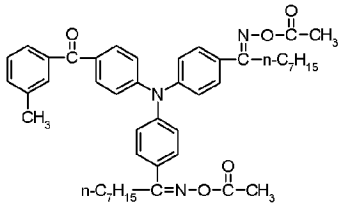
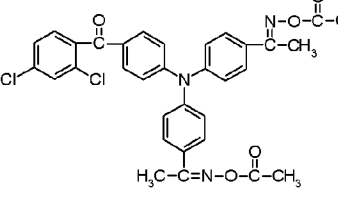
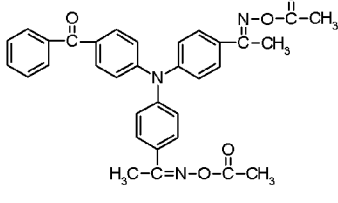
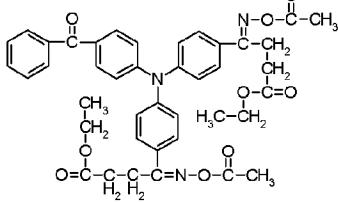
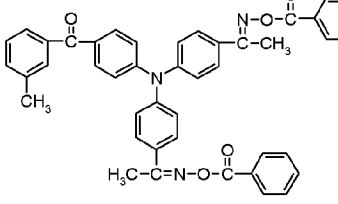
[0478]

3	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{SR}_4$ 取代的苯基; $R_4 = \text{苯基}$。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.08 - 7.18 (m, 7H), 7.24 - 7.28 (m, 2H), 7.38 - 7.42 (m, 2H), 7.50 - 7.54 (m, 2H), 7.68 - 7.74 (m, 8H)。</p>
4	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{OR}_3$ 取代的苯基; $R_3 = \text{C}_1$ 烷酰基和 CH_3。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.39 (s, 6H), 3.87 (s, 6H), 7.06 (s, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.71 (d, 4H), 7.79 (d, 2H)。</p>
5	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{卤素}$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.61 - 7.74 (m, 10H)。</p>
6	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{卤素}$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.05 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.34 (d, 2H), 7.38 - 7.43 (m, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.66 - 7.71 (m, 6H)。</p>

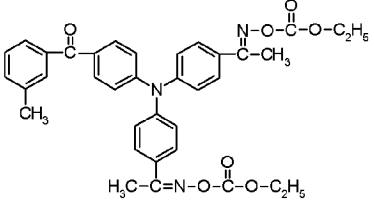
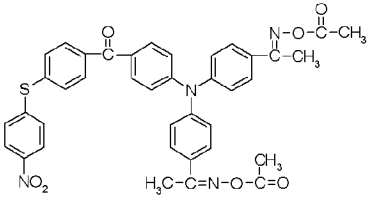
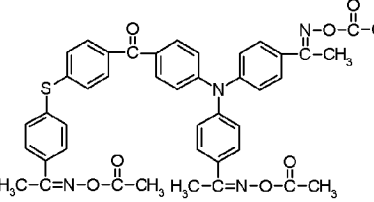
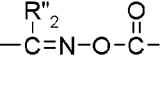
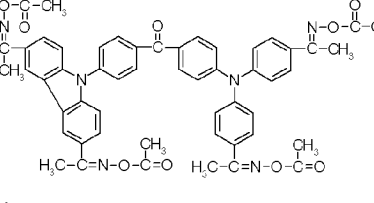
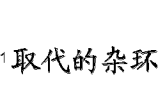
[0479]

7	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_7 = CH_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>1H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.29 (d, 2H), 7.68 - 7.76 (m, 8H)。</p>
8	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_7 = CH_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>1H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.22 - 7.40 (m, 4H), 7.66 - 7.72 (m, 6H)。</p>
9	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_7 =$ 噻吩基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>1H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.12 - 7.18 (m, 7H), 7.68 - 7.72 (m, 6H), 7.83 (d, 2H)。</p>
10	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_7 = NR_5R_6$ 取代的苯基; R_5 和 R_6 形成杂环。</p>	<p>黄色固体</p> <p>1H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.16 - 7.22 (m, 6H), 7.32 (t, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.70 - 7.76 (m, 6H), 7.85 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 8.15 (d, 2H)。</p>
11	 <p>式 I, $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_4H_9$; $R_7 = CH_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>1H-NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]: 0.98 (d, 12H), 1.98 (五重, 2H), 2.26 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 2.77 (d, 4H), 7.10 - 7.20 (m, 6H), 7.26 - 7.31 (m, 2H), 7.64 - 7.77 (m, 8H)。</p>

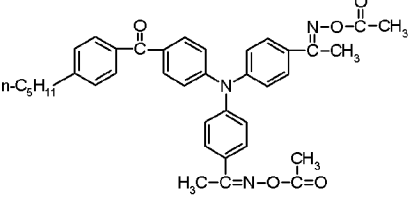
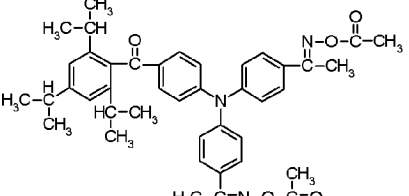
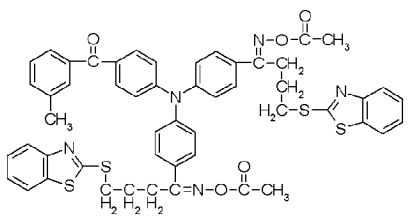
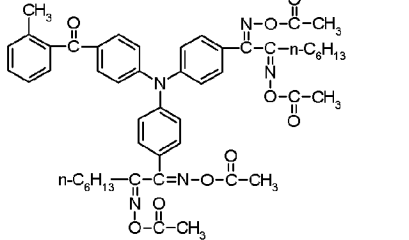
[0480]

12	 <p>式 I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_7\text{H}_{15}$; $R_7 = \text{CH}_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色油</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 0.89 (t, 6H), 1.20 - 1.44 (m, 16H), 1.54 - 1.64 (m, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 2.82 (t, 4H), 7.08 - 7.19 (m, 6H), 7.35 - 7.41 (m, 2H), 7.54 - 7.59 (m, 1H), 7.60 - 7.63 (m, 1H), 7.67 (d, 4H), 7.75 (d, 2H)。</p>
13	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 两个卤素取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.06 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.30 - 7.38 (m, 2H), 7.48 (d, 1H), 7.64 - 7.73 (m, 6H)。</p>
14	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.49 (t, 2H), 7.58 (t, 1H), 7.70 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 7.79 (d, 2H)。</p>
15	 <p>式 I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{COOR}_3$ 取代的烷基; $R_3 =$ 乙基; $R_7 =$ 苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 1.26 (t, 6H), 2.27 (s, 6H), 2.60 (t, 4H), 3.16 (t, 4H), 4.15 (q, 4H), 7.10 - 7.20 (m, 6H), 7.49 (t, 2H), 7.56 - 7.62 (m, 1H), 7.68 (d, 4H), 7.74 - 7.82 (m, 4H)。</p>
16	 <p>式 I, $R_1 =$ 苯基; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{CH}_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.44 (s, 3H), 2.53 (s, 6H), 7.15 (d, 2H), 7.21 (d, 4H), 7.36 - 7.42 (m, 2H), 7.51 (t, 4H), 7.56 - 7.66 (m, 4H), 7.78 (m, 6H), 8.14 (d, 4H)。</p>

[0481]

17	 <p>式 I, $R_1 =$ 乙氧基; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{CH}_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 1.39 (t, 6H), 2.39 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 4.36 (q, 4H), 7.11 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.34 - 7.41 (m, 2H), 7.40 - 7.62 (m, 2H), 7.69 (d, 4H), 7.75 (d, 2H)。</p>
18	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{SR}_4$ 取代的苯基; $R_4 = \text{NO}_2$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] : 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 7.12 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.37 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.71 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 8.14 (d, 2H)。</p>
19	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{SR}_4$ 取代的苯基; $R_4 =$  取代的苯基; $R''_1 = R''_2 = \text{CH}_3$。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] : 2.27 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 2.39 (s, 3H), 7.11 (d, 2H), 7.15 (d, 4H), 7.34 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.68 - 7.76 (m, 10H)。</p>
20	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 = \text{NR}_5\text{R}_6$ 取代的苯基; R_5 和 R_6 形成被两个  取代的杂环; $R''_1 = R''_2 = \text{CH}_3$。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] : 2.28 (s, 6H), 2.31 (s, 6H), 2.40 (s, 6H), 2.55 (s, 6H), 7.16 - 7.22 (m, 6H), 7.50 (d, 2H), 7.68 - 7.76 (m, 6H), 7.86 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 8.09 (d, 2H), 8.60 (s, 2H)。</p>

[0482]

21	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 正戊基取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR (CDCl}_3) \delta$ [ppm] : 0.90 (t, 3H), 1.32 - 1.38 (m, 4H), 1.62 - 1.70 (m, 2H), 2.27 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 2.69 (t, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.16 (d, 4H), 7.29 (d, 2H), 7.70 (d, 4H), 7.72 - 7.76 (m, 4H)。</p>
22	 <p>式 I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_7 =$ 被三个异丙基取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR (CDCl}_3) \delta$ [ppm] : 1.09 (d, 6H), 1.19 (d, 6H), 1.27 (d, 6H), 2.27 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.68 (五重, 2H), 2.92 (五重, 1H), 7.04 (s, 2H), 7.04 (d, 2H), 7.14 (d, 4H), 7.67 (d, 6H)。</p>
23	 <p>式 I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{SR}_4$ 取代的丙基; $R_4 =$ 杂芳基; $R_7 = \text{CH}_3$ 取代的苯基。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR (CDCl}_3) \delta$ [ppm] : 2.17 (五重, 4H), 2.24 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 3.05 (t, 4H), 3.44 (t, 4H), 7.06 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.28 (dd, 2H), 7.37 - 7.42 (m, 4H), 7.58 (d, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.68 (d, 4H), 7.72 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.82 (d, 2H)。</p>
24	 <p>式 I, $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 =$</p> $\text{---X}_2\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{R}_{22} \end{array}\right]_m$ <p>;$R_7 = \text{CH}_3$ 取代的苯基; $R_{22} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; $R_{23} = \text{CH}_3$; $m = 1$; $X_2 =$ 直接键。</p>	<p>黄色固体</p> <p>$^1\text{H NMR (CDCl}_3) \delta$ [ppm] : 0.89 (t, 6H), 1.24 - 1.44 (m, 12H), 1.63 (五重, 4H), 2.18 (s, 6H), 2.20 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.86 (t, 4H), 7.14 (d, 2H), 7.19 (d, 4H), 7.22 - 7.34 (m, 4H), 7.37 (d, 4H), 7.73 (d, 2H)。</p>

[0483]

25		<p>黄色液体</p> <p>$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)} \delta$ [ppm] : 0.87 (t, 6H), 1.24 - 1.42 (m, 12H), 1.55 (五重, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.79 (t, 4H), 7.18 (d, 6H), 7.24 - 7.42 (m, 4H), 7.77 (d, 2H), 8.06 (d, 4H)。</p>
	<p>式 I', $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$; $\text{R}_7 = \text{CH}_3$ 取代的苯基。</p>	

[0484] 应用实施例

[0485] 实施例 26 : 聚(甲基丙烯酸苄酯 - 共 - 甲基丙烯酸) 的制备

[0486] 将 24g 甲基丙烯酸苄酯、6g 甲基丙烯酸和 0.525g 偶氮双异丁腈 (AIBN) 溶解于 90ml 丙二醇 1- 单甲基醚 2- 乙酸酯 (PGMEA) 中。将所得反应混合物置于 80°C 下的预热油浴中。在 80°C 下在氮气下搅拌 5 小时之后, 将所得粘性溶液冷却至室温, 未进一步纯化而使用。固体含量为约 25%。

[0487] 实施例 27 : 敏感性试验

[0488] 通过混合以下组分制备用于敏感性试验的可光固化组合物 :

[0489] 200.0 重量份 甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸的共聚物 (甲基丙烯酸苄酯 : 甲基丙烯酸 = 80 : 20 (重量)) 25% 丙二醇 1- 单甲基醚 2- 乙酸酯 (PGMEA) 溶液, 在以上实施例中制备 50.0 重量份 二季戊四醇六丙烯酸酯 ((DPHA), 由 UCB Chemicals 提供),

[0490] 2.0 重量份 光敏引发剂, 和

[0491] 150.0 重量份 PGMEA

[0492] 所有操作在黄光下进行。使用具有绕线棒的电动施涂器将组合物施加在铝盘上。通过在对流烘箱中在 80°C 下加热 10 分钟去除溶剂。干膜的厚度为约 2 μm 。放置具有 21 个不同光学密度阶跃 (Stouffer 阶跃式光楔) 的标准测试负型膜, 所述膜与抗蚀剂之间的空气隙为约 100 μm 。将玻璃过滤器 (L-37) 放置在所述负型膜上。使用 250W 超高压汞灯 (USHIO, USH-250BY) 以 15cm 的距离进行曝光。通过光功率计 (具有 UV-35 检测器的 ORC UVLight Measure Model UV-M02) 测量的在玻璃过滤器上的总曝光剂量为 250 mJ/cm^2 。曝光之后, 通过使用喷雾型显像仪 (AD-1200, Takizawa Sangyo) 在 28°C 下用碱性溶液 (DL-A4 的 5% 水溶液, Yokohama Yushi) 将已曝光胶片显像 120 秒。通过指示在显像之后所保留阶跃 (即聚合) 的最高数来表征所用引发剂的敏感度。阶跃数越高, 所测试引发剂越敏感。结果列在表 2 中。

[0493] 表 2 :

[0494]

光敏引发剂	最高阶跃数
实施例 1	14
实施例 2	16

实施例 3	15
实施例 4	15
实施例 5	15
实施例 6	14
实施例 7	14
实施例 8	15
实施例 9	16
实施例 10	15
实施例 11	14
实施例 12	14
实施例 13	14
实施例 14	14
实施例 15	14
实施例 18	15
实施例 19	15
实施例 20	15
实施例 21	14
实施例 22	16
实施例 23	14
实施例 25	15