



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101014569 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200580028269. X

(22) 申请日 2005. 08. 08

(30) 优先权数据

04103962. 9 2004. 08. 18 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/053894 2005. 08. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02006/018405 EN 2006. 02. 23

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 J·塔纳贝 K·库尼莫托 H·库拉

H·奥卡 M·奥瓦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 吕彩霞 范赤

(51) Int. Cl.

C07D 209/86 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 02100903 A1, 2002. 12. 19, 全文.

CN 1299812 A, 2001. 06. 20, 全文.

EP 0171600 A1, 1986. 02. 19, 全文.

审查员 王静

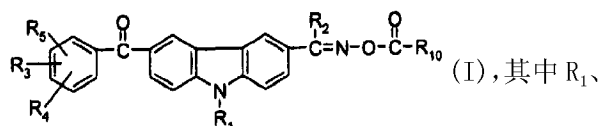
权利要求书 2 页 说明书 39 页

(54) 发明名称

肟酯光引发剂

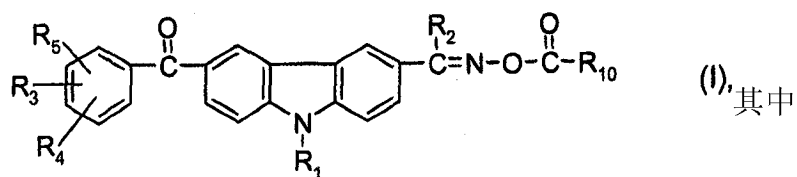
(57) 摘要

一种通式 I 的化合物



R_2 和 R_{10} 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基或苯基- $C_1 \sim C_6$ 烷基; R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 NR_6R_7 或 SR_8 ,条件是, R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ; R_5 是氢或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基; R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基,或 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个5或6元环,后者任选地被O、S或 NR_9 中断并且任选地另外取代上1或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基; R_8 是苯基、联苯基、萘基、蒽基或菲基,所有这些任选地取代上1或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基;并且 R_9 是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 羟烷基或苯基;在光聚合反应中表现出出乎意料好的性能。

1. 一种通式 I 的化合物



R_1 、 R_2 和 R_{10} 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基或苯基- $C_1 \sim C_6$ 烷基； R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 NR_6R_7 或 SR_8 ，条件是， R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ；

R_5 是氢或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；

R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基，或 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环，后者任选地被 0 或 NR_9 中断并且任选地另外取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基；

R_8 是苯基、联苯基、萘基、蒽基或菲基，所有这些任选地被 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代；并且

R_9 是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 羟烷基或苯基。

2. 权利要求 1 的通式 I 化合物，其中

R_1 和 R_2 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基；

R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 NR_6R_7 或 SR_8 ，条件是 R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ；

R_5 是氢；

R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基，或者 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环，后者任选地被 0 中断并且任选地另外被 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代；

R_8 是苯基；并且

R_{10} 是甲基。

3. 一种可光聚合组合物，包含

(a) 至少一种烯键式不饱和可光聚合化合物，和

(b) 作为光引发剂，至少一种权利要求 1 的通式 I 化合物。

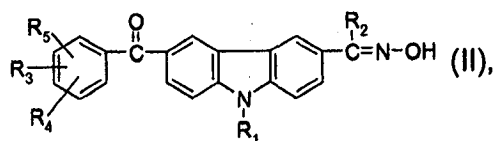
4. 权利要求 3 的可光聚合组合物，除了光引发剂 (b) 之外还包含至少一种另外的光引发剂 (c) 和 / 或其它添加剂 (d)。

5. 权利要求 3 ~ 4 中任何一项的可光聚合组合物，包含 0.05 ~ 25wt% 光引发剂 (b)，或 (b) 和 (c)，以组合物为基准计。

6. 权利要求 3 的可光聚合组合物，另外包含粘结剂聚合物 (e)。

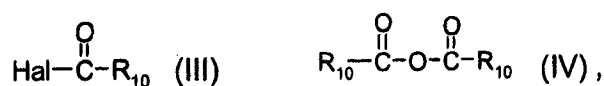
7. 包含烯键式不饱和双键的化合物的光聚合方法，包括以 150 ~ 600nm 的电磁辐射，或以电子束或以 X- 射线辐照权利要求 3 ~ 6 中任何一项的组合物。

8. 制备通式 I 的化合物的方法，包括令通式 II 的肟化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 如权利要求 1 所定义，

与通式 III 或 IV 的酰卤或酸酐在碱的存在下起反应



其中 Hal 代表卤素原子并且 R_{10} 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基苯基或苯基- $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基。

9. 权利要求 3 ~ 6 中任何一项的组合物用于以下方面的应用：含颜料和不含颜料漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印版、胶粘剂、牙科组合物、胶衣、电子技术用光致抗蚀剂，作为电气和电子元件封装用组合物，生产磁记录材料、微机械零件、波导、光开关、镀覆掩模、蚀刻掩模、颜色检验系统、玻璃纤维光缆涂层、丝网印刷模板、用于通过立体光刻术产生三维物体，以及作为图像记录材料，用于全息记录，微电子电路、脱色材料、用于图像记录材料的脱色材料，采用微胶囊的图像记录材料，作为紫外和可见光激光直接成像系统用光致抗蚀剂材料、作为抗蚀剂材料用于形成在印刷电路板顺序积累层中的电介质层。

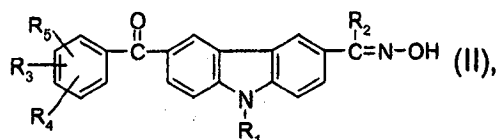
10. 权利要求 7 的方法，用于生产：含颜料和不含颜料漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印版、胶粘剂、牙科组合物、胶衣、电子技术用抗蚀剂，作为电气和电子元件封装用组合物，生产磁记录材料、微机械零件、波导、光开关、镀覆掩模、蚀刻掩模、颜色检验系统、玻璃纤维光缆涂层、丝网印刷模板、用于通过立体光刻术产生三维物体，以及作为图像记录材料，用于全息记录，微电子电路、脱色材料、用于图像记录材料的脱色材料，采用微胶囊的图像记录材料，作为紫外和可见光激光直接成像系统用光致抗蚀剂材料、作为光致抗蚀剂材料用于形成在印刷电路板顺序积累层中的电介质层。

11. 一种涂布的基底，其至少一个表面涂有权利要求 3 的组合物。

12. 一种浮雕图像的照相生产方法，其中权利要求 11 的涂布的基底接受成图像的曝光，随后以显影液除掉未曝光部分。

13. 一种滤色器，按如下方法制备：在透明基底上提供红、绿和蓝色图像元素以及黑矩阵，全都包含一种光敏树脂和一种颜料，并在基底表面或者在滤色器层表面提供透明电极，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权利要求 1 的通式 I 的光聚合引发剂。

14. 通式 II 的化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 如权利要求 1 所定义。

15. 权利要求 9 的组合物的应用，其中所述电子技术用光致抗蚀剂选自防电镀剂、抗蚀剂、液态或干态膜、阻焊剂、用于制造用于各种显示器领域的滤色器的抗蚀剂，或者在等离子显示板、电致发光显示器和 LCD 的制造过程中生产各种构造的抗蚀剂、用于 LCD 用间隔件和用于全息数据存储的抗蚀剂。

脲酯光引发剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新的脲酯化合物及其作为光引发剂在(可)光聚合组合物中的应用。

[0002] 从 US3558309 得知,特定脲酯衍生物是光引发剂。在 US4255513 中,公开一种脲酯化合物。US4202697 公开丙烯酰氨基-取代的脲酯。在

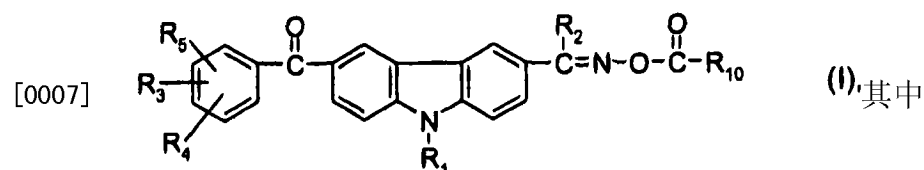
Derwent No. 95-234519/31(= JP7-140658A), Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4, Chemical Abstract No. 115:115174(= Han'gukSomyu Konghakhoechi1990, 27(9), 672-85), Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7 and European Polymer Journal, 1970, 933-943 中描述了某种脲酯化合物。

[0003] 在 US4590145 和 Derwent No. 86-073545/11(= JP61-24558-A) 中公开了几种二苯酮脲酯化合物。在 Glas. Hem. Drus. Beograd1981, 46(6), 215-30(= Chemical Abstract No. 96:52526c), J. Chem. Eng. Data9(3), 403-4(1964), J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)41(5)573-8, (1994), Chemical Abstract109:83463w(= JP62-273259-A), Derwent No. 88-025703/04(= JP62-286961-A), Derwent No. 87-288481/41(= JP62-201859-A), Derwent No. 87-266739/38(= JP62-184056-A), US5019482 和 J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269(1997), 描述了某些对-烷氧基-苯基脲酯化合物。另外,脲酯化合物还公开在 W002/100903 中。

[0004] 在光聚合技术中仍然存在着对高反应性、易于制备和易于操作的光引发剂的需要。另外,此类新光引发剂必须满足有关诸如,例如,热稳定性和贮存稳定性之类性质的严格工业要求。

[0005] 现已惊奇地发现,通式 I 的化合物

[0006] 1. 一种通式 I 的化合物



[0008] R_1 、 R_2 和 R_{10} 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基或苯基- $C_1 \sim C_6$ 烷基;

[0009] R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 NR_6R_7 或 SR_8 , 条件是, R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ;

[0010] R_5 是氢或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基;

[0011] R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, 或 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环, 后者任选地被 O、S 或 NR_9 中断并且任选地另外被 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代;

[0012] R_8 是苯基、联苯基、萘基、蒽基或菲基, 所有这些任选地取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基; 并且

[0013] R_9 是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 羟烷基或苯基；与作为其基底的光引发剂单个结构或其混合物相比在光聚合反应中表现出出乎意料地好的性能。

[0014] 萘基是 1- 萘基或 2- 萘基。

[0015] $C_1 \sim C_{20}$ 烷基是线型或支化的并且是，例如， $C_1 \sim C_{18}$ -、 $C_1 \sim C_{14}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ - 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_4 \sim C_{12}$ - 或 $C_4 \sim C_8$ 烷基。例子是甲基、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。 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{11}$ 烷基、 $C_1 \sim C_8$ 烷基和 $C_1 \sim C_6$ 烷基，在其最高至对应碳原子数限度内，具有与上面针对 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基给出的同样含义。

[0016] $C_2 \sim C_4$ 羟烷基是指 $C_2 \sim C_4$ 烷基，后者取代上 1 或 2 个 O- 原子。烷基残基是线型或支化的。例子是 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。

[0017] 如果 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环，后者任选地被 O、S 或 NR_9 中断并且任选地另外取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基，则所述环是，例如，氮丙啶、吡咯、吡咯烷、噁唑、噻唑、吡啶、1,3- 二嗪、1,2- 二嗪、哌啶或吗啉。所述环任选地进一步取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基，例如，1,2 或 3 个烷基基团，例如，2 个烷基基团。 $C_1 \sim C_4$ 烷基如同上面所定义。优选的是，所述取代基是 1 或多个，特别是 2 个，甲基。

[0018] $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基是指苯基取代上 1 或多个最高 12 个碳原子数的烷基基团，是，例如， $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -、 $C_1 \sim C_4$ - 烷基苯基，例如，甲苯基或二甲苯基。取代基在苯基环上的位置如下面所述。

[0019] 苯基- $C_1 \sim C_6$ 烷基是，例如，苄基、苄乙基、 α - 甲基苄基、苄戊基、苄己基或 α ， α - 二甲基苄基，尤其是苄基。

[0020] 取代的基团苯基、联苯基、萘基、蒽基或菲基被取代 1 ~ 4 次，例如，1,2 或 3 次，尤其是 2 或 3 次或 1 次。在苯基环上的此类取代基位于，例如，在苯基环上的位 2-、4-、3- 或在 2,6-、3,4-、3,5-，或 2,4,6- 构型。烷基- 取代基具有上面所定义的含义，直至对应的碳原子数。

[0021] 术语“和 / 或”或“或 / 和”在本发明上下文中旨在表达，不仅可存在规定的替代方案（取代基）之一，而且规定的替代方案（取代基）当中几种可一起存在，即，不同替代方案（取代基）的混合物。

[0022] 术语“至少”旨在规定 1 或多于 1 个，例如，1 或 2 或 3，优选 1 或 2 个。

[0023] 术语“任选取代”是指，它所指的基或者是未取代的或者是取代的。

[0024] 整个说明及其后面的权利要求通篇，除非上下文要求其它含义，术语“包含”应简单地理解为包括所述整体（integer）或步骤或一组整体或步骤，但不排除任何其它整体或步骤或其它组整体或步骤。

[0025] 特别是， R_3 位于苯基环的 4- 位，并优选代表 NR_6R_7 或 SR_8 。

[0026] R_{10} 优选是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基，特别是甲基。

[0027] 优选通式 I 的化合物，其中

[0028] R_1 和 R_2 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基；

[0029] R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 NR_6R_7 或 SR_8 ，条件是 R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ；

[0030] R_5 是氢；

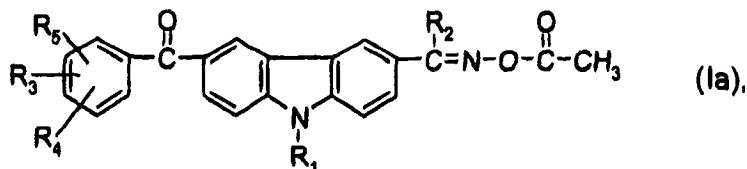
[0031] R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 或者 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环, 后者任选地被 O 中断并且任选地另外取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基；

[0032] R_8 是苯基；并且

[0033] R_{10} 是甲基。

[0034] 还优选通式 1a 的化合物

[0035]



[0036] 其中

[0037] R_1 和 R_2 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或苯基；

[0038] R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 NR_6R_7 或 SR_8 , 条件是 R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ；

[0039] R_5 是氢或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；

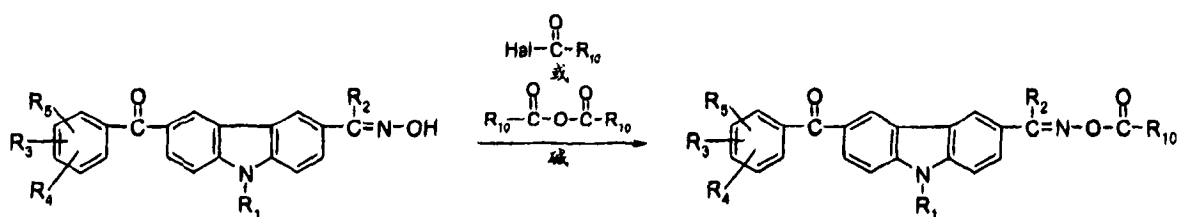
[0040] R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, 或者 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环, 后者任选地被 O、S 或 NR_9 中断并且任选地另外取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基；

[0041] R_8 是苯基、联苯基、萘基、蒽基或菲基；并且

[0042] R_9 是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 羟烷基或苯基；与作为其基底的光引发剂单个结构或其混合物相比在光聚合反应中表现出出乎意料地好的性能。

[0043] 通式 I 的脲酯采用文献中描述的方法制备, 例如, 通过对应脲与酰卤, 特别是酰氯, 或酐在惰性溶剂如叔丁基甲基醚、四氢呋喃 (THF) 或二甲基甲酰胺, 或者在碱, 例如, 三乙胺或吡啶的存在下, 或者在碱性溶剂如吡啶中起反应。

[0044]

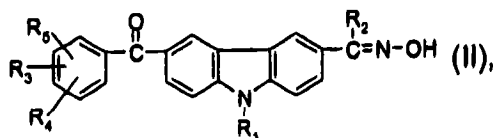


[0045] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_{10} 如上面所定义, Hal 指的是卤素原子, 特别是氯。 R_{10} 优选是甲基。

[0046] 此类反应乃是本领域技术人员熟知的, 一般在 $-15 \sim +50^\circ\text{C}$, 优选 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ 的温度实施。

[0047] 因此, 本发明的目的是一种制备通式 I 化合物的方法, 包括令通式 II 的脲化合物

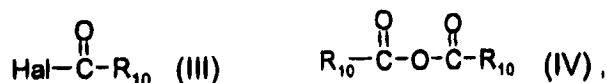
[0048]



[0049] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 如上面所定义，

[0050] 与通式 III 或 IV 的酰卤或酐

[0051]



[0052] 其中 Hal 代表氢原子并且 R_{10} 如上面所定义，

[0053] 在碱的存在下起反应。

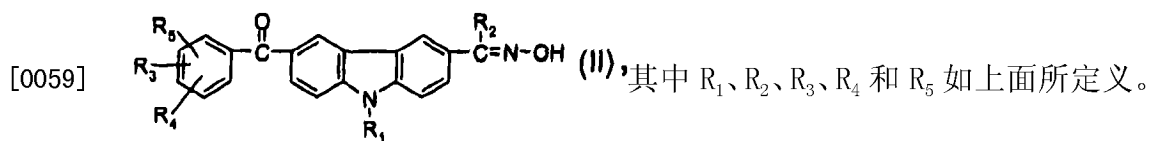
[0054] 作为起始材料所要求的酐可通过标准化学教科书（例如，J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992）或者专著，例如，S. R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol. 3, Academic Press, 中描述的各种方法来制取。

[0055] 最方便的方法之一是，例如，令醛或酮与羟胺或其盐在极性溶剂如乙醇或含水乙醇中起反应。在那种情况下，加入碱如乙酸钠或吡啶以控制反应混合物的 pH 值。众所周知，反应速率是 pH- 依赖的，而碱可在反应期间的开始时加入或者连续地加入。碱性溶剂如吡啶也可用作碱和 / 或溶剂或助溶剂。反应温度一般为混合物的回流温度，一般介于约 60 ~ 120°C。

[0056] 酐的另一种方便的合成方法是“活性”亚甲基基团与亚硝酸或亚硝酸烷基酯进行亚硝基化。碱性条件，正如在，例如，Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp. 199 和 840 中描述的，以及酸性条件，例如，在 Organic Synthesis coll. Vol. V, pp. 32 和 373, coll Vol. III, pp. 191 和 513, coll. Vol. , pp. 202、204 和 363 中描述的，都适合制备作为本发明起始材料使用的酐。亚硝酸一般由亚硝酸钠生成。亚硝酸烷基酯可以是，例如，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。

[0057] 每一个酐酯基团皆可以 2 种构型 (Z) 或 (E) 存在。可通过传统方法分离这些异构体，但也可以径直用异构体混合物作为光引发物质。因此，本发明还涉及通式 I 化合物的构型异构体的混合物。

[0058] 本发明的另一个目的是通式 II 的化合物



[0060] 据此， R_1 、 R_2 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基或苯基 - $C_1 \sim C_6$ 烷基；

[0061] R_3 和 R_4 彼此独立地是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 NR_6R_7 或 SR_8 ，条件是 R_3 或 R_4 至少之一是 NR_6R_7 或 SR_8 ；

[0062] R_5 是氢或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；

[0063] R_6 和 R_7 彼此独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基，或 R_6 和 R_7 连同它们所连接的氮原子一起构成一个 5 或 6 元环，后者任选地被 O、S 或 NR_9 中断并且任选地另外取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基；

[0064] R_8 是苯基、联苯基、萘基、蒽基或菲基，所有这些任选地取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基；并且

[0065] R_9 是氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 羟烷基或苯基。

[0066] 优选的是,在通式 II 的化合物中, R_1 是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基,特别是乙基。

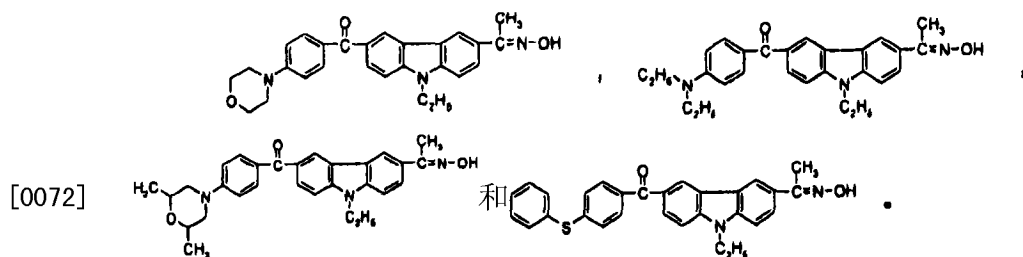
[0067] 进一步优选通式 II 的化合物,其中 R_4 和 R_5 是氢并且 R_3 是 NR_6R_7 或 SR_8 。特别是在所述化合物中, R_3 位于苯基环的 4- 位。

[0068] 在 R_3 是 NR_6R_7 的情况下, R_6 和 R_7 优选与它们所连接的氮原子一起构成一个 6 元环,该环被 O 中断,并且该环任选地另外取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基。特别是,所述环是吗啉环,任选地取代上 1 或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基,优选甲基。

[0069] R_8 特别是代表苯基。

[0070] 尤其优选

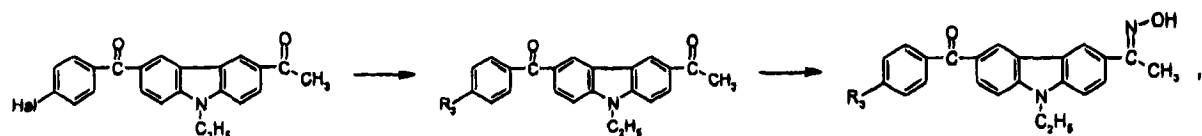
[0071]



[0073] 正如上面已提到的,通式 II 的化合物可作为中间体用于制备通式 I 的光引发剂化合物的方法中。

[0074] 所述中间体按照,例如,上面所描述的那样获得,例如:

[0075]



[0076] 其中 Hal 是 F、Cl、Br 或 I, R_3 如上面所定义。

[0077] 按照本发明,通式 I 的化合物可作为光引发剂用于烯键式不饱和化合物或包含此种化合物的混合物的光聚合。

[0078] 本发明另一个目的是一种可光聚合组合物,包含

[0079] (a) 至少一种烯键式不饱和可光聚合化合物和

[0080] (b) 作为光引发剂,至少一种如上面定义的通式 I 化合物。

[0081] 该组合物可,除了光引发剂 (b) 之外,还包含至少一种其它光引发剂 (c),和 / 或其它添加剂 (d)。

[0082] 不饱和化合物 (a) 可包括 1 或多个烯属双键。它们是低 (单体) 或高 (低聚物) 分子量的。含双键的单体的例子是烷基、羟烷基或氨基丙烯酸酯,或烷基、羟烷基或氨基的甲基丙烯酸酯,例如,甲基、乙基、丁基、2- 乙基己基或 2- 羟乙基的丙烯酸酯,丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。硅酮丙烯酸酯也是有利的。其它例子是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 取代的 (甲基) 丙烯酰胺、乙烯基酯如醋酸乙烯酯、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、氯乙烯或偏二氯乙烯。

[0083] 含 2 或更多个双键的单体的例子是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇,或双酚 A 的二丙烯酸酯,以及 4,4'- 双 (2- 丙烯酰氧基乙氧基) 二苯丙烷、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、季戊四醇的三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯、二乙烯基的

琥珀酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三(2-丙烯酰乙基)酯。

[0084] 较高分子量(低聚物)的聚不饱和化合物的例子是丙烯酸化环氧树脂、含丙烯酸酯-、乙烯基醚-或环氧基团的聚酯,还有聚氨酯和聚醚。不饱和低聚物的另一些例子是不饱和聚酯树脂,该树脂一般由马来酸、邻苯二甲酸与1或多种二醇制备并具有约500~3000的分子量。另外,也可以使用乙烯基醚单体和低聚物,还有以马来酸酯-封端并以聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧为主链的低聚物。特别合适的是带有乙烯基醚基团的低聚物与聚合物的组合,正如在W090/01512中所述。然而,乙烯基醚和马来酸-官能化的单体的共聚物也合适。此种不饱和低聚物亦称作预聚物。

[0085] 特别合适的例子是烯键式不饱和羧酸与多元醇或聚环氧化物的酯,以及在主链或在侧链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,还有一或多种此类聚合物的混合物。

[0086] 不饱和羧酸的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸,例如,亚麻酸或油酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0087] 合适的多元醇是芳族的,特别是,脂族和环脂族多元醇。芳族多元醇的例子是氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟苯基)丙烷,还有线型酚醛清漆和酚醛树脂A。聚环氧化物的例子是基于上面提到的多元醇,尤其是芳族多元醇,和表氯醇的那些。其它合适的多元醇是在聚合物链或在侧链中含有羟基基团的聚合物和共聚物,例子是聚乙烯醇及其共聚物,或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。其它合适的多元醇是具有羟基端基的低聚酯。

[0088] 脂族和环脂族多元醇的例子是链烷二醇,具有,优选,2~12个碳原子,例如,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、分子量优选介于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。

[0089] 多元醇可用一种羧酸或用不同不饱和羧酸进行部分或完全酯化,在部分酯中,游离羟基基团可进行改性,例如,醚化或以其它羧酸酯化。

[0090] 酯的例子是:

[0091] 三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷的三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷的三甲基丙烯酸酯、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、季戊四醇的二丙烯酸酯、季戊四醇的三丙烯酸酯、季戊四醇的四丙烯酸酯、二季戊四醇的二丙烯酸酯、二季戊四醇的三丙烯酸酯、二季戊四醇的四丙烯酸酯、二季戊四醇的五丙烯酸酯、二季戊四醇的六丙烯酸酯、三季戊四醇的八丙烯酸酯、季戊四醇的二甲基丙烯酸酯、季戊四醇的三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇的二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇的四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇的八甲基丙烯酸酯、季戊四醇的二衣康酸酯、二季戊四醇的三衣康酸酯、二季戊四醇的五衣康酸酯、二季戊四醇的六衣康酸酯、乙二醇的二丙烯酸酯、1,3-丁二醇的二丙烯酸酯、1,3-丁二醇的二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇的二衣康酸酯、山梨醇的三丙烯酸酯、山梨醇的四丙烯酸酯、季戊四醇-改性的三丙烯酸酯、山梨醇的四甲基丙烯酸酯、山梨醇的五丙烯酸酯、山梨醇的六丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯和甲基

丙烯酸酯、甘油的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、分子量介于 200 ~ 1500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,或其混合物。

[0092] 作为组分 (a) 合适的还有相同或不同不饱和羧酸与芳族、环脂族和脂族多胺,优选具有 2 ~ 6,尤其是 2 ~ 4 个氨基基团的多胺的酰胺。此类多胺的例子是乙二胺、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、联苯二胺、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。其它合适的多胺是聚合物和共聚物,优选在侧链具有其它氨基基团,以及具有氨基端基的低聚酰胺。此类不饱和酰胺的例子是亚甲基双丙烯酰胺、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(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、β-甲基丙烯酰氨基乙基的甲基丙烯酸酯和 NI(β-羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0093] 合适的不饱和聚酯和聚酰胺由,例如,马来酸和二醇或二胺衍生而来。一些马来酸可用其它二羧酸替代。它们可连同烯键式不饱和共聚单体,例如,苯乙烯,一起使用。该聚酯和聚酰胺也可由二羧酸和烯键式不饱和二醇或二胺,尤其是由具有较长链,例如,6 ~ 20 个碳原子的那些,衍生。聚氨酯的例子是由饱和或不饱和二异氰酸酯构成的那些和由不饱和和或饱和二醇分别构成的那些。

[0094] 在侧链中具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物也是公知的。它们可以是,例如,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,或者可以是乙烯醇或其可用(甲基)丙烯酸酯化的羟烷基衍生物的均-或共聚物,或者可以是以(甲基)丙烯酸羟烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均-和共聚物。

[0095] 其它合适的在侧链中具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的聚合物是,例如,溶剂可溶性或碱溶性聚酰亚胺前体,例如,聚(酰氨基甲酸酯)化合物,在分子主链或酯基团上连接着可光聚合侧基,即,按照 EP624826。此类低聚物或聚合物可用该新光引发剂以及任选地活性稀释剂,像多官能(甲基)丙烯酸酯配制,以便制备高感光性聚酰亚胺前体抗蚀剂。该可光聚合化合物可单独或者以任何要求的混合物形式使用。还优选使用多元醇(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0096] 组分 (a) 的例子还包括在分子结构中具有至少 2 个烯键式不饱和基团和至少一个羧基官能团的聚合物或低聚物,例如,通过饱和或不饱和多元酸酐与,环氧化合物与不饱和单羧酸的反应产物起反应获得的树脂,例如,在 JP6-1638 和 JP10301276 中描述的光敏化合物或者市售产品如 EB9696,UCB Chemicals;KAYARAD TCR1025,NipponKayaku 公司,或者是含羧基基团的树脂与具有 α, β-不饱和双键和一个环氧基团的不饱和化合物之间生成的加成产物(例如,ACA200M,Daicel Industries, Ltd.)。

[0097] 作为稀释剂,可将单-或多官能烯键式不饱和化合物或者几种所述化合物的混合物包括在所述组合物中,最高达 70wt%,以组合物的固体部分为基准计。

[0098] 该不饱和化合物 (a) 也可以与非-光聚合、成膜组分的混合物形式使用。这些可以是,例如,物理干燥聚合物或其在有机溶剂如硝基纤维素或纤维素乙酰丁酸酯中的溶液。然而,它们也可以是化学和/或热固化(热-固化)树脂,例子是多异氰酸酯、聚环氧化物和蜜胺树脂乃至聚酰亚胺前体。与此同时,热固化树脂在那些第一阶段先进行光聚合,第二阶段通过热后处理实现交联的所谓混杂体系中的应用十分重要。

[0099] 本发明还提供一种组合物,它包含,作为组分(a),至少一种在水中乳化或溶解的烯键式不饱和可光聚合化合物。此类辐射固化预聚物水分散体的多种变体有市售供应。预聚物分散体应理解为一种由水和至少一种分散在其中的预聚物组成的分散体。水在此类体系中的浓度是,例如,5~80wt%,特别是30~60wt%。辐射固化预聚物或预聚物的混合物的浓度是,例如,95~20wt%,特别是70~40wt%。在这些组合物中,对水和预聚物所给出的百分数之和在每种情况中是100,同时根据预期用途加入数量不等的助剂和添加剂。

[0100] 分散在水中并且通常还溶解的辐射固化成膜预聚物是本身公知的单-或多官能烯键式不饱和预聚物的含水预聚物分散体,可由自由基引发并具有0.01~1.0mol可聚合双键每100g预聚物和例如,至少400,特别是500~10,000的平均分子量。然而,分子量较高的预聚物也可考虑,取决于预期用途。例如,可使用含可聚合碳碳双键并且酸值不大于10的聚酯、含可聚合C-C双键的聚醚、每分子含至少2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、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,以及含有 α , β -烯键式不饱和丙烯酸基的丙烯酸共聚物,正如在EP12339中描述的。这些预聚物的混合物也可使用。合适的还有在EP33896中描述的可聚合预聚物,这是一种以下预聚物的硫醚加成物:平均分子量至少是600、羧基基团含量为0.2~15%并且其可聚合碳碳双键含量介于0.01~0.8mol每100g预聚物的可聚合预聚物。其它合适的基于特定(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的水分散体描述在EP41125中,而合适的聚氨酯丙烯酸酯水分散辐射固化预聚物则可见诸于DE2936039。

[0101] 可进一步包括在这些辐射固化预聚物水分散体中的添加剂是分散助剂、乳化剂、抗氧化剂,例如,2,2-硫代双(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,例如,玻璃或氧化铝,例如,滑石粉,石膏、硅酸、金红石、炭黑、氧化锌、氧化铁、反应加速剂、流平剂、润滑剂、润湿剂、增稠剂、消光剂、消泡剂和其它在漆技术中惯用的助剂。合适的分散助剂是高分子量并含有极性基团的水溶性有机化合物,例子是聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚。可使用的乳化剂是非离子乳化剂以及,要求的话,离子乳化剂。

[0102] 在某些情况下可能有利的是使用2或更多种该新光引发剂的混合物。当然,也可以使用与公知光引发剂(c)的混合物,例如,与以下化合物的混合物:樟脑醌;二苯酮、二苯酮衍生物如2,4,6-三甲基二苯酮、2-甲基二苯酮、3-甲基二苯酮、4-甲基二苯酮、2-甲氧羰基二苯酮、4,4'-双(氯甲基)二苯酮、4-氯-二苯酮、4-苯基二苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基-二苯酮、[4-(4-甲基苯硫基)苯基]-苯甲酮、甲基-2-苯甲酰苯甲酸酯、3-甲基-4'-苯基-二苯酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基二苯酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯酮;缩酮化合物,例如,联苯酰二甲基缩酮(**IRGACURE®** 651);乙酰苯、乙酰苯衍生物,例如, α -羟基环烷基苯基甲酮或2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮(**DAROCUR®** 1173)、1-羟基-环己基-苯基-甲酮(**IRGACURE®** 184)1-[4-(羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(**IRGACURE®** 2959);2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮(**IRGACURE®** 127);2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰)-苯氧基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮;二烷氧基乙酰苯、 α -羟基-或 α -氨基乙酰苯,例如,(4-甲硫基苯甲酰)-1-甲基-1-吗啉代乙烷(**IRGACURE®** 907)、(4-吗啉代苯甲酰)-1-苄

基-1-二甲氨基丙烷(**IRGACURE®** 369)、(4-吗啉代苯甲酰)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲氨基丙烷(**IRGACURE®** 379)、(4-(2-羟乙基)氨基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷(**IRGACURE®** 379)、(4-(2-羟乙基)氨基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷)、(3,4-二甲氧基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷;4-芳酰基-1,3-二氧戊环、苯偶姻烷基醚和联苯酰缩酮,苯基乙醛酸酯及其衍生物,例如,氧代-苄基-乙酸2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯、二聚苯基乙醛酸酯,例如,氧代苯基乙酸1-甲基-2-[2-(2-氧代-2-苄基-乙酰氧基)-丙氧基]-乙基酯(**IRGACURE®** 754);另一些酯,例如,1,2-辛二酮1-[4-(苯硫基)苄基]-2-(0-苯甲酰肟)(**IRGACURE®** OXE01)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰肟)(**IRGACURE®** OXE02)、9H-噻吨-2-羧基醛9-氧代-2-(0-乙酰肟)、过酸酯,例如,二苯酮四羧酸过酸酯,如在,例如,EP126541中描述的,单酰基氧化膦,例如,(2,4,6-三甲基苯甲酰)二苯基氧化膦(**DAROCUR®** TP0)、双酰基氧化膦,例如,双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基-戊基)氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苄基氧化膦(**IRGACURE®** 819)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-2,4-二戊氧基苯基氧化膦、三酰基氧化膦,卤代甲基三嗪,例如,2-[2-(4-甲氧基-苄基)-乙烯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(4-甲氧基-苄基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(3,4-二甲氧基-苄基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-甲基-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、六芳基双咪唑/助引发剂体系,例如,邻-氯六苯基-双咪唑配合2-巯基苯并噻唑,和4,4'-双(二乙氨基)二苯酮二茂铁化合物,或二茂钛,例如,双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡咯基-苄基)钛(**IRGACURE®** 784)。另外,硼酸酯化合物也可用作助引发剂。在该新光引发剂体系被用于混杂体系中的情况下,除了用该新自由基硬化剂之外,还使用阳离子光引发剂、过氧化物化合物,例如,过氧化苯甲酰(其它合适的过氧化物描述在美国专利4950581,列19,行17~25)、芳族硫-、磷-或碘-盐,正如在,例如,美国专利4950581,列18,行60至列19,行10描述的,或者环戊二烯基-芳烃-铁(II)络合物盐,例如,(η^6 -异丙基-苯)(η^5 -环戊二烯基)-铁(II)的六氟磷酸盐,以及肟磺酸酯,正如在,例如,EP780729中描述的。还可采用吡啶盐和(异)喹啉鎓盐,如描述在,例如,EP497531和EP441232中,以配合该新光引发剂。

[0103] 该新光引发剂,或者单独或者与其他公知的光引发剂和增感剂的混合物也可以在水中的分散体或乳状液或水溶液形式使用。

[0104] 感兴趣的是这样的组合物,它除了包含通式I的化合物之外,还包含至少一种 α -氨基酮,特别是(4-甲基硫代苯甲酰)-1-甲基-1-吗啉代乙烷或(4-吗啉代苯甲酰)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲氨基丙烷。

[0105] 该光聚合组合物一般包含0.05~25wt%,优选0.01~10wt%,特别是0.01~5wt%光引发剂,以固体组合物为基准计。用量指的是所有光引发剂相加之和,若采用引发剂的混合物的话。据此,用量或者是指光引发剂(b)或者光引发剂(b)+(c)。

[0106] 除了光引发剂之外,光聚合混合物可包括各种添加剂(d)。这些添加剂的例子是热抑制剂,旨在用于防止过早聚合,例子是氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、 β -萘酚或空间位阻酚,例如,2,6-二叔丁基-对甲酚。为提高在黑暗中的贮存稳定性,可使用,例如,铜化合物,例如,环烷酸铜、硬脂酸铜或辛酸铜,磷化合物,例如,三苯膦、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,例如,四甲基铵氯化物或三甲基苯基铵氯化物,或羟胺衍生物,例如,N-二乙基羟胺。为在聚合反应期间排除大气氧,可以加入石蜡或类似蜡样物质,它们在该聚合物中溶解度不足,在聚合开始时向表面迁移并形成防止空气侵入的透明表面层。也可以在涂层顶面施涂不透氧层,例如,聚(乙烯醇-共聚-醋酸乙烯酯)。可少量加入的光稳定剂是紫外吸收剂,例如,羟苯基苯并三唑、羟苯基-二苯酮、草酰胺或羟苯基-s-三嗪型的那些。这些化合物可单独或者以混合物形式使用,带或不带空间位阻胺(HALS)皆可。

[0107] 此类紫外吸收剂和光稳定剂的例子是

[0108] 1. 2-(2'-羟苯基)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'-羟苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)-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'-羟苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟苯基)-苯并三唑、以下物质的混合物: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-己基-氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)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)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-[(2-乙基己基氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基]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,2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-苯酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟苯基]-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。

[0109] 2. 2-羟基二苯酮,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-和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0110] 3. 取代或未取代的苯甲酸的酯,例如,4-叔丁基苯基的水杨酸酯、苯基的水杨酸酯、辛基苯基的水杨酸酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、2,4-二叔丁基苯基的3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基的3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八烷基的3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和2-甲基-4,6-二叔丁基苯基的3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

[0111] 4. 丙烯酸酯,例如,异辛基或乙基的 α -氰基- β , β -二苯基的丙烯酸酯、甲基的 α -羰基甲氧基肉桂酸酯、丁基或甲基的 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸酯、甲基的 α -羧基甲氧基-对甲氧基肉桂酸酯和N-(β -羰基甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0112] 5. 空间位阻胺,例如,双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟苄基丙二酸酯、1-羟乙基-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、三-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氮基三乙酸酯、四-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四酸酯、1,1'-(1,2-乙二基)双(3,3,5,5-四甲基-哌嗪酮)、4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、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、双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-吗啉代-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-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。

[0113] 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(十二烷基氧基)-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'-叔丁基草酰二苯胺的混合物, 邻-与对甲氧基-的, 和邻-与对-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0114] 7. 2-(2-羟苯基)-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-4-十二烷基氧基苯基)-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/十三烷基-氧基-(2-羟丙基)氧基-2-羟基-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0115] 8. 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如, 亚磷酸三苯酯、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、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二亚磷酸二(十八烷基)季戊四醇酯、亚磷酸三-(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双-异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯、三亚磷酸三(十八烷基)山梨醇酯、二亚膦酸四-(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯(dioxaphosphocine)、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、双-(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基的亚磷酸酯和双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基的亚磷酸酯。

[0116] 为加速光聚合反应, 可以加入, 作为组分(d), 例如, 三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、

乙基-对-二甲氨基苯甲酸酯、2-(二甲氨基)乙基的苯甲酸酯、2-乙基己基-对-二甲氨基苯甲酸酯、辛基-对-N,N-二甲氨基苯甲酸酯、N-(2-羟乙基)-N-甲基-对-甲苯胺或米蚰酮。胺的作用可通过加入二苯酮型的芳族酮来增强。可作为除氧剂使用的胺的例子是取代的N,N-二烷基苯胺,正如在EP339841中描述的。其它加速剂、助引发剂和自氧化剂是硫醇、硫醚、二硫化物、磷鎓盐、氧化膦或膦,正如在,例如,EP4381213、GB2180358和JP公开号6-68309中描述的。

[0117] 作为组分(d),还可在本发明组合中加入技术上惯用的链转移剂。例子是硫醇、胺和苯并噻唑。

[0118] 光聚合反应也可进一步通过加入能移动或拓宽光谱敏感性的光敏剂或助引发剂(作为组分(d))来加速。它们,特别是,芳族化合物,例如,二苯酮及其衍生物,噻吨酮及其衍生物,葱醌及其衍生物,香豆素和吩噻嗪及其衍生物,还有3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、绕丹宁、樟脑醌,但还有曙红、若单明、赤藓红、咕吨、噻吨、吡啶,例如,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。

[0119] 此类化合物的具体例子是

[0120] 1. 噻吨酮

[0121] 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-甲氧基羰基噻吨酮、2-乙氧基羰基噻吨酮、3-(2-甲氧基乙氧基羰基)噻吨酮、4-丁氧羰基噻吨酮、3-丁氧羰基-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-吗啉代乙基)-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-吗啉代甲基噻吨酮、2-甲基-6-吗啉代甲基噻吨酮、N-烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、N-辛基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)-噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、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-甲酸聚乙二醇酯、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物;

[0122] 2. 二苯酮

[0123] 二苯酮、4-苯基二苯酮、4-甲氧基二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二甲基二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-双(二甲氨基)-二苯酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯酮、4,4'-双(甲基乙基氨基)二苯酮、4,4'-双(对-异丙基苯氧基)二苯酮、4-甲基二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-(4-甲基噻吩基)-二苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、甲基-2-苯甲酰苯甲酸酯、4-(2-羟乙基硫)-二苯酮、4-(4-甲基硫代)-二苯酮、1-[4-(4-苯甲酰-苯基磺酰)-苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺酰)-丙-1-酮、4-苯甲酰-N,N,N-三甲基苯甲铵氯化物、2-羟基-3-(4-苯甲酰苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物一水合物、4-(13-丙烯酰-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)-二苯酮、4-苯甲酰-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基-苯甲铵氯化物;

[0124] 3. 香豆素

[0125] 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- 苯甲酰香豆素、3- 苯甲酰 -7- 甲氧基香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二甲氧基香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二丙氧基香豆素、3- 苯甲酰 -6,8- 二氯香豆素、3- 苯甲酰 -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- 二乙氨基 - 香豆素)、3- 异丁酰香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二甲氧基 - 香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二乙氧基 - 香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二丁氧基香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二 (甲氧基乙氧基) 香豆素、3- 苯甲酰 -5,7- 二 (烯丙基氧基) 香豆素、3- 苯甲酰 -7- 二甲氨基香豆素、3- 苯甲酰 -7- 二乙氨基香豆素、3- 异丁酰 -7- 二甲氨基香豆素、5,7- 二甲氧基 -3-(1- 萘甲酰) - 香豆素、5,7- 二乙氧基 -3-(1- 萘甲酰) - 香豆素、3- 苯甲酰苯并 [f] 香豆素、7- 二乙氨基 -3- 噻吩甲酰香豆素、3-(4- 氰基苯甲酰) -5,7- 二甲氧基香豆素、3-(4- 氰基苯甲酰) -5,7- 二丙氧基香豆素、7- 二甲氨基 -3- 苯基香豆素、7- 二乙氨基 -3- 苯基香豆素、在 JP09-179299-A 和 JP09-325209-A 中公开的香豆素衍生物,例如, 7-[{4- 氯 -6-(二乙氨基) -S- 三嗪 -2- 基} 氨基] -3- 苯基香豆素;

[0126] 4. 3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉

[0127] 3- 甲基 -2- 苯甲酰亚甲基 - β - 萘并噻唑啉、3- 甲基 -2- 苯甲酰亚甲基 - 苯并噻唑啉、3- 乙基 -2- 丙酰亚甲基 - β - 萘并噻唑啉;

[0128] 5. 绕丹宁

[0129] 4- 二甲氨基亚苄基绕丹宁、4- 二乙氨基亚苄基绕丹宁、3- 乙基 -5-(3- 辛基 -2- 苯并噻唑啉叉) - 绕丹宁、绕丹宁衍生物、JP08-305019A 中公开的通式 [1]、[2]、[7];

[0130] 6. 其它化合物

[0131] 乙酰苯、3- 甲氧基乙酰苯、4- 苯基乙酰苯、偶苯酰、4,4' - 双 (二甲氨基) 偶苯酰、2- 乙酰萘、2- 萘甲醛、丹醌衍生物、9,10- 蒽醌、蒽、芘、氨基芘、芘、菲、菲醌、9- 芴酮、二苯并环庚酮、姜黄素、咕吨酮、硫米唑酮、 α - (4- 二甲氨基苄叉) - 二氢茛酮,例如,2,5- 双 (4- 二乙氨基苄叉) 环戊酮、2-(4- 二 - 甲氨基 - 苄叉) - 茛满 -1- 酮、3-(4- 二甲氨基 - 苯基) -1- 茛满 -5- 基 - 丙酮、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、胺类,例如,N- 苯基甘氨酸、4- 二甲氨基苯甲酸乙酯、4- 二甲氨基苯甲酸丁氧基乙酯、4- 二甲氨基乙酰苯、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲氨基乙醇、2-(二甲氨基) 乙基的苯甲酸酯、聚 (丙二醇) -4-(二甲氨基) 苯甲酸酯。

[0132] 优选这样的光聚合组合物,它包含,作为进一步的添加剂 (d),一种光敏剂化合物,选自二苯酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物或香豆素衍生物。

[0133] 固化过程可通过将光敏剂加入到,特别是,含颜料 (例如,具有二氧化钛) 的组合物中来加速,也通过加入在热状态下生成自由基的组分来加速,例如,加入偶氮化合物如 2,2' - 偶氮双 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)、三氮烯、苯并噻二唑、五氮杂二烯或过氧化物,例如,氢过氧化物或过氧碳酸酯,例如,氢过氧化叔丁基,正如,例如,在 EP245639 中描述的。

[0134] 本发明组合物可包含,作为进一步的添加剂 (d),一种可光还原染料,例如,咕吨 -、苯并咕吨 -、苯并噻吨、噻嗪 -、焦宁 -、卟啉 - 或吡啶染料和 / 或可通过辐照断裂的三卤素甲基化合物。类似组合物描述在,例如,EP445624 中。

[0135] 技术上公知可作为组分 (d) 加入的进一步的添加剂例如是流动促进剂、增粘剂, 例如, 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-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基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-氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷。表面活性剂、荧光增白剂、颜料、染料、润湿剂、流平助剂、分散剂、防结团剂、抗氧化剂或填料是添加剂 (d) 的进一步的例子。

[0136] 为固化厚而且含颜料的涂层, 恰当的是, 加入玻璃微球或粉碎的玻璃纤维, 正如在, 例如, US5013768 中描述的。

[0137] 添加剂 (d) 应根据应用领域和该领域所要求的性能来选择。上面描述的添加剂乃是技术上惯用的, 因此应根据相应用途的一般用量加入。

[0138] 粘结剂 (e) 也可加入到该新组合物中。当光聚合化合物是液体或粘稠物质时这尤其有利。粘结剂的数量可以是, 例如, 2 ~ 98%, 优选 5 ~ 95%, 尤其是 20 ~ 90wt%, 相对于总固体含量而言。粘结剂的选择根据应用领域和该领域所要求的性能决定, 例如, 在水和有机溶剂体系中显影的能力, 对基底的附着力和对氧的敏感性。

[0139] 合适的粘结剂的例子是分子量介于约 2,000 ~ 2,000,000, 优选 5,000 ~ 1,000,000 的聚合物。碱显影粘结剂的例子是具有羧酸官能团作为侧基的丙烯酸聚合物, 例如, 传统上公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 1 或多种选自下列的单体经共聚获得的共聚物:(甲基)丙烯酸的酯, 例如, (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、甘油的单(甲基)丙烯酸酯、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基(甲基)丙烯酸酯、(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, 例如, 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基醚; 酰胺型不饱和化合物、(甲基)丙烯酰胺双丙酮丙烯酰胺、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, 例如, 丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等; 甲基丙烯腈、甲基异丙烯基酮、琥珀酸单-2-[(甲基)丙烯酰氧基]乙酯、N-苯基马来酰亚胺、马来酐、醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、新戊酸乙酯、聚苯乙烯大单体, 或聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体。共聚物的例子是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的苯乙烯的共聚物, 酚醛树脂, 例如, 线型酚醛清漆、(聚)羟基苯乙烯, 以及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。共聚物的优选例子是甲基丙烯酸甲酯/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。可溶剂显影的粘结剂聚合物的例子是聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸苄酯-共聚-甲基丙烯酸羟乙

酯-共聚-甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸苄酯-共聚-甲基丙烯酸);纤维素酯和纤维素醚,例如,纤维素乙酸酯、纤维素乙酰丁酸酯、甲基纤维素、乙基纤维素;聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、环化橡胶、聚醚,例如,聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃;聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯与丙烯腈的共聚物、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯、聚醋酸乙烯酯、共聚(乙烯/醋酸乙烯酯)、聚合物如聚己内酰胺和聚(己二单酰己二胺),以及聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(琥珀酸 1,6-己二醇酯)和聚酰亚胺粘结剂树脂。

[0140] 本发明中的聚酰亚胺粘结剂树脂可以是溶剂可溶性聚酰亚胺或者是聚酰亚胺前体,例如,聚(酰胺酸)。

[0141] 优选这样的光聚合组合物,它包含,作为粘结剂聚合物(e),一种甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物。

[0142] 感兴趣的还有,例如,在 JP10-171119-A 中描述的聚合物粘结剂组分,特别是用于滤色片中的。

[0143] 该光聚合组合物可用于各种不同目的,例如,作为印刷油墨,例如,网印印刷油墨、胶印或苯胺印刷油墨,作为罩面清漆,作为白色或彩色罩面涂层,例如,用于木材或金属,作为粉末涂料,作为涂料,特别是用于纸、木材、金属或塑料,作为日光固化涂料用于建筑物标记和道路标记,用于照片复制技术,用于全息记录材料,用于图像记录技术或生产可用有机溶剂或用含水碱显影的印版,用于生产网印掩模,作为牙科充填组合物,作为胶粘剂,作为压敏胶粘剂,作为层压树脂,作为抗蚀剂,阻焊剂、防电镀剂或永久保护层,包括液态和干膜,作为可光成形电介质,用于印刷电路板和电子电路板,作为制造滤色器的光致抗蚀剂用于各种显示器用途或用于在等离子显示板和电致发光显示器的制造过程中形成结构(例如,描述在 US5853446、EP863534、JP09244230-A、JP10-62980-A、JP08-171863-A、US5840465、EP855731、JP05-271576-A、JP05-67405-A 中),用于生产全息数据存储(HDS)材料,用于生产光开关、光栅(干涉光栅)、光电路,用于通过本体固化(在透明模具中的紫外固化)或立体光刻术生产三维制品,正如在,例如,US4575330 中描述的,生产复合材料(例如,苯乙烯聚酯,要求的话,可包含玻璃纤维和/或其它纤维和其它助剂)以及其它厚层组合物,用于涂布或封装电子元件和集成电路,或者作为光纤涂层,或生产光学透镜,例如,隐形眼镜或 Fresnel 透镜。本发明组合物还适合生产医疗器械、辅助材料或植入物。另外,本发明组合物适合制备热致性凝胶,正如,例如,在 DE19700064 和 EP678534 中描述的。

[0144] 该新光引发剂另外还可用作乳液聚合、珠状聚合或悬浮聚合的引发剂,作为聚合引发剂用以固定液晶单体和低聚物的序态或者作为引发剂用于使染料固定在有机材料上(固色)。

[0145] 在涂料中,常常使用与多不饱和单体,另外还包括单不饱和单体的预聚物,的混合物。正是这里的预聚物,主要地决定了漆膜的性能,并且通过改变它,熟练的工作人员能影响固化漆膜的性能。多不饱和单体起到赋予漆膜不溶解性的交联剂作用。单不饱和单体起到活性稀释剂的作用,被用于降低粘度却不需要使用溶剂。

[0146] 不饱和聚酯树脂一般连同多不饱和单体,优选苯乙烯一起,被用于双罐装体系。作为抗蚀剂,常常使用特殊单罐装体系,例如,聚马来酰亚胺、polychalcones 或聚酰亚胺,正如在 DE2308830 中描述的。

[0147] 该新光引发剂及其混合物还可用于辐射固化粉末涂料的聚合。粉末涂料可基于固体树脂和含有反应性双键的单体,例如,马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其混合物。自由基紫外固化粉末涂料可通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺(例如,甲基丙烯酰氨基乙醇酸甲酯)与一种新的自由基光引发剂混合来配制,此种制剂描述在,例如,M.Witting 和 Th.Gohmann 的论文"Radiation Curing of PowderCoating", Conference Pro-ceedings,Radtech Europe1993 中。粉末涂料还可包含粘结剂,正如在,例如,DE4228514 和 EP636669 中描述的。自由基紫外固化粉末涂料也可通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚和与新光引发剂(或光引发剂混合物)混合来配制。粉末涂料还可包含如在,例如,DE4228514 和在 EP636669 中描述的粘结剂。紫外固化粉末涂料可另外包含白色或彩色颜料。例如,可优选地使用浓度最高为 50wt% 的金红石二氧化钛以便赋予固化粉末涂层良好遮盖力。程序一般包括粉末被静电或摩擦静电喷涂到基底上去,例如,到金属或木材上,加热熔融粉末,以及,在形成光滑膜以后,以紫外线和/或可见光辐射固化该涂层,采用,例如,中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯。辐射固化粉末涂料与其热固化对应物的一个特殊优势是粉末颗粒熔化后的流动时间可推迟以保证形成光滑、高光泽涂层。与热固化体系明显不同,辐射固化粉末涂料可配制成在较低温度熔融,而不会产生其寿命缩短的效应。正因为如此,它们也适合作为热-敏感基底,例如,木材或塑料,的涂料。除了该新光引发剂体系之外,粉末涂料制剂还可包括紫外吸收剂。恰当的例子在上面节 1.-8 中列出。

[0148] 该新光固化组合物适合,例如,作为所有种类基底的涂料,例如,用于木材、纺织品、纸、陶瓷、玻璃、塑料如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或纤维素乙酸酯,尤其是薄膜的形式的,还有金属,例如,铝、铜、镍、铁、锌、镁或钴和 GaAs、硅或二氧化硅,旨在加上保护层,或者通过成图像的曝光,以便产生图像。

[0149] 该新辐射敏感组合物也可用作负性抗蚀剂,具有非常高的感光度并且能在含水碱性介质中显影而不溶胀。它们适合生产浮雕印刷、平版印刷、凹版印刷的印版或网印版用的印版,用于生产浮雕拷贝,例如,用于生产在盲文印刷纸中的文字,生产冲模,用于化学铣或作为集成电路生产中的微抗蚀剂。该组合物还可用作可光图案化介电层或涂层、封装材料和电脑芯片、印刷电路板和其它电气或电子元件生产中的隔离涂层。可能的层载体,以及涂层基底的加工条件也各不相同。

[0150] 该新组合物还涉及光敏热固性树脂组合物和采用它形成阻焊剂图形的方法,更具体地说涉及可用作生产印刷电路板、金属制品的精密制造、玻璃和石头制品的蚀刻、塑料制品的浮雕以及制备印版的材料的该新光敏热固性树脂组合物,特别是可用作印刷电路板用的阻焊剂,并涉及形成阻焊剂图形的方法,包括以下步骤:透过具有某种图形的光掩模以光化活性射线令树脂组合物层选择性地曝光,并令该层未曝光部分显影。

[0151] 阻焊剂是一种在给定零件焊接到印刷电路板上期间所使用的物质,旨在防止熔融焊药粘附在不相关部分并保护电路。因此,要求它具有诸如高附着力、绝缘电阻、耐受焊药温度、耐溶剂、耐碱、耐酸和抗电镀。

[0152] 由于本发明光固化组合物具有优良热稳定性并充分抗氧的阻聚作用,它们特别适合于生产滤色器或彩色马赛克体系,正如在,例如,EP320264 中描述的。滤色器一般应用于制造 LCD(液晶显示器)、投影系统和图像敏感元件。滤色器可用于,例如,在平板显示器

技术中电视接收机、视频监视器或电脑中的显示器和图像扫描器等。

[0153] 滤色器一般通过在玻璃基底上成形红、绿和蓝色像素以及黑矩阵（或黑基质）而制成的。在此类方法中，可采用本发明光固化组合物。一种特别优选的用法包括将红、绿和蓝色的着色物质、染料和颜料加入到本发明光敏树脂组合物中，以该组合物涂布基底，通过短暂热处理干燥该涂层，以光化活性射线使涂层成图像的曝光，随后在含水碱性显影液中使图形显影，任选地进行热处理。于是，采用此种方法在彼此上面以任意要求的顺序先后施涂成功红、绿和蓝色含颜料涂层，生产出具有红、绿和蓝色像素的滤色器层。

[0154] 显影是以适当碱显影液洗掉尚未聚合区域实现的。重复该方法最终将形成具有多种彩色的图像。

[0155] 在本发明光敏树脂组合物中，当所采用的方法是在透明基底上先成形至少一个或多个图像元素，随后从透明基底没有成形上述图像元素的那面给予曝光时，则上述图像元素可用作遮光掩模。在此种情况中，例如，在给予全面曝光的情况中，调整掩模的位置将变得不必要，同时也就消除了其位置滑动的担心。而且，有可能使所有其上未形成以上图像元素的部分固化。进而，在此种情况中，也可通过采用部分遮光掩模使其上未形成图像元素的部分当中的一部分显影并除掉。

[0156] 鉴于在以上两种情况当中任何一种的情况下，在以前形成的图像元素与以后形成的元素之间都不存在间隙，故本发明组合物适合，例如，用于成形滤色器。具体地说，将红、绿和蓝色着色物质、染料和颜料加入到本发明光敏树脂组合物中，并重复图形生成的过程以形成红、绿和蓝色图像元素。随后，在整个表面提供加入了，例如，黑色着色材料、染料和颜料的光敏树脂组合物。全面曝光（或透过光掩模达到局部曝光）以后，沿整个表面（除了遮光掩模的局部区域之外的全部）在红、绿和蓝色图像元素之间提供黑色图像元素。

[0157] 除了在基底上涂布光敏树脂组合物并干燥的方法之外，本发明光敏树脂组合物也可用作层转移材料。就是说，光敏树脂组合物以一个层的形式直接铺在临时载体上，优选在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜或者在表面备有氧阻挡层与剥离层，或者剥离层与氧阻挡层，的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上。一般地，在其表面层压合一个由合成树脂制成的可揭去覆盖片材用于在操作中起保护作用。进一步，在其上也可施加这样一种层结构，其中：在临时载体上铺有碱溶性热塑性树脂层和一个中间层，进而在其上再外加一个光敏树脂组合物层（JP5-173320-A）。

[0158] 使用中揭去上述覆盖片材，并将光敏树脂组合物层压到永久载体上。随后，当设置了氧阻挡层和剥离层时，从那些层与临时载体之间实施剥离，当设置有剥离层和氧阻挡层时，从剥离层与氧阻挡层之间剥离，而当没有设置剥离层或者氧阻挡层二者任何一层时从临时载体与光敏树脂组合物层之间剥离，并去掉临时载体。

[0159] 可使用金属载体、玻璃、陶瓷和合成树脂薄膜作为滤色器的载体。透明并且具有优异尺寸稳定性的玻璃和合成树脂薄膜是特别优选的。

[0160] 光敏树脂组合物层的厚度一般介于 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ ，特别是 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

[0161] 碱性物质的稀水溶液可用作本发明光敏树脂组合物的显影液，如果组合物含有碱性树脂或碱性单体或低聚物，另外还包括一种通过在其中加入少量水混溶性有机溶剂而配制成的显影液。

[0162] 合适的碱性材料的例子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）、碱金属硅酸盐（例如，硅酸钠和硅酸钾）、三乙醇胺、二乙醇胺、乙醇胺、吗啉、氢氧化四烷基胺（例如，氢氧化四甲铵），或者磷酸三钠。碱性物质的浓度介于 0.01 ~ 30wt%，同时 pH 值优选介于 8 ~ 14。

[0163] 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、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲醚、丙二醇单甲醚的乙酸酯、3- 乙氧基丙酸乙酯、3- 甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苯甲醇、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介于 0.1 ~ 30wt%。

[0164] 另外，可加入众所周知的表面活性剂。表面活性剂的浓度优选介于 0.001 ~ 10wt%。

[0165] 本发明光敏树脂组合物还可使用有机溶剂显影，包括不含碱性物质的 2 或多种溶剂的共混物。合适的溶剂包括甲醇、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、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3- 乙氧基丙酸乙酯、3- 甲氧基丙酸乙酯、乙酸正丁酯、苯甲醇、丙酮、丁酮、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，在这些溶剂中可加入水，加入量上限以仍保持溶液透明并且维持未曝光光敏组合物区域具有充分溶解度为准。

[0166] 显影液可以本领域技术人员公知的任何形式使用，例如，以溶液、半流体或喷洒溶液的形式。为了除掉光敏树脂组合物的未固化部分，可将各种方法组合起来，例如，用旋转毛刷擦去和以湿海绵擦去。一般地，显影液的温度优选在室温到 40℃ 左右。显影时间可根据具体光敏树脂组合物的种类、显影液的碱性和温度，以及，加入的话，有机溶剂的种类和浓度来改变。通常，该时间为 10s ~ 2min。在显影处理之后可设置清洗步骤。

[0167] 在显影处理之后优选实施最终热处理步骤。为此，将具有通过曝光而光聚合的层（以下称光固化层）的载体置于电炉和干燥机内加热，或者以红外灯辐照光固化层或者在热板上加热。加热温度和时间取决于使用的组合物和形成的层厚度。一般而言，加热优选在约 120℃ ~ 约 250℃ 持续约 5 ~ 约 60min。

[0168] 可包含在本发明组合物中的颜料，包括含颜料滤色器抗蚀剂组合物，优选是一种加工的颜料，例如，粉末状或糊状产品，通过将颜料精细分散到至少一种选自丙烯酸树脂、氯乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物、马来酸树脂和乙基纤维素树脂的树脂中制成。

[0169] 红颜料包含，例如，单独蒽醌型颜料，单独二酮吡咯并吡咯型颜料，它们的混合物或者它们至少之一与双偶氮型黄色颜料或异吲哚啉黄色颜料的混合物，特别是单独 C. I. 颜料红 177、单独 C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料红 177 和 C. I. 颜料红 254 的混合物，或者由 C. I. 颜料红 177 与 C. I. 颜料红 254 至少之一与 C. I. 颜料黄 83 或 C. I. 颜料黄 139 的混合物（C. I. 指的是色指数，乃是本领域技术人员公知并且公众可获知的）。另一些合适的颜料例子是 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. 红

色颜料的例子是 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.

[0170] 红色染料可与黄和 / 或橙色染料组合使用。

[0171] 绿色颜料包含, 例如, 单独卤化酞菁型颜料或其与双偶氮型黄色颜料的混合物、喹酞酮型黄颜料或金属络合物, 特别是单独 C. I. 颜料绿 7、单独 C. I. 颜料绿 36 或 C. I. 颜料绿 7 与 C. I. 颜料绿 36 至少之一与 C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 138 或 C. I. 颜料黄 150 的混合物。其它合适的绿色颜料是 C. I. 颜料绿 15、25 和 37。合适的绿色染料的例子是 C. I. 酸性绿 3、9、16, C. I. 碱性绿 1 和 4。

[0172] 合适的蓝色颜料的例子是酞菁型颜料, 单独或与二噁嗪型紫色颜料组合, 例如, 单独 C. I. 颜料蓝 15:6 或 C. I. 颜料蓝 15:6 与 C. I. 颜料紫 23 的组合。蓝色颜料的另一些例子是, C. I. 颜料蓝 15:3、15:4、16、22、28 和 60。其它合适颜料是 C. I. 颜料紫 14、19、23、29、32、37、177 和 C. I. 橙 73。合适的蓝颜料是 C. I. 溶剂蓝 25、49、68、78、94, C. I. 直接蓝 25、86、90、108, 酸性蓝 1、7、9、15、103、104、158、161, 碱性蓝 1、3、9、25 和 C. I. 分散蓝 198。

[0173] 黑矩阵用光聚合组合物的颜料优选包含至少一种选自下列的颜料: 炭黑、钛黑和氧化铁。然而, 其它颜料的混合物, 只要合起来提供黑色外观, 也可使用。例如, 也可单独或组合使用 C. I. 颜料黑 1、7 和 31。

[0174] 滤色器用的染料的其它例子是 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. 颜料黄 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. 直接褐 6, 58, 95, 101, 173, C. I. 酸性褐 14, C. I. 溶剂黑 3, 5, 7, 27, 28, 29, 35, 45 和 46。

[0175] 在制造滤色器的某些特殊情况下, 互补色, 黄、深红、青和任选地绿被用来替代红、绿和蓝。作为用于此类型滤色器的黄色, 可使用上面提到的黄色颜料和染料。适合深红色用的着色剂是 C. I. 颜料红 122、144、146、169、177, C. I. 颜料紫 19 和 23。青色的例子是酞菁铝颜料、酞菁钛颜料、酞菁钴颜料和酞菁锡颜料。

[0176] 对于任何颜色, 还可使用 2 种以上颜料的组合。尤其适合滤色器领域的是通过将上面提到的颜料精细分散到树脂中制成的粉末状加工颜料。

[0177] 颜料占全部固体组分(各种颜色的颜料和树脂)的浓度例如介于 5%~80wt% 的范围, 特别是 20%~45wt%。

[0178] 滤色器抗蚀剂组合物中的颜料优选具有小于可见光波长(400nm~700nm)的平均颗粒直径。特别优选小于 100nm 的平均颗粒直径。

[0179] 需要的话, 颜料可通过以分散剂预处理达到在光敏树脂组合物中的稳定化, 以改善颜料在液体制剂中的分散稳定性。

[0180] 优选的是, 本发明滤色器抗蚀剂组合物另外包含至少一种可加成聚合的单体化合物作为组分(a)。

[0181] 烯键式不饱和化合物 (a) 包括 1 或多个烯属双键。它们可具有低 (单体) 或高 (低聚物) 分子量。包含双键化合物的例子是 (甲基) 丙烯酸, 烷基、羟烷基或氨烷基的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如, 甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正丙基、异丙基、正己基、环己基、2-乙基己基、异冰片基、苄基、2-羟乙基、2-羟丙基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甘油、苯氧基乙基、甲氧基二甘醇、乙氧基二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、缩水甘油基、N,N-二甲氨基乙基和 N,N-二乙氨基乙基的 (甲基) 丙烯酸酯。其它例子是 (甲基) 丙烯腈、(甲基) 丙烯酰胺、N-取代的 (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) 丙烯酰吗啉, 乙烯基酯, 例如, 醋酸乙烯酯, 乙烯基醚, 例如, 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。

[0182] 分子量较高 (低聚物) 的聚不饱和化合物的例子是包含烯键式不饱和羧酸酯的聚酯、聚氨酯、聚醚和聚酰胺。

[0183] 特别合适的例子是烯键式不饱和羧酸与多元醇或聚环氧化物的酯。

[0184] 不饱和羧酸的例子是丙烯酸、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。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0185] 合适的多元醇是芳族的, 特别是, 脂族和环脂族多元醇。芳族多元醇的例子氢醌、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、线型酚醛清漆和酚醛树脂 A。脂族和环脂族多元醇的例子是具有, 优选 2~12 个碳原子的链烷二醇, 例如, 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、三乙醇胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、季戊四醇的单草酸酯、二季戊四醇、季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚、二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。其它合适的多元醇是在聚合物链或侧基中包含羟基基团的聚合物和共聚物, 例子是包含乙烯醇或羟烷基的 (甲基) 丙烯酸酯的均聚物或共聚物。其它合适的多元醇是具有羟端基基团的酯和氨酯。

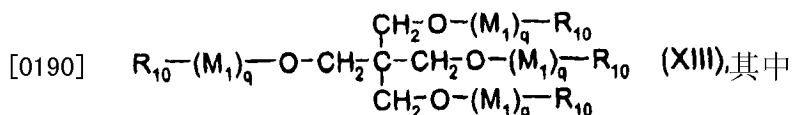
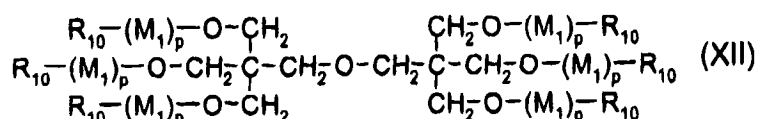
[0186] 多元醇可用一种不饱和羧酸或以不同不饱和羧酸部分或完全酯化, 在部分酯中, 游离羟基基团可进行改性, 例如, 醚化或以其它羧酸酯化。

[0187] 基于多元醇的酯的例子是三羟甲基丙烷的三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的三 (丙烯酰氧基丙基) 醚、三羟甲基乙烷的三 (甲基) 丙烯酸酯、乙二醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、二甘醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、三甘醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、四甘醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁二醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇的三 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇的四 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇的三 (甲基) 丙烯酸酯单草酸酯、二季戊四醇的二 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇的三 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇的四 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇的五 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇的六 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯单 (2-羟乙基) 醚、三季戊四醇的八 (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-环己烷二醇二(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、低聚酯(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 200 ~ 1500 的聚乙二醇的二(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、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨醇四衣康酸酯、乙二醇二巴豆酸酯、1,4-丁二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、乙二醇二马来酸酯、三甘醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨醇四马来酸酯或其混合物。

[0188] 其它例子是以下面的 (XII) 和 (XIII) 表示的季戊四醇和二季戊四醇衍生物。

[0189]



[0191] M_1 是 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$,

[0192] R_{10} 是 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,

[0193] p 是 0 ~ 6 (p 的总和 : 3 ~ 24), 并且 q 是 0 ~ 6 (q 的总和 : 2 ~ 16)。

[0194] 聚环氧化物的例子是基于上面提到的多元醇和表氯醇的那些。典型例子是双(4-缩水甘油基氧苯基)甲烷、2,2-双(4-缩水甘油基氧苯基)丙烷、2,2-双(4-缩水甘油基氧苯基)六氟丙烷、9,9-双(4-缩水甘油基氧苯基)芴、双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]芴、双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]芴和苯酚与甲酚线型酚醛清漆的缩水甘油基醚。

[0195] 基于聚环氧化物的组分 (a) 的典型例子是 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]丙烷和 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]芴和基于线型酚醛清漆与(甲基)丙烯酸环氧树脂的反应产物。

[0196] 由上面提到的多元醇或聚环氧化物与带有羟基基团的不饱和化合物,例如,2-羟乙基的(甲基)丙烯酸酯、乙烯醇的反应获得的聚醚也可作为组分 (a)。

[0197] 也适合作为组分 (a) 的是相同或不同、不饱和羧酸与芳族、环脂族和脂族多胺(优选具有 2 ~ 6, 尤其是 2 ~ 4 个氨基基团)的酰胺。此类多胺的例子是乙二胺、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、联苯二胺、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。其它合适的多胺是聚合物和共聚物,优选在侧链中具有其它氨基基团,以及具有氨基端基基团的低聚酰胺。此类不饱和酰胺

的例子是亚甲基双丙烯酰胺、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(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、 β -甲基丙烯酰氨基乙基的甲基丙烯酸酯和 N[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0198] 其它例子是由多异氰酸酯和具有羟基基团的不饱和化合物或者由多异氰酸酯、多元醇和具有羟基基团的不饱和化合物衍生的不饱和氨酯。

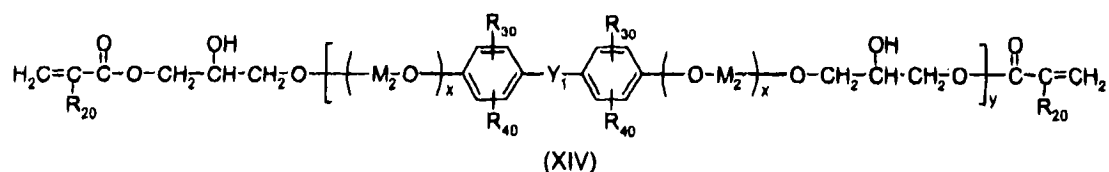
[0199] 其它例子是在链中具有烯键式不饱和基团的聚酯、聚酰胺或聚氨酯。合适的饱和和聚酯和聚酰胺也可从,例如,马来酸和二醇或二胺衍生而来。一部分马来酸可由其它二羧酸替代。聚酯和聚酰胺也可由二羧酸与烯键式不饱和二醇或二胺,尤其是由具有较长链,例如,6~20个碳原子的,衍生而来。聚氨酯的例子是由饱和或不饱和二异氰酸酯构成的那些和由不饱和或饱和二醇分别构成的那些。

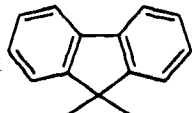
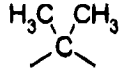
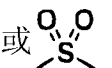
[0200] 其它在侧链中具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的合适聚合物是,例如,溶剂可溶性或碱溶性聚酰亚胺前体,例如,聚(酰胺酸酯)化合物,具有或者连接在主链或者连接在分子中的酯基团上的可光聚合侧基,即,按照EP624826。此类低聚物或聚合物可任选地用活性稀释剂像多官能(甲基)丙烯酸酯,来配制,以便制备高光敏性聚酰亚胺前体抗蚀剂。

[0201] 组分(a)的另一些例子还有在分子结构中具有至少一个羧基官能团和至少2个烯键式不饱和基团的聚合物或低聚物,例如,通过苯酚或甲酚线型酚醛清漆环氧树脂与不饱和单羧酸起反应得到的树脂,例如,市售产品如EB9696,UCB化学公司;KAYARAD TCR1025,NipponKayaku公司。多元酸酐的例子是马来酐、琥珀酸酐、衣康酐、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、二乙醇酸酐、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、氯茵酸酐、1,2,4,5-苯四酸二酐、二苯酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、和联苯醚四甲酸二酐。

[0202] 其它例子是通式(XIV)的化合物与1或多种上面提到的多元酸酐的缩聚反应和/或加成反应产物。

[0203]



[0204] 其中 Y_1 是 , , , , , , ,
或  ;

[0205] R_{20} 是氢或甲基,

[0206] R_{30} 和 R_{40} 彼此独立地是氢、甲基、Cl 或 Br, M_2 是取代或未取代的 1~10 个碳原子的亚烷基, x 是 0~5 并且 y 是 1~10。

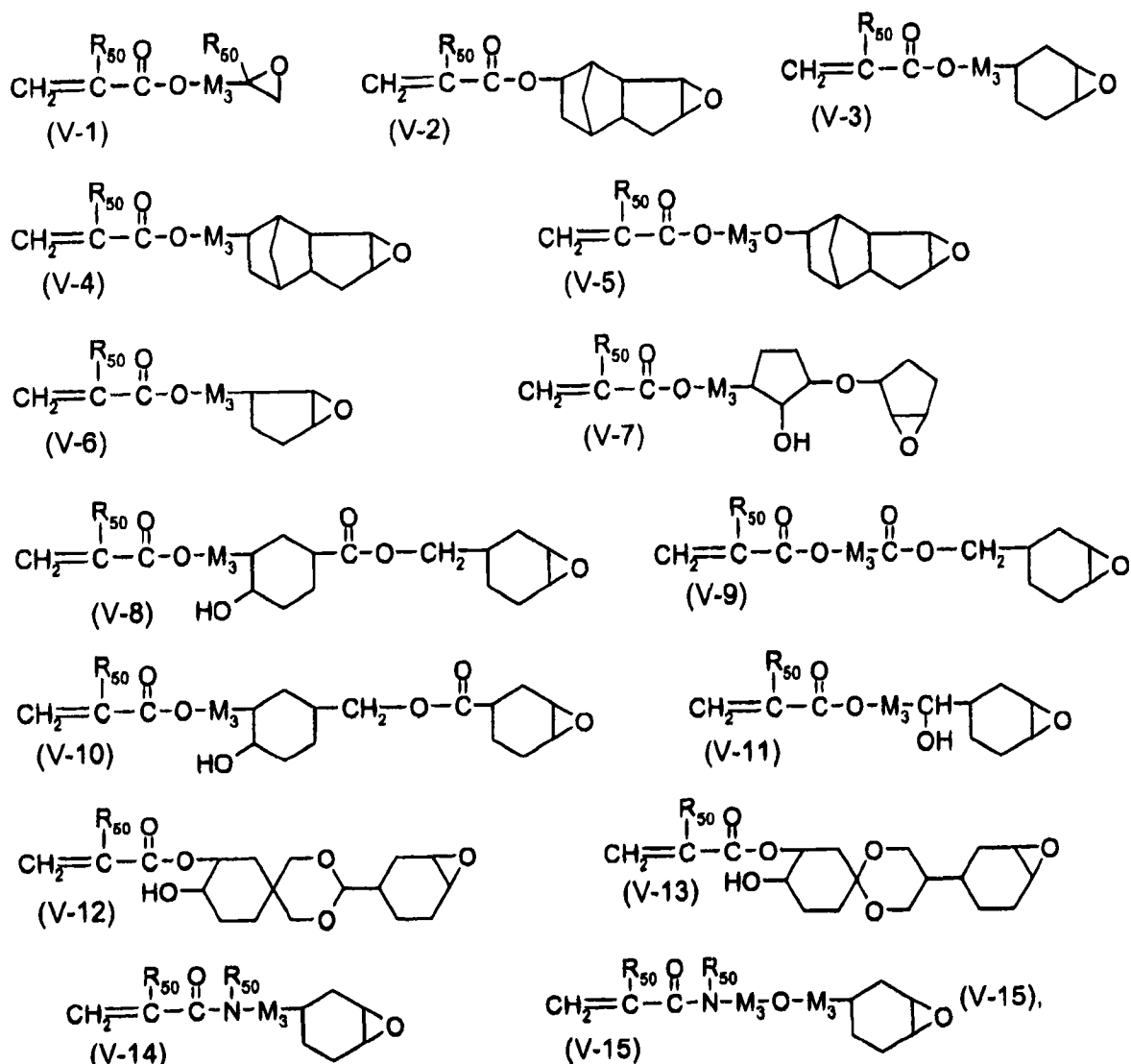
[0207] 优选的光聚合组合物包含,作为组分(a),一种分子中具有至少2个烯键式不饱和键和至少一个羧基官能团的化合物,尤其是通过使含环氧基团的不饱和化合物加成到含羧基官能团聚合物的部分羧基官能团上获得的反应产物,或者下面所示化合物与1或多种多元酸酐

的反应产物。另一些优选的组分 (a) 包含通式 (XIV) 的化合物。

[0208] 另一些例子是通过将含环氧基团的不饱和化合物加成到含羧基团聚合物的部分羧基团上获得的反应产物。作为含羧基聚合物,上面提到的粘结剂聚合物由不饱和羧酸化合物与 1 或多种可聚合化合物的反应生成,例如,(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸苄酯和 2-羟乙基的(甲基)丙烯酸酯的共聚物,(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,以及诸如此类。

[0209] 具有环氧基团的不饱和化合物的例子在下面通式 (V-1) ~ (V-15) 中给出:

[0210]



[0211] 其中 R_{50} 是氢或甲基基团, M_3 是取代或未取代的 1 ~ 10 个碳原子的亚烷基。

[0212] 在这些化合物中,具有无环的环氧基团的化合物是特别优选的,因为这些化合物具有与含羧基基团树脂的高反应性,因此可以缩短反应时间。这些化合物还不引起反应过程中的胶凝,因此能使反应平稳地进行。另一方面,丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯,从感光度和耐热考虑具有优势,因为它们具有低分子量并且能给出高酯化转化率。

[0213] 上述化合物的具体例子是,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 3,4-环氧环己基甲基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

[0214] 具有羟基基团的不饱和化合物如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和甘油单(甲基)丙烯酸酯可用来替代上面提到的含环氧基团不饱和化合物作为反应物制备含羧酸基团聚合物。

[0215] 其它例子是含酸酐的半酯的聚合物,例如,以下化合物的反应产物:马来酐和 1 或多种其它可聚合化合物的共聚物与具有醇羟基基团的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯或具有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯,例如,在通式(V-1)~(V-15)中描述的化合物。

[0216] 具有醇羟基基团的聚合物如(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用作组分(a)。

[0217] 其它例子是可通过二元酸酐与具有至少 2 个环氧基团的化合物起反应,随后与不饱和化合物起反应获得的具有链端不饱和基团的聚酯,与多元酸酐的反应产物。

[0218] 另一些例子是通过饱和或不饱和多元酸酐与,通过将含环氧基团(甲基)丙烯酸化合物加成到含羧酸聚合物的全部羧基基团上获得的反应产物,正如上面提到的,起反应获得的树脂。

[0219] 可光聚合化合物可单独或者以要求的任何混合物形式使用。

[0220] 在滤色器抗蚀剂组合物中,可光聚合组合物包含的单体总量优选介于 5~80wt%,特别是 10~70wt%,以组合物的总固体含量,即,全部组分的数量,不算溶剂。

[0221] 作为滤色器抗蚀剂组合物中使用的可溶于碱性水溶液而不溶于水的粘结剂,例如,可使用分子中具有 1 或多个酸基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的均聚物或其 2 或多种的共聚物,以及 1 或多种具有 1 或多个可与这些化合物共聚合的不饱和键但不含酸基团的可聚合化合物的共聚物。此类化合物可通过 1 或多种分子中具有 1 或多个酸基团和 1 或多个可聚合不饱和键的低分子量化合物,与 1 或多种具有 1 或多个可与这些化合物共聚的不饱和键但不含酸基团的可聚合化合物进行共聚获得。酸基团的例子是-COOH 基团、-SO₃H 基团、-SO₂NHCO-基团、酚羟基基团、-SO₂NH-基团和-CO-NH-CO-基团。在这些基团当中,具有-COOH 基团的高分子量化合物是特别优选的。

[0222] 优选的是,滤色器抗蚀剂组合物中的有机聚合物粘结剂包含碱溶性共聚物,包含,作为可加成聚合单体单元,至少一种不饱和有机酸化合物,例如,丙烯酸、甲基丙烯酸等。优选使用,作为聚合物粘结剂的另一种共聚单体,一种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,以平衡诸如碱溶性、附着力、刚性、耐化学侵蚀之类的性质。

[0223] 该有机聚合物粘结剂可以是无规共聚物或者是嵌段共聚物,例如,描述在 US5368976 中。

[0224] 分子中具有 1 或多个酸基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子包括以下化合物:

[0225] 分子中具有 1 或多个-COOH 基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子是(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)丙烯酰氧基乙酯]、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、邻苯

二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯]、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯]、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯]、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯]、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯]、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙酯]、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯]、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯]、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯]、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯]、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丁酯]、3-(烷基氨基甲酰)丙烯酸、 α -氯丙烯酸、马来酸、单酯化的马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、马来酐和 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯。

[0226] 乙烯基苯磺酸和 2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸是具有 1 或多个 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子。

[0227] N-甲基磺酰(甲基)丙烯酰胺、N-乙基磺酰(甲基)丙烯酰胺、N-苯基磺酰(甲基)丙烯酰胺和 N-(对甲基苯基磺酰)(甲基)丙烯酰胺是具有 1 或多个 $-\text{SO}_2\text{NHC(O)-}$ 基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子。

[0228] 分子中具有 1 或多个酚羟基基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子包括羟苯基(甲基)丙烯酰胺、二羟苯基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟苯基-羰基氧乙基酯、(甲基)丙烯酸羟苯基-氧乙基酯、(甲基)丙烯酸羟苯基-硫乙基酯和(甲基)丙烯酸二羟苯基-羰基氧乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟苯基-氧乙基酯和(甲基)丙烯酸二羟苯基-硫乙基酯。

[0229] 分子中具有 1 或多个 $-\text{SO}_2\text{NH-}$ 基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子。由通式 (a) 或 (b) 代表：

[0230] $\text{CH}_2 = \text{CH}A_1-Y_1-A_2-\text{SO}_2-\text{NH}-A_3$ (a) $\text{CH}_2 = \text{CH}A_4-Y_2-A_5-\text{NH}-\text{SO}_2-A_6$ (b)

[0231] 其中 Y_1 和 Y_2 各自代表 $-\text{COO-}$ / $-\text{CONa-}$ 或单键； A_1 和 A_4 各自代表氢或甲基； A_2 和 A_5 各自代表 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基，任选具有取代基，亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基，或者在其中插入了醚基团和硫醚基团的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基、亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基； A_3 和 A_6 各自代表氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基，其任选具有取代基，环烷基基团、芳基基团或芳烷基基团；并且 A_7 代表氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基，其任选具有取代基，环烷基基团、芳基基团或芳烷基基团。

[0232] 具有 1 或多个 $-\text{CO-NH-CO-}$ 基团和 1 或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的例子包括马来酰亚胺和 N-丙烯酰-丙烯酰胺。这些可聚合化合物成为包含 $-\text{CO-NH-CO-}$ 基团的高分子量化合物，其中一个环通过聚合与一个主链形成在一起。另外，也可使用各具有 $-\text{CO-NH-CO-}$ 基团的甲基丙烯酸衍生物和丙烯酸衍生物。此类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，例如，N-乙酰甲基丙烯酰胺、N-丙酰甲基丙烯酰胺、N-丁酰甲基丙烯酰胺、N-戊酰甲基丙烯酰胺、N-癸酰甲基丙烯酰胺、N-十二烷酰甲基丙烯酰胺、N-苯甲酰甲基丙烯酰胺、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-甲基丙烯酰氨基邻苯二甲酰亚胺和具有与这些化合物相同的取代基的丙烯酰胺衍生物。这些可聚合化合物聚合变成在侧链中具有 $-\text{CO-NH-CO-}$ 基团的化合物。

[0233] 具有 1 或多个可聚合不饱和键但不含酸基团的可聚合化合物的例子包括选自(甲基)丙烯酸酯的具有可聚合不饱和键的化合物，例如：(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-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(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)丙烯酸氨乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯、(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,例如,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,例如,醋酸乙烯酯、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、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、醋酸乙烯酯、乙酰乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、苯基丁酸乙烯酯、环己基羧酸乙烯酯、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,例如,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、酰胺基型不饱和化合物如(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(甲基)丙烯酰胺、N-甲基苯基磺酰(甲基)丙烯酰胺和 N-(甲基)丙烯酰胺吗啉、双丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基丙烯酰胺;聚烯烃型化合物,例如,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、马来酐、聚苯乙烯大单体、聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体、聚(甲基)丙烯酸丁酯大单体、巴豆酸酯,例如,巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯、甘油单巴豆酸酯;和衣康酸酯,例如,衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸

二丁酯；和马来酸酯或富马酸酯如马来酸二甲酯、富马酸二丁酯。

[0234] 共聚物的优选例子是（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）丙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单体的共聚物、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和聚苯乙烯大单体的共聚物、（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-羟基-3-苯氧基丙酯和聚（甲基）丙烯酸甲酯大单体的共聚物、（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、单-[2-（甲基）丙烯酰氧基乙基]琥珀酸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、单-[2-（甲基）丙烯酰氧基乙基]琥珀酸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、甘油的单（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、甘油的单（甲基）丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物，以及（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。

[0235] 也可使用羟基苯乙烯均-或共-聚物或线型酚醛清漆型酚醛树脂，例如，聚（羟基苯乙烯）和聚（羟基苯乙烯-共聚-乙烯基环己醇）、线型酚醛清漆树脂、甲酚线型酚醛清漆树脂，和卤化苯酚线型酚醛清漆。更具体地说，它包括，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、马来酐共聚物，例如，以苯乙烯作为共聚单体，以及马来酸共聚物，和部分酯化的马来酸共聚物，各自描述在，例如，JP59-44615-B4（术语“JP-B4”在这里指的是审查的日本专利出版物）、JP54-34327-B4、JP58-12577-B4 和 JP54-25957-B4、JP59-53836-A、JP59-71048-A、JP60-159743-A、JP60-258539-A JP1-152449-A、JP2-199403-A 和 JP2-199404-A，并且其共聚物还可进一步与胺起反应，正如，例如，在 US5650263 中公开的；还有，在侧链中具有羧基基团的纤维素衍生物可以使用，特别优选的是（甲基）丙烯酸苄酯和（甲基）丙烯酸的共聚物以及（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和其它单体的共聚物，正如，例如，在 US4139391、JP59-44615-B4、JP60-159743-A 和 JP60-258539-A 中描述的。

[0236] 在上面的有机粘结剂聚合物当中关于具有羧酸基团的那些，其部分或全部羧酸基团可与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯或环氧（甲基）甲基丙烯酸酯起反应获得用于改善感光度、涂层膜强度、耐涂布溶剂和耐化学侵蚀性以及基底的对基底的附着力目的的光聚合有机粘结

剂聚合物。例子公开在, JP50-34443-B4 和 JP50-34444-B4, T. Kudo 等人的 US5153095, 在 J. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), p. 3594-3603, US5677385 和 US5650233。

[0237] 粘结剂的重均分子量优选介于 500 ~ 1,000,000, 例如, 3,000 ~ 1,000,000, 更优选 5,000 ~ 400,000。

[0238] 这些化合物可单独或者作为 2 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介于 10 ~ 95wt%, 更优选 15 ~ 90wt%, 以全部固体物质为基准计。

[0239] 另外, 在滤色器中, 每种颜色的总固体组分可包含离子杂质-清除剂, 例如, 具有环氧基团的有机化合物。离子杂质清除剂在总固体组分中的含量一般介于 0.1wt% ~ 10wt%。

[0240] 滤色器的例子, 尤其是关于上面所描述的颜料和离子杂质清除剂的组合, 在 EP320264 中给出。要知道, 本发明的光引发剂, 即, EP320264 中描述的滤色器制剂中的通式 I 化合物, 可替代三嗪引发剂化合物。

[0241] 本发明组合物可另外包含由酸活化的交联剂, 例如, 描述在 JP10221843-A 中描述的, 以及由热或通过光化辐射产生酸并激活交联作用的化合物。

[0242] 本发明组合物还可包含潜颜料, 后者在含潜颜料光敏图案或涂层接受热处理期间转化为精细分散的颜料。该热处理可在含潜颜料可光成像层曝光或显影以后实施。该潜颜料是可溶性颜料前体, 它可借助化学、热、光解或辐射诱导方法转变为不溶性颜料, 正如在, 例如, US5879855 中描述的。此种潜颜料的这一转变可通过加入能在光化曝光时产生酸的化合物, 或通过在本发明组合物中加入酸性化合物, 而得到促进。因此, 也可制备这样的滤色器抗蚀剂, 它包含在本发明组合物中的潜颜料。

[0243] 滤色器抗蚀剂的例子、此种抗蚀剂的组成以及处理条件可见诸于: T. Kudo et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 3594; T. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol. Vol. 9 (1996) 109; K. Kobayashi, Solid State Technol. Nov. 1992, p. S15-S18; US5368976; US5800952; US5882843; US5879855; US5866298; US5863678; JP06-230212-A; EP320264; JP09-269410-A; JP10-221843-A; JP01-090516-A; JP10-171119-A, US5821016, US5847015, US5882843, US5719008, EP881541, or EP902327。

[0244] 本发明光引发剂可用于滤色器抗蚀剂, 例如, 在上面作为例子给出的那些, 或者可部分和全部替代在此类抗蚀剂领域中公知的光引发剂。本领域技术人员懂得, 本发明新光引发剂的用途不限于此前给出的滤色器抗蚀剂例子的特定粘结剂树脂、交联剂和配方, 而是可与任何自由基聚合组分一起与染料或彩色颜料或潜颜料组合以形成光敏滤色器油墨或滤色器抗蚀剂。

[0245] 因此, 本发明的目的也是一种按如下程序制备的滤色器: 在透明基底上提供红、绿和蓝 (RGB) 色元素以及, 任选地一种黑矩阵, 全都包含一种光敏树脂和一种颜料, 并或者在基底表面或者在滤色器层表面提供透明电极, 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如上所述通式 I 的光聚合引发剂。单体和粘结剂组分, 还有合适的颜料, 如上面所描述。在滤色器的制造中, 透明电极层或者施涂在透明基底表面或者可加在红、绿和蓝色图像元素和黑矩阵的表面。透明基底是, 例如, 玻璃基底, 它可在其表面另外具有电极层。优选将黑矩阵施涂在不同颜色的彩色区域之间以便给滤色器提供对比。

[0246] 光刻利用光敏组合物成形黑矩阵并通过成图像的曝光 (即, 透过适当掩模) 图案

化黑色光敏组合物以形成将透明基底上的红、绿和蓝色区域分开的黑色图案，替代地，也可使用无机黑色矩阵。此种无机黑色矩阵可按照合适的成像方法，例如，采用借助抗蚀剂的光刻图案化方法，在透明基底上沉积（即，溅射）金属（即，铬）膜，蚀刻掉没有被抗蚀剂保护的区域内的无机层，随后除掉其余蚀刻抗蚀剂，来形成。

[0247] 关于滤色器制造过程中如何以及在哪个步骤可施涂黑矩阵，有几种不同的公知方法。它既可在上面已经提到的红、绿和蓝（RGB）滤色器成形之前直接施涂在透明基底上，也可在 RGB 滤色器已经成形在基底上以后施涂。

[0248] 在不同的液晶显示器用滤色器实施方案中，按照 US5626796，黑矩阵也可施涂到与承载 RGB 滤色器元素的基底相对的基底上，二者相隔一个液晶层。

[0249] 如果在施涂 RGB 滤色器元素并任选地施涂黑矩阵以后沉积透明电极层，则可在沉积电极层之前在滤色器层上施涂附加罩面膜作为保护层，正如，例如，在 US5650263 中描述的。

[0250] 为形成滤色器的罩面层，可采用光敏树脂或热固性树脂组合物。也可用本发明光敏组合物来形成此种罩面层，由于该组合物的固化膜具有优异的平面度、硬度、耐化学和耐热、透明度，尤其是在可见光区间，对基底的附着力以及在其上形成透明导电膜，例如，ITO 膜的适宜性。在生产保护层的过程中，要求，应从基底上去掉不必要的保护层部分，例如，在用于切割基底的划线上和在固体图像敏感元件的结合垫上，正如在 JP57-42009-A、JP1-130103-A 和 JP1-134306-A 中描述的。就此例来说，难以采用上述热固性树脂以高精度选择性地形成保护层。然而，光敏组合物却允许利用光刻术轻易地除掉不需要的保护层部分。

[0251] 本领域技术人员清楚，本发明光敏组合物可用于产生红、绿和蓝色像素以及黑矩阵，用于制造滤色器，而不论加工中上面描述的差异，无论是否施涂附加层和无论滤色器的式样差异如何。本发明组合物在成形彩色元素中的应用不应被认为受到此种滤色器的不同式样和制造方法的限制。

[0252] 本发明光敏组合物适合用于成形滤色器但不限于这一用途。它也可在显示器领域和显示器元件中，用作记录材料、抗蚀剂材料、保护层、电介质层，作为漆和印刷油墨。

[0253] 本发明光敏组合物也适合制造液晶显示器中的层间绝缘层或电介质层，特别是在反射式液晶显示器中，包括在具有薄膜晶体管（TFT）作为开关器件的有源矩阵式显示器和没有开关器件的无源矩阵式中。

[0254] 近年来，液晶显示器，凭借其厚度薄、重量轻，被广泛用于，例如，袖珍式电视机和通讯终端器材。不需要使用背（投）光的反射式液晶显示器尤其热销，因为它超薄和质轻，而且能大大减少能耗。然而，即便从目前供应的透射式彩色液晶显示器上除去背光并在显示器的下表面加上光反射板，它仍造成问题，即，光的利用效率过低，并且不可能具有实用的亮度。

[0255] 作为这一问题的解决方案，曾建议采用各种反射式液晶显示器借以提高光的利用效率。例如，将某种反射式液晶显示器设计成包括具有反射功能的像素电极。

[0256] 反射式液晶显示器包括绝缘基底和与绝缘基底保持一定间距的背面基底。基底之间的空间充以液晶。在绝缘基底上形成栅电极，并且栅电极和绝缘基底都覆盖以栅绝缘膜。随后，在栅电极上方的栅绝缘膜成形半导体层。还在栅绝缘膜上成形源电极和漏电极，与半

导体层相接触。源电极、漏电极、半导体层和栅电极彼此合作从而构成底部栅式 TFT，作为开关器件。

[0257] 成形层间绝缘膜，以此覆盖源电极、漏电极、半导体层和栅绝缘膜。在漏电极上面形成接触孔穿过层间绝缘膜。一种铝制成的像素电极被形成在层间绝缘膜表面和接触孔的内侧壁上。TFT 的漏电极通过层间绝缘膜最终与像素电极接触。层间绝缘层通常设计成具有粗糙化的表面，借此，像素电极起到反射板作用从而漫射光以达到较宽的观察角度（视角）。

[0258] 反射式液晶显示器凭借以像素电极起光反射板作用显著地提高了光利用效率。在上面提到的反射式液晶显示器中，层间绝缘膜设计成具有通过光刻术形成的大量凸起和凹陷。为成形和控制微米量级凸起和凹陷的精细形状以达到表面粗糙和为形成接触孔，采用光刻术，其中要使用正性和负性抗蚀剂。作为这些抗蚀剂，尤其合适的是本发明组合物。

[0259] 本发明光敏组合物还可用于制造用于控制液晶显示器板中的液晶零件的液晶盒间距的间隔件。鉴于在液晶显示器中透射或反射穿过液晶层的光的性质依赖于液晶盒间距，故沿像素阵列的厚度精确性和均一性乃是液晶显示装置性能的关键参数。在液晶盒中，基底之间的间距通过将几微米直径玻璃或聚合物球作为间隔件稀疏地分布在基底之间而维持恒定。因此，间隔件被固定在基底之间以便将基底之间的距离维持在恒定数值。该距离取决于间隔件的直径。间隔件确保基底之间的最小间距；即，它们防止基底之间距离的缩小。然而，它们无法防止基底彼此分开，即，基底之间距离的增加。另外，此种采用间隔珠的方法存在着以下问题：间隔珠直径不均一和间隔珠难以均一地分布到板面上，以及随着间隔件在像素阵列区域上的位置不同，取向不均和亮度和 / 或光圈减小。具有大图像显示面积的液晶显示器近年来令人瞩目。然而，液晶盒面积的增加一般将导致构成液晶盒的基底产生畸变。液晶的层结构往往由于基底的变形而被破坏。因此，即便在基底之间使用间隔件来维持间距恒定，具有大图像显示面积的液晶显示器仍然由于显示受到扰动而不可行。替代上面的间隔球分散方法，已建议采用在液晶盒间隙内形成柱的方法。按此法，作为在该区域内的间隔件，在像素阵列区域和对电极之间形成树脂柱以形成规定的液晶盒间隙。采用光刻法的具有胶粘剂性能的光敏材料通常被用于，例如，制造滤色器的方法中。该方法与采用分散在各个点的间隔珠的传统方法相比优点在于，间隔件的位置、数目和高度可以自由控制。在彩色液晶显示板中，此种间隔件成形在滤色器元素的黑矩阵下面的非成像区域。因此，采用光敏组合物成形的间隔件不降低亮度和光圈。

[0260] 生产滤色器用的具有间隔件的保护层的光敏组合物公开在 JP2000-81701-A，同时用于间隔件材料的干膜式抗蚀剂也公开在 JP11-174459-A 和 JP11-174464-A 中。如同在文献中所述，这些光敏组合物、液体和干膜抗蚀剂都包含至少一种碱或酸可溶性粘结剂聚合物、自由基聚合单体和自由基引发剂。在某些情况下，另外还可包括可热交联组分如环氧化物和羧酸。

[0261] 采用光敏组合物形成间隔件的步骤如下：

[0262] 将光敏组合物施涂到基底上，例如，一种滤色（器）板上，并在基底预烘烤以后，令其透过掩模曝光。随后，基底以显影液显影并形成图案，从而形成所要求的间隔件。当组合物包含某些热固性组分时，通常进行“后烘烤”以便使组合物热固化。

[0263] 本发明光固化组合物适合生产液晶显示器用间隔件（如上所述），因为它们具有

高感光度。

[0264] 本发明光敏组合物也适合制造用于液晶显示板的微透镜阵列、图像传感器等。微透镜是显微无源光学器件,装在有源光电器件如探测器、显示器和发光器件(发光二极管、横向和垂直腔激光器)中借以改善其光学输入或输出质量。应用领域宽广并且覆盖诸如通讯、信息技术、音频-视频服务、太阳能电池、探测器、固态光源和光学互连。目前的光学系统采用各种技术以达到微透镜与微光学器件之间高效的偶联。

[0265] 微透镜阵列被用于将光汇聚在非发光显示器件如液晶显示器件的图像元素区域,以提高显示亮度,用于汇聚入射光或者作为在,例如,传真机之类中使用的线图像传感器的光电转换区域上形成图像的手段,以改善这些装置的灵敏度,和用于形成准备印刷在液晶印刷机或发光二极管(LED)印刷机使用的感光装置上的图像。

[0266] 最常见的用途是用它们来改善固态图像敏感器件如电荷耦合器件(CCD)的光检测器阵列的效率。在检测器阵列中,要求每一个检测器元件或像素收集尽可能多的光。如果在每个像素上面放上一个微透镜,则透镜将收集射入的光并将它聚焦到尺寸小于透镜的活性区域。

[0267] 按照现有技术,可采用各种方法生产微透镜阵列:

[0268] (1) 一种获得凸透镜的方法,其中利用传统光刻法之类技术在热塑性树脂上画出平面构型的透镜的图案,随后,将热塑性树脂加热到高于该树脂软化点的温度以便获得流动性,借此造成图像边缘流淌(所谓“再流动”)(参见,例如,JP60-38989-A,JP60-165623-A,JP61-67003-A,和JP2000-39503-A)。在该方法中,当使用的热塑性树脂是光敏的时,通过令该树脂曝光可获得透镜的图案。

[0269] (2) 采用模具或冲模成形塑料或玻璃材料的方法。作为透镜材料,可在该方法中采用光固化树脂和热固性树脂(参见,例如,W099/38035)。

[0270] (3) 一种根据以下现象成形凸透镜的方法,即,当采用校准器使光敏树脂以要求的图案曝光时,未反应单体将从未曝光区域移动到曝光区域,从而导致曝光区域的膨胀(参见,例如,Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol. 5, No. 2, pp. 118-123(1987) and Vol. 6, No. 2, pp. 87-92(1988))。

[0271] 在支撑基底的上表面,成形一个光敏树脂层。随后,利用单独的掩模,以汞灯之类照射光敏树脂层的上表面,以便使光敏树脂层曝光。结果,光敏树脂层的曝光部分膨胀成为凸透镜,结果形成具有大量微透镜的聚光层。

[0272] (4) 一种获得凸透镜的方法,其中利用接近曝光技术令光敏树脂曝光,按此法光掩模不触及到树脂,从而造成图案边缘模糊,致使光化学反应产物的数量随着图案边缘的模糊程度分布(参见,例如,JP61-153602-A)。

[0273] (5) 一种产生透镜效应的方法,其中以具有特定强度分布的光使光敏树脂曝光形成根据光强度变化的折射系数分布的图案(参见,例如,JP60-72927-A 和 JP60-166946-A)。

[0274] 本发明光敏组合物可用于上面提到的方法中任何一种,使用光固化树脂组合物形成微透镜阵列。

[0275] 一种具体类别的技术着重于在热塑性树脂如抗蚀剂中形成微透镜。一个例子由Popovic 等人发表在参考文献 SPIE898, pp. 23 ~ 25(1988) 中。所谓再流动技术包括以下

步骤：在热塑性树脂中界定透镜“脚印”，例如，通过在光敏树脂层如抗蚀剂中实施光刻法，随后，将该材料加热到高于其再流动温度。表面张力将抗蚀剂的岛屿拉伸成为球形盖，其体积仍等于再流动以前原来的岛屿。该帽子是平面－外凸微透镜。该技术的优点，特别是，简单、可重复性和能直接在发光或光探测光电器件表面上结合成一体。在某些情况下，在再流动之前在具有矩形形状的图案化的透镜单元上面形成一个罩面层以避免在再流动步骤中树脂岛屿中间塌瘪而不流成球形帽状。罩面层起到永久保护层的作用。该涂层也由光敏组合物制成。

[0276] 微透镜阵列也可采用模具或冲模制造，例如，公开在 EP932256 中。一种制造平面微透镜阵列的方法如下：在密布凹陷部分的冲模成形表面涂布脱模剂。将具有高折射系数的光固化合成树脂材料放置到冲模成形表面上。接着，将玻璃底板推到合成树脂材料上，借此使合成树脂材料展布开来，随后通过以紫外线辐照或者通过加热使合成树脂材料固化并形成凸面微透镜。随后，揭去冲模。随后，在凸面微透镜上另外涂布具有低折射系数的可光固化合成树脂材料作为胶粘剂层并将一片被制成罩面玻璃板的玻璃基底推到合成树脂材料上去，借此使树脂展开。随后，使合成树脂材料固化并最终成形平面微透镜阵列。

[0277] 正如在 US5969867 中公开的，采用类似方法利用模具生产棱镜片材，以它作为彩色液晶显示板的背光单元的一部分以提高亮度。在一侧形成了棱镜排的棱镜片材被安装在背光的发光表面。为制造棱镜片材，将活性能量射线可固化组合物浇铸并分布在金属、玻璃或树脂制透镜模具内并将棱镜排成形为透镜形状，等等，随后将透明基板放到其上并用活性能量射线－发射源发出的活性能量射线辐照透过片材以便固化。制备的透镜片材随后被从透镜模具上揭下从而获得透镜片材。

[0278] 用于成形透镜部分的活性能量射线－可固化组合物必须具有各种性能，包括对透明基底的附着力，和合适的光学特性。

[0279] 透镜，至少以某些现有技术抗蚀剂制成的，对于某些用途来说不理想，因为其光谱的蓝光透光率很差。

[0280] 由于本发明光固化组合物具有低发黄性质，不论热抑或光化学方法制成的，它们都适合生产如上面描述的微透镜阵列。

[0281] 该新光敏组合物也适合等离子显示板（PDP）的生产方法中采用的光刻步骤，特别是用于阻挡肋、荧光层和电极的成像成形方法的。

[0282] PDP 是借助气体发光显示图像和信息的平板显示器。按板的构造和操作方法，已知有 2 种类型，即，DC（直流）式和 AC（交流）式。举个例子，简单地解释一下 DC 式彩色 PDP 的原理。在 DC 式彩色 PDP 中，在 2 块透明基底（一般玻璃板）之间的空间被夹在透明基底之间的格栅阻挡肋分割为大量微小室。在单个室中，密封着放电气体，例如，氖或氙。每个室的后壁上，是荧光层，其一经受到放电气体放电所产生的紫外光激励以后，便发出 3 基色可见光。在 2 个基底的内表面，横跨相关室相对地布置着电极。一般而言，阴极由透明导电材料膜如 NESA 玻璃制成。当高电压加在形成在前后壁上的这些电极之间时，被密封在室内的放电气体诱导产生等离子放电并，借助由此辐射的紫外光，激励红、蓝和绿色荧光元素发光并实现图像的显示。在全色显示器系统中，分别如上所述红、蓝和绿色的三基色的 3 种荧光元素合起来形成一个图像元素。

[0283] DC 式 PDP 中的室由格栅的阻挡肋分割，而 AC 式 PDP 中的那些则由彼此平行排列在

基底表面的阻挡肋分割而成。在这两种中任何一种的情况下,室都由阻挡肋分割。这些阻挡肋旨在将发光放电限制在固定区域内以排除假放电或相邻放电室之间的串扰并保证理想显示效果。

[0284] 本发明组合物还可用于生产单-或多色图像记录或图像复制(拷贝、复印)用的1-或多层材料。另外,这些材料也适合颜色检验系统使用。在此种技术中,可施涂含有微胶囊的制剂,然后为生成图像实施辐射固化,并可随后进行热处理。此种系统和技术及其应用公开在,例如,US5376459中。

[0285] 通式I的化合物也适合作为光引发剂用于全息数据存储领域。所述光引发剂在以适合全息数据存储的蓝色激光射线辐照后产生自由基并引发单体聚合反应。蓝色激光的波长范围是390~420nm,优选400~410nm,特别是405nm。全息存储系统(全息记录介质)被用于,例如,以极短存取时间记录和取出大量数据。本发明光引发剂是,例如,特别适合,例如,在W003/021358中描述的系统。

[0286] 该全息数据存储系统优选由低折射系数基质前体和高折射系数可光聚合单体的基质网络组成。该基质前体和光活性单体可选择为能满足,(a)固化期间基质前体聚合所发生的反应与图案,例如,数据,写入期间光活性单体聚合所发生的反应无关,以及(b)基质聚合物和光活性单体聚合生成的聚合物彼此相容。当光记录材料,即,基质材料加上光活性单体、光引发剂和/或添加剂,具有至少约 10^5Pa ,一般约 10^5Pa ~约 10^9Pa 的弹性模量时就认为基质形成了。

[0287] 该介质基质是通过就地聚合形成的,聚合反应在可光聚合单体存在下形成一种交联网络,结果该单体将保持“溶解”和未反应的状态。包含未反应、可光聚合单体的基质也可通过其它手段形成,例如,利用均匀分布着光活性液态单体的固态树脂基质材料。随后,单色曝光生成全息图像,该图像,根据光强度分布,使光活性单体在固态预形成的基质中聚合。未反应单体(此处光强度最低)扩散透过基质,从而产生折射系数调节作用,这是由单体与基质的折射系数之间的差异以及由单体的相对体积分数决定的。记录层的厚度介于几个微米到最高1mm的厚度范围。正是由于有如此厚的全息数据存储层,要求光引发剂兼具高光反应性与低吸光度,以便使该层在激光波长范围透明以保证光聚合的程度尽可能少地依赖于向记录层内部的曝光深度。

[0288] 已发现,本发明光引发剂兼具有在405nm的高反应性与低吸光度,因此适合这一领域。染料和敏化剂也可加入到制剂中。适合蓝激光射线的染料和敏化剂是,例如,香豆素、咕吨酮、噻吨酮,参见上面的清单。

[0289] 特别有针对性的是噻吨酮、香豆素和二苯酮,如同在上面给出的清单中1、2和3项下提到的。

[0290] 据发现,光引发剂允许单体在厚层中光聚合,正如全息数据存储所要求的,同时具有高感光性,并形成对蓝激光射线敏感的记录层。当在 $20\mu\text{m}$ 厚光敏层中以2~8wt%的浓度施加时,光引发剂使包含该光引发剂的层在激光波长的吸光度小于0.4,优选小于0.2。

[0291] 该光引发剂特别适合制备光学制品(例如,光波导)或全息记录介质,例如,包含上面描述的聚合物和有机光引发剂,在340~450nm紫外波长范围具有最大吸光度,此时折射系数对比度调节的感光度大于 $3\times 10^{-6}\Delta n/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 。例如,该聚合物通过含有组分1和组分2的材料的聚合生成,其中组分1含NCO封端的预聚物,组分2含多元醇。组分1是,例

如,二苯甲烷二异氰酸酯、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。亚甲基二环己基异氰酸酯、亚甲基二环己基异氰酸酯的衍生物。组分 2 是,例如,环氧丙烷的多元醇。优选的是,光活性单体是丙烯酸酯单体。在此种介质中,写入诱导的收缩一般小于 0.25%。

[0292] 光固化对印刷也具有重要意义,因为油墨的干燥时间是图像产品生产速率的关键因素,并应在几分之一秒的数量级。紫外固化油墨对于网印和胶版油墨特别重要。

[0293] 正如上面已经提到的,该新混合物也高度适合生产印版。这一用途采用,例如,下列成分的混合物: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、含羧基基团的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇或氨酯丙烯酸酯与可光聚合单体,例如,丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺或丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,以及光引发剂。此种体系(湿或干)的薄膜和版在印制的原片负片(或正片)上方曝光,然后用适当溶剂或水溶液洗掉未固化部分。

[0294] 可采用光固化的另一个领域是金属的涂布,在,例如,金属板和管、罐头盒或瓶盖的涂布,以及聚合物涂层,例如,PVC 基地面和墙壁覆盖物的聚合物涂层的光固化的场合。

[0295] 纸涂层的光固化的例子是标签、记录纸和书籍封面的无色清漆涂层。

[0296] 感兴趣的还有该新光引发剂用于固化由复合组合物制成的成型制品的应用。复合化合物由自支撑基质材料,例如,玻璃纤维布,或替代地,植物纤维 [cf. K. -P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85(1995), 366 ~ 370], 经该光固化制剂浸渍所组成。包含复合材料的成形零件,当采用该新化合物生产时,能达到高水平机械稳定性和耐受性。该新化合物也可用作光固化剂用于模塑、浸渍和涂布组合物中,正如在,例如,EP7086 中描述的。此类组合物的例子是在固化活性和抗泛黄方面有苛刻要求的胶衣树脂,以及纤维增强模塑件,例如,光散射板,可以是平面的或者具有纵向或横向波纹。生产此种模塑件的技术,例如,手工层压、喷涂层压、离心铸造或长丝卷绕,描述在,例如, P. H. Selden 的 "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967。可采这些技术生产的制品的例子是游艇、纤维板或刨花板,由双面涂层的纤维增强塑料构成,管子、容器等。模塑、浸渍和涂布该组合物的例子是包含玻璃纤维的模塑件 (GRP) 用的聚氨酯树脂胶衣,例如,用于波纹板和纸层压材料。纸层压材料可基于聚氨酯树脂或蜜胺树脂。在生产层压材料之前,在载体(例如,薄膜)上生产胶衣。该新光固化组合物也可用于铸造树脂或镶嵌制品,例如,电子元件等。

[0297] 本发明组合物和化合物可用于生产全息图像、波导、光开关,其中充分利用在辐照与未辐照区域之间折射系数差异的产生。

[0298] 光固化组合物在成像技术和信息载体的光生产中的应用也是重要方面。在此类应用中,正如在上面已经描述过的,施涂到载体上的层(湿或干)透过,例如,光掩模,以紫外或可见光以成图像的曝光,然后通过以显影液处理除掉层的未曝光区域。该可光固化层在金属上的施涂也可采用电沉积的方法实施。曝光区域通过交联而聚合并因此变得不溶并留在载体上。适当的着色处理产生可见图像。在载体是金属化层的情况下,该金属可,在曝光和显影之后,在未曝光区域被蚀刻掉,或者通过电镀而增强。照此方式,有可能生产出电子电路和抗蚀剂。当用于图像-生成材料时,该新光引发剂提供产生所谓晒出图像的卓越性能,从而因辐照而诱导发生颜色变化。为形成此种晒出图像,采用不同染料和/或其隐色形

式,此种晒出图像系统的例子可见诸于,例如,W096/41240,EP706091,EP511403,US3579339和US4622286。

[0299] 该新光引发剂也适合用于可光图案化组合物,用于形成通过顺序累积方法生产的多层电路板的电介质层。

[0300] 本发明,如上面所述,提供用于生产含颜料和不含颜料的漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印版、胶粘剂、牙科组合物、胶衣、电子技术用光致抗蚀剂如防电镀剂、抗蚀剂、液态和干态膜、阻焊剂、作为光致抗蚀剂以制造滤色器用于各种显示器领域,或者在等离子显示板制造过程中生产各种构造(例如,阻挡肋、荧光层、电极)、电致发光显示器和LCD(例如层间绝缘层间隔件、微透镜阵列)用于LCD的间隔件、用于全息数据存储(HDS),作为电气和电子元件封装用组合物,生产磁记录材料、微机械零件、波导、光开关、镀覆掩模、蚀刻掩模、颜色检验系统、玻璃纤维光缆涂层、丝网印刷模板、用于通过立体光刻术产生三维物体,以及作为图像记录材料,尤其是用于全息记录,微电子电路、脱色材料、用于图像记录材料的脱色材料,采用微胶囊的图像记录材料,作为抗蚀剂材料用于成形在印刷电路板顺序积累层中的电介质层。

[0301] 照相信息记录采用的基底包括,例如,聚酯、纤维素乙酸酯的薄膜或聚合物-涂布的纸;胶印印版用的基底是特殊处理的铝,生产印刷电路用的基底是包铜层压材料,生产集成电路用的基底是,例如,硅晶片。光刻材料和胶印印版用的光敏层的层厚度一般介于约 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,而印刷电路用的则介于 $0.1\mu\text{m}\sim$ 约 $100\mu\text{m}$ 。基底经涂布以后,一般通过干燥赶出溶剂,在基底上留下抗蚀剂的涂层。

[0302] 基底的涂布可通过在基底上施涂液态组合物、溶液或悬浮液来实施。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的类型和涂布技术。溶剂应为惰性,即,它不应与组分发生化学反应并且应能在涂布后,在干燥期间重新除掉。合适的溶剂的例子是酮、醚和酯,例如,丁酮、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、2-甲氧基丙基的乙酸酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、2-戊酮和乳酸乙酯。

[0303] 溶液通过公知的涂布技术均匀地涂布到基底上,例如,采用旋涂、浸涂、刮刀涂布、幕式淋涂、刷涂、喷涂,尤其是静电喷涂,以及逆向辊涂,还有静电沉积。也可以将光敏层施涂到临时挠性载体上,随后通过层压转移该层涂到最终基底上,例如,包铜电路板,或玻璃基底上。

[0304] 涂布量(涂层厚度)和基底(层状载体)的性质取决于所要求的应用领域。涂层厚度范围一般包括约 $0.1\mu\text{m}\sim$ 大于 $100\mu\text{m}$,例如, $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{cm}$,优选 $0.5\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0305] 基底涂布以后,赶出溶剂,一般通过干燥,在基底上留下基本上干的抗蚀剂耐蚀膜。

[0306] 该新组合物的光敏性通常可从约150nm延伸到600nm,例如,190~600nm(紫外-可见区间)。合适的射线存在于,例如,日光或来自人造光源的光中。因此,可使用大量各种不同类型光源:点光源和阵列光源(“灯罩”)都合适。例子是碳弧灯、氙弧灯、低-、中-、高-和超高-压汞灯,可能带有金属卤化物掺杂(金属-卤素灯)、微波-激励的金属蒸汽灯、准分子激光器灯、超光化活性荧光管、荧光灯、氙白炽灯、电子闪光灯、照相散光灯、发光二极管(LED)、电子束和X-射线。灯与要按照本发明曝光的物体之间的距离可随着预

定用途和灯的类型和输出而变化,可介于,例如,2cm ~ 150cm。激光光源,例如,准分子激光器,例如,用于在 157nm 曝光的 F₂ 准分子激光器、在 248nm 曝光用的 KrF 准分子激光器和用于在 193nm 曝光的 ArF 准分子激光器也都是合适的。可见光区间的激光器也可使用。

[0307] 术语“成图像的”曝光既包括透过包含规定图案的光掩模曝光,例如,幻灯片、铬掩模、模版掩模或调制盘,也包括借助激光或光束曝光,该光束在电脑控制下在涂布的基底表面上掠过并以此方式产生图像。适合此目的的紫外激光曝光系统备有,例如, Etec and Orbotech (DP ~ 100TM DIRECT IMAGING SYSTEM)。激光光源的其它例子是,例如,准分子激光器,例如,用于在 157nm 曝光的 F₂ 准分子激光器、在 248nm 曝光用的 KrF 准分子激光器和用于在 193nm 曝光的 ArF 准分子激光器。另一些合适的是固态 UV 激光器(例如, Gemini, 由 ManiaBarco 出品, DI-2050, 由 PENTAX 制造)和紫激光二极管,具有 405nm 输出 (DI-2080、DI-PDP, PENTAX 出品)。可见光范围的激光器也可使用。也可采用电脑控制的辐照,利用电子束实施。也可采用能像素寻址的液晶构成的掩模以产生数字图像,正如,例如,由 A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 1997, 107, p. 275-281 and by K-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37 所描述的。材料经成图像的曝光以后,在显影之前,有利的是实施短时间热处理。显影后,可实施热后烘烤以便使组合物硬化并除去痕量溶剂。采用的温度一般介于 50 ~ 250℃, 优选 80 ~ 220℃; 热处理的时间一般介于 0.25 ~ 60min。

[0308] 另外,光固化组合物还可应用于生产印版或抗蚀剂的过程中,正如在,例如, DE4013358 中描述的。在此种过程中,该组合物不带掩模地短时间暴露于波长至少是 400nm 的可见光曝光,可在成图像的辐照之前、同时或以后进行。

[0309] 曝光并,如果进行,热处理之后,光敏涂层的未曝光区域被利用显影液按照本身公知的方式除掉。

[0310] 在如上面所述,该新组合物可由含水碱或有机溶剂显影。特别合适的含水碱显影液是氢氧化四烷基铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。需要的话,少量润湿剂和/或有机溶剂也可加入到这些溶液中。可少量加入到显影液中的典型有机溶剂的例子是环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮和此类溶剂的混合物。视基底而定,也可采用溶剂,例如,有机溶剂,作为显影液,或者正如上面提到的,用含水碱与此类溶剂的混合物。特别有用的用于溶剂显影的溶剂包括甲醇、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、乙二醇单正丁基醚、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、苯甲醇、丙酮、丁酮、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,可加入水到这些溶剂中,其用量上限以保持溶液澄清并且光敏组合物的未曝光区域的溶解度足够为准。

[0311] 因此,本发明还提供一种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、低聚或聚合化合物的光聚合方法,包括向这些化合物中加入至少一种如上所述通式 I 的化合物以及以电磁射线,特别是 150 ~ 600nm,特别是 190 ~ 600nm 的光、电子束或 X-射线辐照所得到的组合物。

[0312] 本发明还提供一种在至少一个表面涂有如上所述组合物的涂布的基底,并描述浮雕图像的光刻生产方法,其中涂布的基底接受成图像的曝光,随后以显影液除掉未曝光部

分。成图像的曝光可采取透过掩模辐照或者借助如上面所述激光或电子束来实现。就此而论特别有利的是上面已经提到的激光束曝光。

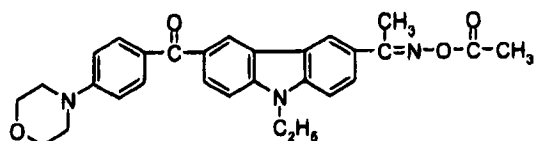
[0313] 本发明化合物的热稳定性好并且挥发性低,而且也适合在空气(氧)存在下的光聚合。另外,它们在光聚合以后仅造成组合物很少的发黄。

[0314] 下面的例子更详细地说明本发明。份数和百分数,正如在正文剩下的部分和权利要求中那样,指重量而言,除非另行指出。在提到具有多于3个碳原子的烷基基团而未提及任何具体异构体的情况下,每种情况均指正-异构体。

[0315] 实施例 1 :

[0316] 1-[9-乙基-6-(4-吗啉-4-基-苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-乙酮肟O-乙酸酯的合成

[0317]



[0318] 1. a1-[9-乙基-6-(4-氟-苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-乙酮

[0319] 在0℃,向N-乙基吡唑(5.00g;25.60mmol)在二氯甲烷(40mL)中的溶液中加入4-氟苯甲酰氯(4.06g;25.60mmol)和三氯化铝(3.41g;25.6mmol)。在室温下搅拌4h后,在0℃下加入乙酰氯(2.01g;25.60mmol)和三氯化铝(3.41g;25.6mmol)。该反应混合物在室温搅拌过夜。反应完成后,反应混合物被倒入到冰-水中。随后,产物以二氯甲烷萃取。有机层以水、饱和碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤,随后在无水硫酸镁上干燥。在减压下缩合并以叔丁基甲基醚(TBME)洗涤后,得到灰色固体粗产物(7.20g)。该化合物不经进一步提纯被用于下一步反应。其结构由¹H-NMR谱(CDCl₃)证实。

[0320] δ [ppm]: 1.50(t, 3H), 2.73(s, 3H), 4.45(q, 2H), 7.21(d, 2H), 7.49(dd, 2H), 7.89(dd, 2H), 8.05(dd, 1H), 8.19(dd, 1H), 8.59(d, 1H), 8.78(d, 1H)。

[0321] 1. b1-[9-乙基-6-(4-吗啉-4-基-苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-乙酮

[0322] 在100℃,向1-[9-乙基-6-(4-氟-苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-乙酮(1.30g;25.6mmol)在N,N-二甲基乙酰胺(DMA)(10mL)中的溶液中加入吗啉(1.07g;12.3mmol)。反应混合物在140℃搅拌15h。反应完成后,反应混合物倒入到水中,过滤后获得米色固体。固体被溶解在二氯甲烷中,随后在无水硫酸镁上干燥。在减压下缩合后得到米色固体粗产物(1.13g)。通过硅胶柱色谱法以乙酸乙酯/己烷(1/3~1/1)为洗脱液得到纯产物(1.03g, 67%)。其结构由¹H-NMR谱(CDCl₃)证实。

[0323] δ [ppm]: 1.50(t, 3H), 2.72(s, 3H), 3.36(t, 4H), 3.89(t, 4H), 4.44(q, 2H), 6.96(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.86(dd, 2H), 8.05(dd, 1H), 8.16(dd, 1H), 8.58(d, 1H), 8.73(d, 1H)。

[0324] 1. c1-[9-乙基-6-(4-吗啉-4-基-苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-乙酮肟

[0325] 在15min内向氯化羟基铵(0.20g;2.90mmol)和乙酸钠(0.24g;2.90mmol)的混合物溶解在水(5mL)中的溶液中加入1-[9-乙基-6-(4-吗啉-4-基-苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]-乙酮(1.03g;2.41mmol)在DMA(10mL)中的溶液。随后,混合物在100℃搅拌4h。反应完成后,在反应混合物中加入水。随后,获得的褐黄色固体被滤出,以水洗涤并溶解在

二氯甲烷中,然后在无水硫酸镁上干燥。在减压下缩合后得到褐黄色固体粗产物 (1.21g)。通过以二氯甲烷 / 己烷混合溶液作为洗脱液的再沉淀法获得纯黄色固体 (0.81g ;76%)。其结构由 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证实。

[0326] δ [ppm] :1.47 (t, 3H), 2.42 (s, 3H), 3.35 (t, 4H), 3.89 (t, 4H), 4.42 (q, 2H), 6.96 (d, 2H), 7.45 (dd, 2H), 7.86 (m, 3H), 8.05 (dd, 1H), 8.33 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H)。

[0327] 1. d1-[9- 乙基 -6-(4- 吗啉 -4- 基 - 苯甲酰)-9H- 吡唑 -3- 基]- 乙酮肟 O- 乙酸酯

[0328] 在 10°C , 向 1-[9- 乙基 -6-(4- 吗啉 -4- 基 - 苯甲酰)-9H- 吡唑 -3- 基]- 乙酮肟 (0.80g ;1.81mmol) 在四氢呋喃 (THF) (20mL) 中的溶液中加入三乙胺 (0.22g, 2.17mmol) 和乙酰氯 (0.17, 2.17mmol)。混合物在室温搅拌 2h。反应完成后,反应混合物倒入到水中,随后,产物以乙酸乙酯萃取。有机层以饱和碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤,随后在无水硫酸镁上干燥。在减压下缩合并以二氯甲烷 -TBME (1:50) 作为洗脱液洗涤后,得到 (0.70g ;81%) 标题产物。

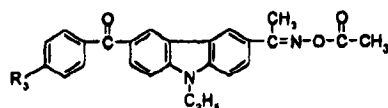
[0329] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3). δ [ppm] :1.47 (t, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.36 (t, 4H), 3.90 (t, 4H), 4.44 (q, 2H), 6.97 (d, 2H), 7.48 (dd, 2H), 7.87 (dd, 2H), 7.96 (dd, 1H), 8.05 (dd, 1H), 8.49 (dd, 1H), 8.58 (d, 1H). 熔点 ; $180-183^\circ\text{C}$ 。

[0330] 实施例 2 ~ 4 :

[0331] 实施例 2 ~ 4 的混合物按照类似方式采用适当离析物制备。化合物及其性质载于下表 1。

[0332] 表 1

[0333]



[0334]

实施例	R_3	熔点 / $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ [ppm]
2	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$78-82^\circ\text{C}$ / 1.22(t, 6H), 1.50(t, 3H), 2.30(s, 3H), 2.52(s, 3H), 3.46(q, 4H), 4.43(q, 2H), 6.76(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.85(dd, 2H), 7.96(dd, 1H), 8.13(dd, 1H), 8.45(dd, 1H), 8.58(d, 1H)
3	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	$78-80^\circ\text{C}$ / 1.47(t, 3H), 2.29(s, 3H), 2.51(s, 3H), 4.44(q, 2H), 7.29-7.54(m, 9H), 7.74(dd, 2H), 7.99(dd, 1H), 8.30(dd, 1H), 8.46(d, 1H), 8.58(d, 1H)
4		$195-197^\circ\text{C}$ / 1.32(d, 6H), 1.47(t, 3H), 2.29(s, 3H), 2.56(s, 3H), 2.58(t, 2H), 3.66(d, 2H), 3.80(m, 2H), 4.44(q, 2H), 6.97(d, 2H), 7.48(dd, 2H), 7.87(dd, 2H), 7.96(dd, 1H), 8.05(dd, 1H), 8.49(dd, 1H), 8.58(d, 1H)

[0335] 实施例 5

[0336] 聚 (甲基丙烯酸苄酯 - 共聚 - 甲基丙烯酸) 的制备

[0337] 24g 甲基丙烯酸苄酯、6g 甲基丙烯酸和 0.525g 偶氮二异丁腈 (AIBN) 溶解在 90mL 丙二醇 1- 单甲醚 2- 乙酸酯 (PGMEA) 中。获得的反应混合物被置于 80°C 的预热油浴中。在

80℃氮气氛下搅拌 5h 后,获得的粘稠溶液冷却至室温并不经提纯地使用。固体含量为约 25%。

[0338] 光敏性试验

[0339] 用于光敏性试验的可光固化组合物通过以下组分的混合制成:

[0340] 200.0 重量份甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸(甲基丙烯酸苄酯:甲基丙烯酸=80:20(重量))25%丙二醇 1-单甲醚 2-乙酸酯 PGMEA)的共聚物的溶液,在上面的实施例中制备的

[0341] 50.0 重量份二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA),由 UCB 化学公司制备),

[0342] 2.0 重量份光引发剂,

[0343] 150.0 重量份 PGMEA

[0344] 所有操作均在黄光下实施。组合物利用电动施涂器施涂在铝板上。在 100℃的对流炉中加热 2min 赶出溶剂。干膜厚度为约 2 μm。放上具有 21 阶梯不同光密度(Stouffer 楔形梯级)的标准化试验负性薄膜,薄膜与抗蚀剂之间的空气隙为约 100 μm。采用 250W 超高压汞灯(USHIO, USH-250BY)在 15cm 距离处进行曝光。总曝光剂量,根据光功率计(ORC UV Light Measure Model UV-M02,带有 UV-35 检测器)对试验负性薄膜的测定,是 1000mJ/cm²。曝光后,曝光的薄膜以 1%碳酸钠水溶液在 30℃采用喷洒式显影器显影 100s(Walter Lemmen,model T21)。使用的引发剂体系的光敏性用显影(即,聚合)后剩下的最高阶梯数值表征。阶梯值越高,被试体系的感光度越高。试验的化合物和结果载于表 2。

[0345] 表 2

[0346]

实施例化合物	楔形梯级感光度 阶梯数目
1	20
3	20