

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5117397号
(P5117397)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 209/06	(2006.01)	C07D 209/06	C S P
C07D 405/06	(2006.01)	C07D 405/06	
C07D 409/06	(2006.01)	C07D 409/06	
C08F 2/50	(2006.01)	C08F 2/50	

請求項の数 17 (全 95 頁)

(21) 出願番号	特願2008-546317 (P2008-546317)
(86) (22) 出願日	平成18年11月9日 (2006.11.9)
(65) 公表番号	特表2009-519991 (P2009-519991A)
(43) 公表日	平成21年5月21日 (2009.5.21)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2006/068254
(87) 國際公開番号	W02007/071497
(87) 國際公開日	平成19年6月28日 (2007.6.28)
審査請求日	平成21年11月6日 (2009.11.6)
(31) 優先権主張番号	05112439.4
(32) 優先日	平成17年12月20日 (2005.12.20)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	06115428.2
(32) 優先日	平成18年6月14日 (2006.6.14)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508120547 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド C I B A H O L D I N G I N C. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(74) 代理人	100113653 弁理士 東田 幸四郎
(74) 代理人	100116919 弁理士 斎藤 房幸
(72) 発明者	松本 啓 兵庫県尼崎市武庫之荘東2-20-24- 401

最終頁に続く

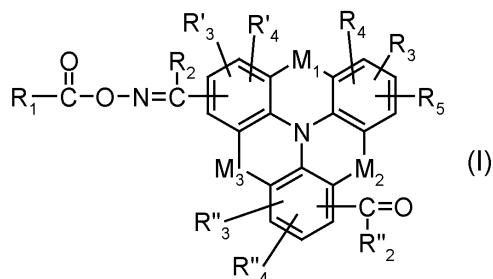
(54) 【発明の名称】オキシムエステル光開始剤

(57) 【特許請求の範囲】

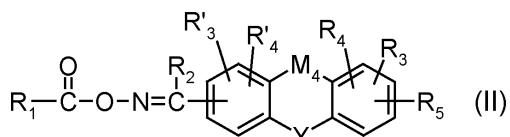
【請求項 1】

式 I または II :

【化 1】



10



〔式中、

M₁、M₂ および M₃ は、互いに独立して、存在しないか、直接結合であるが；但し、M₁、M₂ または M₃ のうちの少なくとも 1 つは、直接結合であり；

20

M₄ は、直接結合またはC O であり；

Y は、S または N R_{1~8} であり；

R₁ および R'₁ は、C_{1~C_{2~0}} アルキル； C_{1~C_{2~0}} アルコキシまたはフェニルであり；

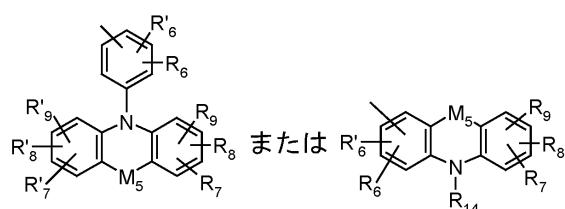
R₂ および R'₂ は、互いに独立して、非置換 C_{1~C_{2~0}} アルキル、COOR_{1~1} もしくは CONR_{1~2}R_{1~3} で置換されている C_{1~C_{2~0}} アルキル； 非置換もしくは OR_{1~1} で置換されている C_{2~C_{2~0}} アルカノイルか； または NR_{1~2}R_{1~3} で置換されているフェニルであり；

R''₂ は、フェニルか、1つ以上のNR_{1~2}R_{1~3}、ハロゲン、C_{1~C_{2~0}} アルキルで、または場合によりOで中断されている C_{3~C_{1~0}} シクロアルキルで置換されているフェニルであるか； あるいは

R''₂ は、場合によりアルキルで置換されているヘテロアリールであるか； または

下記：

【化18】



10

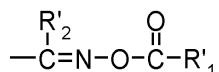
20

であり；

M₅ は、直接結合であり；

R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃ および R''₄ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、下記：

【化19】

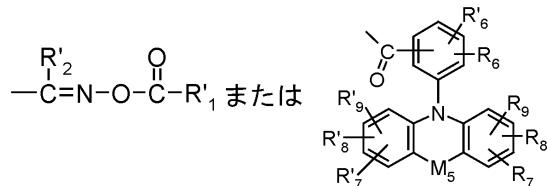


(C O) R_{1~5} であるか； あるいは

R₃ および R₄ は、共に、それらが結合しているフェニルと一緒にになって二環式環を形成する C_{2~C₆} アルケニレンであり；

R₅ は、水素、下記：

【化20】



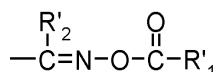
30

であり；

R₆、R'₆、R₈ および R'₈ は、水素であり；

R₇ および R'₇ は、互いに独立して、水素または下記：

【化21】

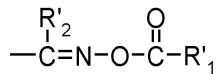


40

であり；

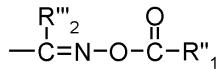
R₉ および R'₉ は、互いに独立して、水素、(C O) R_{1~5} または下記：

【化22】

であり；R_{1~1}は、C_{1~C_{2~0}}アルキルであり；R_{1~2}およびR_{1~3}は、互いに独立して、C_{1~C_{2~0}}アルキルであるか；あるいはR_{1~2}およびR_{1~3}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって芳香族複素環系を形成し、この芳香族複素環系は、非置換または下記：

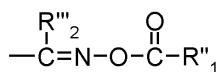
【化23】

10

で置換されており；R_{1~4}は、C_{1~C_{2~0}}アルキルであり；R_{1~5}は、それ場合によりNR_{1~2}R_{1~3}またはC_{1~C_{2~0}}アルキルで置換されている、フェニルまたはヘテロアリールであり；R_{1~8}は、C_{1~C_{2~0}}アルキルであるか；場合によりC_{1~C_{2~0}}アルキルもしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているベンゾイルであるか；または両方とも場合により1つ以上のハロゲンもしくは下記：

20

【化24】

で置換されている、フェニルもしくはナフチルであるが；但し少なくとも2つのオキシムエステル基が分子中に存在する)
で示される化合物。

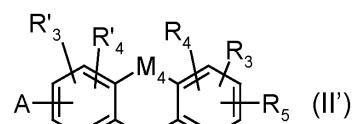
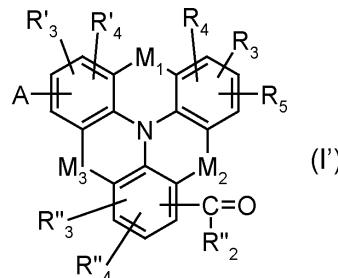
【請求項2】

(A) 少なくとも1つの、請求項1記載の式IまたはIIの化合物と、

(B) 少なくとも1つの、式I'またはII'：

30

【化25】

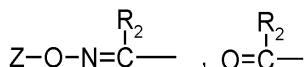


〔式中、

40

Aは、下記式：

【化26】

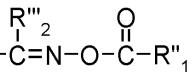
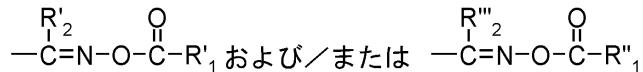


の基であり；

M₁、M₂、M₃、M₄、Y、R₁およびR₂は、請求項1で定義されたとおりであり；R₃、R₄、R₅、R'₃、R'₄、R''₂、R''₃およびR''₄は、請求項1で定義されたとおりであり、ここで、請求項1で定義された下記：

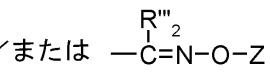
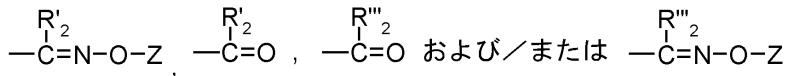
50

【化 2 7】



の基を下記：

【化 2 8】



に置き換えることができ；

10

Z は、水素、 $\text{C O R}'_1$ 、 $\text{C O R}''_1$ または $\text{C O R}'''_1$ であり；

R'_1 、 R''_1 、 R'_2 および R'''_2 は、請求項 1 で定義されたとおりであるが；但し

少なくとも 2 つのオキシムエステル基が分子中に存在する) で示される化合物と

を含む光開始剤混合物。

【請求項 3】

M_1 および M_2 が、存在せず；

M_3 が、直接結合であり；

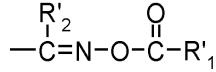
R_1 、 R'_1 、 R''_1 、 R_2 および R'_2 が、請求項 1 で定義されたとおりである；

20

R_5 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 および R''_4 が、水素であり；

R_3 が、下記：

【化 2 9】



であり；

R''_2 が、 $\text{N R}_{1,2} \text{R}_{1,3}$ で置換されているフェニルであり；そして

$\text{R}_{1,2}$ および $\text{R}_{1,3}$ が、それらが結合している N 原子と一緒にになって、芳香族複素環系を形成する

30

式 I の少なくとも 1 つの化合物および式 I' の少なくとも 1 つの化合物を含むか、または

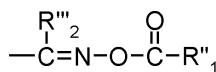
M_4 が、直接結合であり；

R_1 、 R'_1 、 R''_1 、 R'''_2 および R'_2 が、請求項 1 で定義されたとおりであり；

Y が、 $\text{N R}_{1,8}$ であり；

$\text{R}_{1,8}$ が、下記：

【化 3 0】



40

で置換されているフェニルであり；

R_2 が、 $\text{N R}_{1,2} \text{R}_{1,3}$ で置換されているフェニルであり；そして

$\text{R}_{1,2}$ および $\text{R}_{1,3}$ が、それらが結合している N 原子と一緒にになって、芳香族複素環系を形成する

式 II の少なくとも 1 つの化合物および式 II' の少なくとも 1 つの化合物を含む請求項 2 記載の光開始剤混合物。

【請求項 4】

式 I または II、および I' または II' の化合物に加えて、更なるオキシムエステル光開始剤を含む、請求項 2 または 3 記載の光開始剤混合物。

50

【請求項 5】

(a) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和光重合性化合物と、
(b) 光開始剤として、請求項 1 記載の式 I もしくは II の化合物を少なくとも 1 つ、
または請求項 2 記載の式 I または II の化合物の混合物と
を含む光重合性組成物。

【請求項 6】

光開始剤または光開始剤混合物(b)に加えて、少なくとも1つの異なる光開始剤(c)および/または他の添加剤(d)を含む、請求項5記載の光重合化性組成物。

【請求項 7】

組成物に基づいて 0.05 ~ 25 重量 % の光開始剤 (b) または光開始剤 (b) および (c) を含む、請求項 5 ~ 6 のいずれか 1 項記載の光重合性組成物。 10

【請求項 8】

更なる添加剤(d)として、光増感剤を含む、請求項5 ~ 7のいずれか1項記載の光重合性組成物。

【請求項 9】

バインダーポリマー(e)を追加的に含む、請求項5 ~ 8のいずれか1項記載の光重合性組成物。

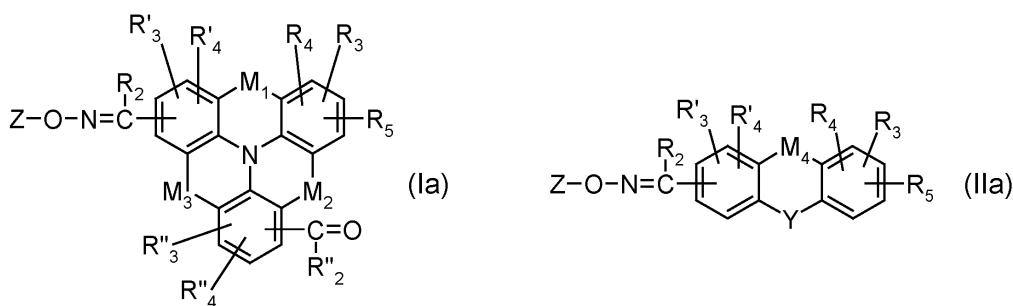
【請求項 10】

エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物の光重合方法であつて、請求項5～9のいずれか1項記載の組成物に150～600nmの範囲の電磁放射線、または電子ビーム、またはX線を照射することを含む方法。

【請求項 11】

式 I a または II a :

【化 3 1】



(式中、

R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 および M_4 は、請求項 1 で定義されたとおりであり；

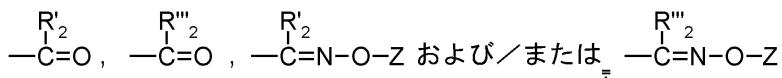
R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 および R_5 は、請求項 1 で定義されたとおりであり、ここで、請求項 1 で定義された下記：

【化 3 2】



の基を下記：

【化 3 3】



に置き換えることができ；

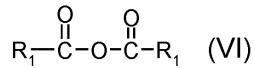
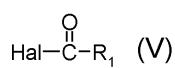
R' および R''' は、請求項 1 で定義されたとおりであり；

Zは、水素、COR₁、COR'₁またはCOR"₁であるが；但し

式 I a および I I a の化合物における少なくとも 1 つの基 Z は、水素である] で示されるオキシム化合物を、

式 V または V I :

【化 3 4】

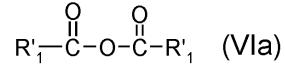
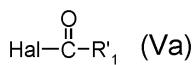


で示されるハロゲン化アシリルまたはアシリル無水物と、または

式 (V) および (V a) もしくは (V I) および (V I a) :

【化 3 5】

10



で示されるハロゲン化アシリルの混合物と (式中、 H a 1 は、ハロゲン原子を意味し、そして R , および R ' , は、請求項 1 で定義されたとおりである) 、塩基または塩基の混合物の存在下で反応させることによる、請求項 1 記載の式 I または I I の化合物の調製方法。

【請求項 1 2】

着色および非着色塗料およびワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子部品用フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体および乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジスト、多様なディスプレー用途におけるカラーフィルターを製造するためのレジスト、プラズマディスプレーパネル、エレクトロルミネセンスディスプレーおよび L C D 、 L C D のためのスペーサーの製造工程において構造体を生成するためのレジストの製造のため、ホログラフデータ記憶 (H D S) のための、電気および電子部品を封入するための組成物としての、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための、画像記録材料としての、ホログラフ記録、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料のための、マイクロカプセルを使用する画像記録材料のため、 U V および可視レーザーの直接画像化系のためのフォトレジスト材料としての、プリント回路基板の連続堆積層における誘電層の形成に使用されるフォトレジスト材料としての、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項記載の組成物の使用。

20

【請求項 1 3】

着色および非着色塗料およびワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子部品用フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体および乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジスト、多様なディスプレー用途におけるカラーフィルターを製造するためのレジスト、プラズマディスプレーパネル、エレクトロルミネセンスディスプレーおよび L C D 、 L C D のためのスペーサーの製造方法において構造体を生成するためのレジストの製造のため、ホログラフデータ記憶 (H D S) 材料の製造のための、電気および電子部品を封入するための組成物としての、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための、請求項 10 項記載の方法

40

。

【請求項 1 4】

請求項 5 記載の組成物により少なくとも 1 面を被覆された被覆基材。

【請求項 1 5】

レリーフ像の写真生成方法であって、請求項 14 記載の被覆基材を像様式暴露に付し、次いで非曝露部分を現像液で除去する方法。

【請求項 1 6】

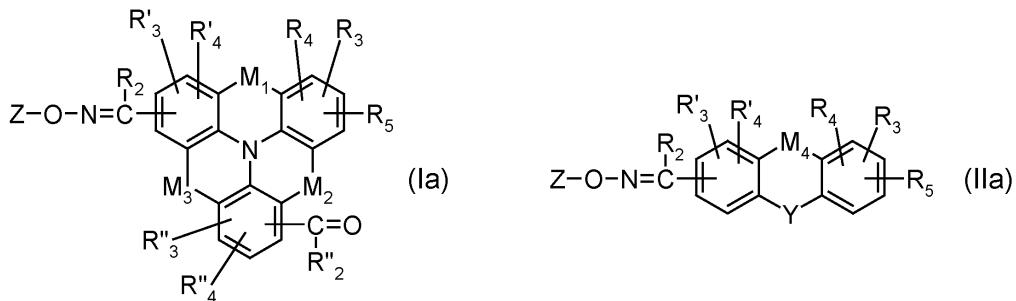
50

全て、透明な基材に感光性樹脂および顔料を含み、基材の表面またはカラーフィルター層の表面のいずれかに透明な電極を提供し、前記感光性樹脂が多官能アクリレートモノマー、有機ポリマーバインダーおよび請求項1記載の式IまたはIIの光重合性開始剤を含む、赤色、緑色および青色の画素および黒色のマトリックスを提供することにより調製されるカラーフィルター。

【請求項17】

式IaまたはIIa:

【化36】



10

〔式中、

R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 および M_4 は、請求項1で定義されたとおりであり；

20

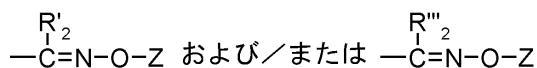
R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 および R_5 は、請求項1で定義されたとおりであり、ここで、請求項1で定義された下記：

【化37】



の基を下記：

【化38】



30

に置き換えることができ；

R'_2 および R'''_2 は、請求項1で定義されたとおりであり；

Z は、水素、 COR_1 、 COR'_1 または COR''_1 であるが；但し

式IaおよびIIaの化合物における少なくとも1つの基 Z は、水素であるが；但し 基 Z を含む少なくとも2つの基が分子中に存在する]

で示される化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、複素環を含む多環芳香族系上の置換基として少なくとも2つのオキシムエステル基を有する特定のオキシムエステル化合物、および光重合性組成物における光開始剤としてのそれらの使用に関する。

【0002】

U.S特許3558309から、特定のオキシムエステル誘導体が光開始剤であることが知られている。U.S4255513には、オキシムエステル化合物が開示されている。U.S6596445は、電子供与基を有する幾つかのオキシムエステル化合物を記載する。U.S4202697は、アクリルアミノ置換オキシムエステルを開示する。J.P7-140658A(=Derwent No. 95-234519/31)、Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3、Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4、Han'guk Somyu Konghakhoechi 1990,

50

27(9), 672-85 (= Chem. Abstr. No. 115:115174)、Macromolecules, 1991, 24(15), 43
 22-7およびEuropean Polymer Journal, 1970, 933-943において、幾つかのアルドオキシムエステル化合物が記載されている。U S 4 5 9 0 1 4 5 およびJP 6 1 - 2 4 5 5 8 -
 A (=Derwent No.86-073545/11)において、幾つかのベンゾフェノンオキシムエステル化合物が開示されている。Glas. Hem. Drus. Beograd, 1981, 46(6), 215-30、J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4 (1964)、J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41 (5) 573-8, (1994)、
 JP 6 2 - 2 7 3 2 5 9 - A (= Chemical Abstract 109:83463w)、JP 6 2 - 2 8 6 9 6
 1 - A (= Derwent No. 88-025703/04)、JP 6 2 - 2 0 1 8 5 9 - A (= Derwent No. 87-
 288481/41)、JP 6 2 - 1 8 4 0 5 6 - A (= Derwent No. 87-266739/38)、U S 5 0 1 9
 4 8 2 およびJ. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269 (1997)において
 10 、幾つかのp-アルコキシ-フェニルオキシムエステル化合物が記載されている。更に、
 オキシムエステル化合物は、W O 0 2 / 1 0 0 9 0 3 、W O 0 4 / 0 5 0 6 5 3 、W O 0
 6 / 0 1 8 4 0 5 およびヨーロッパ特許出願第2 0 0 5 / 0 5 1 1 1 5 3 9 . 2 号に開示
 されれている。

【0 0 0 3】

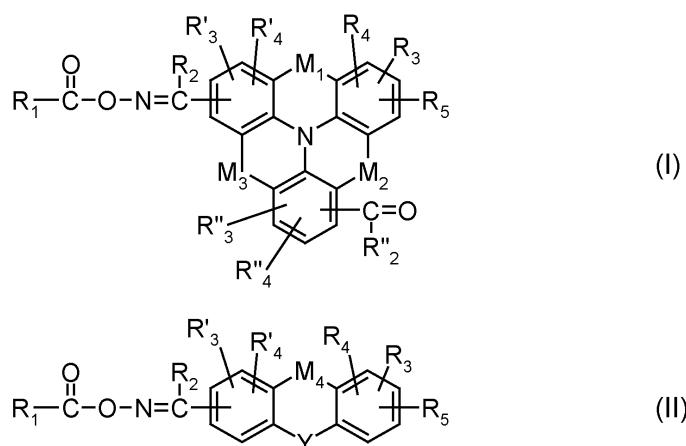
光重合技術において、反応性が高く、調製が容易であり、取り扱いが容易である光開始剤の必要性が依然として存在する。例えば、カラーフィルターレジスト用途において、高度に着色されたレジストが高い色品質特性のために必要である。顔料含有量が増加すると、カラー レジストの硬化がより困難になる。したがって、現行の開始剤系よりも高い感度を有する光開始剤が必要である。加えて、そのような新たな光開始剤は、また、例えば熱安定性および保存安定性のような特性に関して産業界の高い要求を満たさなければならぬ。
 20

【0 0 0 4】

驚くべきことに、式IおよびII：

【0 0 0 5】

【化39】



【0 0 0 6】

[式中、

M_1 、 M_2 および M_3 は、互いに独立して、結合ではないか、直接結合、CO、O、S、SO、SO₂ またはNR_{1~4} であるが；但し、 M_1 、 M_2 または M_3 のうちの少なくとも1つは、直接結合、CO、O、S、SO、SO₂ またはNR_{1~4} であり；

M_4 は、直接結合、CR''₃R''₄、CO、CS、O、S、SO または SO₂ であり；
 Y は、直接結合、S または NR_{1~8} であり；

R_1 は、水素、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、C₂ ~ C₅ アルケニル、C₁ ~ C₂₀ アルコキシ、非置換C₁ ~ C₂₀ アルキル、または1つ以上のハロゲン、フェニル、C₁ ~ C₂₀ アルキルフェニルおよび／もしくはCNで置換されているC₁ ~ C₂₀ アルキルであるか；あるいは

10

20

30

40

50

R₁ は、両方とも非置換または1つ以上のC₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、ハロゲン、CN、OR_{1~1}、SR_{1~0} および／もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されている、フェニルまたはナフチルであるか；あるいは

R₁ は、両方とも非置換または1つ以上のC₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキルおよび／もしくはハロゲンで置換されている、ベンジルオキシまたはフェノキシであり；

R₂ は、水素、C₁ ~ C_{2~0} アルキルかまたは場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中斷されているC₃ ~ C_{1~0} シクロアルキルであるか；あるいは

R₂ は、場合により1つ以上のハロゲン、OR_{1~1}、COOR_{1~1}、CONR_{1~2}R_{1~3}、フェニルまたはハロゲン、C₁ ~ C_{2~0} アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているフェニルで置換されている、C₁ ~ C_{2~0} アルキルであるか；あるいは

R₂ は、1つ以上のOで中斷されている、および／または場合により1つ以上のハロゲン、OR_{1~1}、COOR_{1~1}、CONR_{1~2}R_{1~3}、フェニルもしくはSR_{1~0}、OR_{1~1}もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているフェニルで置換されている、C₂ ~ C_{2~0} アルキルであるか；あるいは

R₂ は、それぞれ、場合により1つ以上のC₁ ~ C_{1~2} アルキル、フェニル、ハロゲン、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、CN、NO₂、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~2}R_{1~3}で、もしくは場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中斷されているC₃ ~ C_{1~0} シクロアルキルで置換されている、フェニル、ナフチル、クマリニルまたはヘテロアリールであるか；あるいは

R₂ は、C₂ ~ C_{2~0} アルカノイルか、または非置換もしくは1つ以上のC₁ ~ C₆ アルキル、ハロゲン、フェニル、SR_{1~0}、OR_{1~1}もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているベンゾイルであるか；あるいは

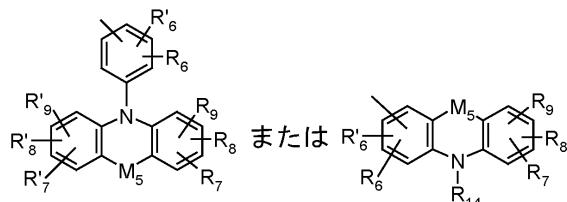
R₂ は、場合により1つ以上のOで中斷されている、および／または場合により1つ以上のOHで置換されているC₂ ~ C_{1~2} アルコキシカルボニルであるか；あるいは

R₂ は、非置換または1つ以上のC₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、ハロゲン、フェニル、SR_{1~0}、OR_{1~1}もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているフェノキシカルボニルであり；

R["]₂ は、R₂ に与えられた意味のうちの1つを有するか、または下記：

【0007】

【化40】



【0008】

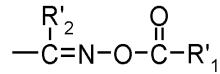
であり；

M₅ は、結合ではないか、直接結合、CO、O、S、SO、SO₂ またはNR_{1~4} であり；

R₃ およびR₄ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁ ~ C_{2~0} アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、O、COもしくはNR_{1~4}で中斷されているC₂ ~ C_{2~0} アルキル、場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中斷されているC₂ ~ C_{1~2} アルケニルであるか、またはC₄ ~ C₈ シクロアルケニル、C₂ ~ C_{1~2} アルキニル、フェニル-C₁ ~ C₄ アルキル、CN、NO₂、下記：

【0009】

【化41】



【0010】

もしくは場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~C10}シクロアルキルであるか；あるいは

R₃およびR₄は、非置換または1つ以上のSR_{1~0}、OR_{1~1}もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているフェニルであるか；あるいは

R₃およびR₄は、(CO)R_{1~5}、SR_{1~0}、OR_{1~1}、SOR_{1~0}、SO₂R_{1~0}¹⁰またはNR_{1~2}R_{1~3}であり、ここで置換基(CO)R_{1~5}、OR_{1~1}、SR_{1~0}およびNR_{1~2}R_{1~3}は、場合により、フェニル環の更なる置換基とまたはフェニル環の炭素原子のうちの1個と、基R_{1~0}、R_{1~1}、R_{1~2}、R_{1~3}および/またはR_{1~5}を介して、5員または6員環を形成するか；あるいは

R₃およびR₄は、共に、それらが結合しているフェニルと一緒にになって二環式環を形成するC_{1~C6}アルキレンまたはC_{2~C6}アルケニレンであり、ここで前記二環式環は、場合により1つ以上のC_{1~C20}アルキル、C_{1~C4}ハロアルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~2}R_{1~3}、ハロゲン、フェニル、COOR_{1~1}、CONR_{1~2}R_{1~3}、CN、NO₂で置換されているか、または場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~C10}シクロアルキルで置換されているか、または場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~C20}アルキで置換されており、前記二環式環は、場合により、更なる芳香族環および/または芳香族複素環と縮合しており；²⁰

R'₁は、R₁に与えられた意味のうちの1つを有し；

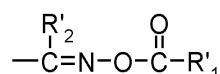
R'₂は、R₂に与えられた意味のうちの1つを有し；

R'₃、R'₄、R''₃およびR''₄は、互いに独立して、R₃およびR₄に与えられた意味のうちの1つを有し；

R₅は、水素、ハロゲン、C_{1~C4}ハロアルキル、C_{1~C20}アルキル、O、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~C20}アルキル、場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~C12}アルケニルであるか、またはC_{4~C8}シクロアルケニル、C_{2~C12}アルキニル、フェニル-C_{1~C4}アルキル、CN、NO₂、下記：³⁰

【0011】

【化42】



【0012】

もしくは場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~C10}シクロアルキルであるか；あるいは

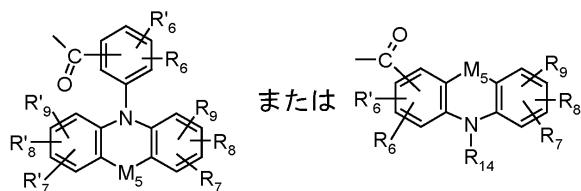
R₅は、非置換または1つ以上のハロゲン、C_{1~C4}ハロアルキル、C_{1~C20}アルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~2}R_{1~3}またはO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~C20}アルキルで置換されているフェニルであるか；あるいは⁴⁰

R₅は、(CO)R_{1~5}、SR_{1~0}、OR_{1~1}、SOR_{1~0}、SO₂R_{1~0}またはNR_{1~2}R_{1~3}であり、ここで置換基(CO)R_{1~5}、OR_{1~1}、SR_{1~0}およびNR_{1~2}R_{1~3}は、場合により、フェニル環の更なる置換基とまたはフェニル環の炭素原子のうちの1個と、基R_{1~0}、R_{1~1}、R_{1~2}、R_{1~3}および/またはR_{1~5}を介して、5員または6員環を形成するか；あるいは

R₅は、下記：

【0013】

【化43】



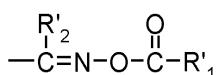
【0014】

であり；

R₆ および R'₆ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、C₁ ~ C₂₀ アルキル、O、CO もしくは NR_{1~4} で中断されている C₂ ~ C₂₀ アルキル、場合により O、CO もしくは NR_{1~4} で中断されている C₂ ~ C₁₂ アルケニルであるか、または C₄ ~ C₈ シクロアルケニル、C₂ ~ C₁₂ アルキニル、フェニル - C₁ ~ C₄ アルキル、CN、NO₂、下記：

【0015】

【化44】



【0016】

20

もしくは場合により O、CO もしくは NR_{1~4} で中断されている C₃ ~ C₁₀ シクロアルキルであるか；あるいは

R₆ および R'₆ は、非置換または 1 つ以上のハロゲン、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1} もしくは NR_{1~2}R_{1~3} で置換されているフェニルであるか；あるいは

R₆ および R'₆ は、(CO)R_{1~5}、SR_{1~0}、OR_{1~1}、SOR_{1~0}、SO₂R_{1~0} または NR_{1~2}R_{1~3} であり、ここで置換基 (CO)R_{1~5}、OR_{1~1}、SR_{1~0} および NR_{1~2}R_{1~3} は、場合により、フェニル環の更なる置換基とまたはフェニル環の炭素原子のうちの 1 個と、基 R_{1~0}、R_{1~1}、R_{1~2}、R_{1~3} および / または R_{1~5} を介して、5 員または 6 員環を形成するか；あるいは

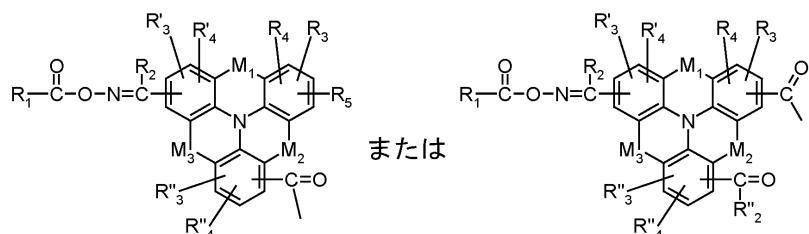
30

R₆ および R'₆ は、共に、それらが結合しているフェニルと一緒にになって二環式環を形成する C₁ ~ C₆ アルキレンまたは C₂ ~ C₆ アルケニレンであり、ここで前記二環式環は、場合により 1 つ以上の C₁ ~ C₂₀ アルキル、O、CO もしくは NR_{1~4} で中断されている C₁ ~ C₂₀ アルキルで置換されているか、C₁ ~ C₄ ハロアルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~2}R_{1~3}、ハロゲン、フェニル、COOR_{1~1}、CONR_{1~2}R_{1~3}、CN、NO₂ または場合により O、CO もしくは NR_{1~4} で中断されている C₃ ~ C₁₀ シクロアルキルで置換されており、前記二環式環は、場合により、更なる芳香族環および / または芳香族複素環と縮合しているが；但し、下記：

【0017】

【化45】

40



【0018】

の基が、前記二環式環のいずれかの環に結合しており；

R₇、R'₇、R₈ および R'₈ は、互いに独立して、R₃ および R₄ に与えられた意

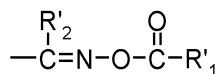
50

味のうちの 1 つを有し ;

R_9 および R'_9 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、O、CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、または場合により O、CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_2 \sim C_{12}$ アルケニルであるか、または $C_4 \sim C_8$ シクロアルケニル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、CN、NO₂、下記 :

【0019】

【化46】



10

【0020】

もしくは場合により O、CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであるか；あるいは

R_9 および R'_9 は、非置換または 1 つ以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、SR₁₀、OR₁₁ もしくは $NR_{12}R_{13}$ で置換されているフェニルであるか；あるいは

R_9 および R'_9 は、(CO)R₁₅、SR₁₀、OR₁₁、SOR₁₀、SO₂R₁₀ または $NR_{12}R_{13}$ であり、ここで置換基 (CO)R₁₅、OR₁₁、SR₁₀ および $NR_{12}R_{13}$ は、場合により、フェニル環の更なる置換基とまたはフェニル環の炭素原子のうちの 1 個と、基 R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ および / または R₁₅ を介して、5 員または 6 員環を形成し；

R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、場合により O、CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであるか；あるいは

R_{10} は、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルか；OH、SH、CN、 $C_3 \sim C_6$ アルケノキシ、-OCH₂CH₂CN、-OCH₂CH₂(CO)O($C_1 \sim C_4$ アルキル)、-O(CO)-(C₁ ~ C₄ アルキル)、-O(CO)-フェニル、-(CO)OH または -(CO)O(C₁ ~ C₄ アルキル) で置換されている $C_1 \sim C_8$ アルキルであるか；あるいは

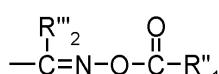
R_{10} は、1 つ以上の O または S で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか；あるいは

R_{10} は、-(CH₂CH₂O)_nH、-(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁ ~ C₈ アルキル)、 $C_2 \sim C_8$ アルカノイル、ベンゾイル、 $C_3 \sim C_6$ アルケノイルであるか；あるいは

R_{10} は、それぞれ非置換または 1 つ以上のハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、下記 :

【0021】

【化47】



40

【0022】

、フェニル - $C_1 \sim C_3$ アルキルオキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルスルファニル、フェニルスルファニル、-N(C₁ ~ C₁₂ アルキル)₂、ジフェニルアミノ、-(CO)O(C₁ ~ C₈ アルキル) もしくは (CO)N(C₁ ~ C₈ アルキル)₂ で置換されている、フェニルまたはナフチルであるか；あるいは

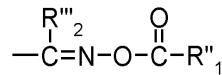
R_{10} は、SR₁₀ が、直接結合、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、O、S、NR₁₄ または CO を介して結合しているフェニル環と 5 員または 6 員環を形成するフェニルまたはナフチルであり、ここで前記フェニルまたはナフチルは、非置換または 1 つ以上の $C_1 \sim C_{20}$

50

アルキル、O、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~C₂₀}アルキルで置換されているか、または場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~C₁₀}シクロアルキルで置換されているか、またはハロゲン、下記：

【0023】

【化48】



【0024】

、C_{1~C₂₀}アルコキシ、C_{1~C₂₀}アルキルカルボニルもしくはフェニルカルボニルで置換されており；

nは、1~12の整数であり；

R''₁は、R₁およびR'₁に与えられた意味のうちの1つを有し；

R''₂は、R₂およびR'₂に与えられた意味のうちの1つを有し；

R_{1~1}は、水素、場合により1つ以上のハロゲンで置換されているC_{1~C₂₀}アルキルであるか；または-(CH₂CH₂O)_nH、-(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C_{1~C₈}アルキル)、C_{1~C₈}アルカノイル、C_{2~C₁₂}アルケニル、C_{3~C₆}アルケノイル、フェニル-C_{1~C₄}アルキルか；1つ以上のOで中断されているC_{2~C₂₀}アルキルか；場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~C₁₀}シクロアルキルであるか；あるいは

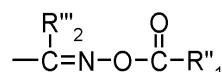
R_{1~1}は、OH、SH、CN、C_{3~C₆}アルケノキシ、-OCH₂CH₂CN、-OCH₂CH₂(CO)O(C_{1~C₄}アルキル)、-O(CO)-(C_{1~C₄}アルキル)、-O(CO)-フェニル、-(CO)OHまたは-(CO)O(C_{1~C₄}アルキル)で置換されているC_{1~C₈}アルキルであるか；あるいは

R_{1~1}は、非置換または1つ以上のC_{1~C₆}アルキル、ハロゲン、C_{1~C₄}ハロアルキル、OHもしくはC_{1~C₄}アルコキシで置換されているベンゾイルであるか；あるいは

R_{1~1}は、それぞれ非置換または1つ以上のハロゲン、OH、下記：

【0025】

【化49】



【0026】

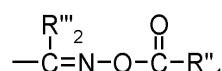
、C_{1~C₁₂}アルキル、C_{3~C₁₀}シクロアルキルもしくはC_{1~C₁₂}アルコキシで置換されている、フェニルまたはナフチルであり；

R_{1~2}およびR_{1~3}は、互いに独立して、水素、C_{1~C₂₀}アルキル、O、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~C₂₀}アルキル、C_{2~C₄}ヒドロキシアルキル、C_{1~C₁₂}アルコキシ、フェニル-C_{1~C₄}アルキル、(CO)R_{1~5}、C_{2~C₁₀}アルコキシアルキル、C_{3~C₅}アルケニル、または場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~C₁₀}シクロアルキルであるか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、それぞれ非置換または1つ以上のハロゲン、C_{1~C₄}ハロアルキル、C_{1~C₂₀}アルコキシ、(CO)R_{1~5}、フェニル、NR_{1~6}R_{1~7}、SR_{1~0}、OR_{1~1}、下記：

【0027】

【化50】



【0028】

10

20

30

40

50

、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、O、COもしくはNR_{1~4}で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルで置換されているか、もしくは場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルで置換されている、フェニルまたはナフチルであるか；あるいは

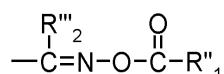
R_{1~2}およびR_{1~3}は、互いに独立して、NR_{1~2}R_{1~3}が結合しているフェニルまたはナフチル環のC原子のうちの1個に結合している $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルケニレンであり、ここで前記 $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルケニレンは、場合によりO、COまたはNR_{1~4}で中断されているか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、互いに独立して、NR_{1~2}R_{1~3}が位置しているフェニル環に直接結合を介して結合しているフェニルであるか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって、場合によりO、NまたはNR_{1~4}で中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、この環は、非置換または1つ以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、=O、SR_{1~0}、OR_{1~1}、もしくはNR_{1~6}R_{1~7}、(CO)R_{1~5}、NO₂、ハロゲン、C_{1~4}ハロアルキル、CN、フェニル、下記：

【0029】

【化51】



10

20

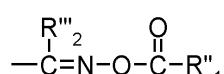
【0030】

で置換されているか、または場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルで置換されているか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって芳香族複素環系を形成し、この芳香族複素環系は、非置換または1つ以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、=O、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~6}R_{1~7}、(CO)R_{1~5}、下記：

【0031】

【化52】



30

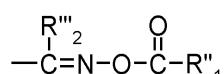
【0032】

、ハロゲン、NO₂、CN、フェニルで置換されているか、もしくは場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルで置換されており；

R_{1~4}は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、OもしくはCOで中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、またはフェニル-C_{1~4}アルキル、場合によりOもしくはCOで中断されている $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであるか、または(CO)R_{1~5}であるか、または非置換もしくは1つ以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~2}R_{1~3}もしくは下記：

【0033】

【化53】



40

【0034】

で置換されているフェニルであり；

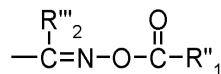
R_{1~5}は、水素、OH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、O、COもしくはNR_{1~4}で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル、場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであるか、またはフェニル-C_{1~4}

50

C_4 アルキル、 SR_{10} 、 OR_{11} もしくは $NR_{12}R_{13}$ であるか；あるいは
 R_{15} は、それぞれ非置換または 1 つ以上の SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、下記：

【0035】

【化54】



【0036】

、 CN 、 NO_2 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 O 、 CO 10
 もしくは NR_{14} で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル、もしくは場合により O 、 CO
 もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルで置換されている、フェニル、ナフチル、クマリニルまたはヘテロアリールであり；

R_{16} および R_{17} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルまたはフェニルであるか；あるいは

R_{16} および R_{17} は、それらが結合している N 原子と一緒にになって、場合により O 、 S または NR_{14} で中断されている 5 員または 6 員の飽和または不飽和環を形成するか；あるいは

R_{16} および R_{17} は、互いに独立して、 $NR_{16}R_{17}$ が結合しているフェニルまたはナフチル環の C 原子のうちの 1 個に結合している $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルケニレンであり、ここで前記 $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルケニレンは、場合により O 、 CO または NR_{15} で中断されており、 $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルケニレンには、場合によりベンゼン環が縮合しており；

R_{18} は、水素、 $(CO)R''_2$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキカルボニル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、場合により 1 つ以上のハロゲン、 $COOR_{11}$ もしくは $CONR_{12}R_{13}$ で置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか；あるいは

R_{18} は、 O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル；場合により O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_2 \sim C_{12}$ アルケニルであるか、または $C_4 \sim C_8$ シクロアルケニルもしくは $C_2 \sim C_{12}$ アルキニルであるか；あるいは

R_{18} は、それぞれ場合により 1 つ以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、ハロゲン、フェニル、 $COOR_{11}$ 、 $CO NR_{12}R_{13}$ 、 CN 、 NO_2 、もしくは場合により O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルで置換されている、ベンゾイル、ナフトイル、フェニルオキカルボニルまたはナフチルオキカルボニルであるか；あるいは

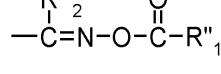
R_{18} は、場合により O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルであるか、または場合により O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルカルボニルであるか、または場合により O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルオキカルボニルであるか；あるいは

R_{18} は、両方とも場合により 1 つ以上の SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、下記：

：

【0037】

【化55】



【0038】

、 CN 、 NO_2 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル、 O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキル、または場合により O 、 CO もしくは NR_{14} で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルで置換されている、フェニルまたはナフチルであるが；但し、

少なくとも 2 つのオキシムエステル基が分子中に存在する] で示される化合物が、上記に記述された必要性を特に満たすことが見出された。

【0039】

本発明によると、式 I および II の化合物は、エチレン性不飽和化合物またはそのような化合物を含む混合物の光重合における光開始剤として、使用することができる。

【0040】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキルは、直鎖または分岐鎖であり、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ - 、 $C_1 \sim C_{14}$ - 、 $C_1 \sim C_{12}$ - 、 $C_1 \sim C_8$ - 、 $C_1 \sim C_6$ - または $C_1 \sim C_4$ アルキルである。例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、 $2,4,4$ -トリメチルペンチル、 2 -エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、オクタデシルおよびイコシルである。 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{14}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルは、対応する数の C 原子まで $C_1 \sim C_{20}$ アルキルについて上記で与えられた意味と同じ意味を有する。

O、CO または NR_{1-4} で中断されている $C_2 \sim C_{20}$ アルキルは、例えば、O、CO または NR_{1-4} でそれぞれ 1 回またはそれ以上の回数、例えば 1 ~ 9 回、1 ~ 7 回、または 1 回もしくは 2 回中断されている。基が 1 個を超える O で中断されている場合、前記 O 原子は、少なくとも 1 つのメチレン基により互いに離れており、すなわち O 原子は非連続性である。例は、次の構造単位 - $CH_2 - O - CH_3$ 、 - $CH_2 CH_2 - O - CH_2 CH_3$ 、 - $[CH_2 CH_2 O]_y - CH_3$ (ここで、 $y = 1 \sim 9$) 、 - $(CH_2 CH_2 O)_7 CH_2 CH_3$ 、 - $CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 - CH_2 CH_3$ または - $CH_2 - CH(CH_3) - O - CH_2 CH_3$ である。

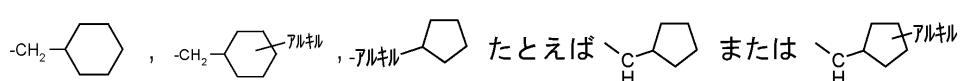
$C_1 \sim C_4$ ハロアルキルは、ハロゲンで一置換または多置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 $C_1 \sim C_4$ アルキルは、例えば、上記で定義されたものである。アルキル基は、例えば、ハロゲンにより全ての H 原子が交換されるまでに、モノ - またはポリ - ハロゲン化されている。例は、クロロメチル、トリクロロメチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチルまたは 2 - ブロモプロピル、特にトリフルオロメチルまたはトリクロロメチルである。

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルは、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、特にシクロペンチルおよびシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルである。

本出願の文脈において、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルは、少なくとも 1 つの環を含むアルキルとして理解されるべきである。例えば、シクロプロピル、メチル - シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチル - またはジメチルシクロヘキシル、シクロオクチル、特にシクロペンチルおよびシクロヘキシル、好ましくはシクロヘキシルも意図される。更なる例は、下記：

【0041】

【化 56】

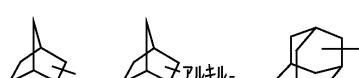


【0042】

のような構造であり、同様に架橋または縮合環系、例えば下記：

【0043】

【化 57】



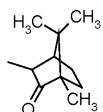
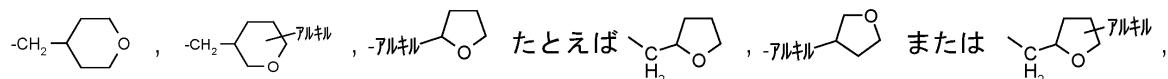
【0044】

なども、これらに網羅されることが意図される。

O、COまたはNR_{1~4}で中断されているC₃~C_{1~2}シクロアルキルは、上記で与えられた意味を有し、ここでアルキルの少なくとも1つのCH₂基がO、COまたはNR_{1~4}と交換されている。例は、下記：

【0045】

【化58】



10

【0046】

のような構造である。

フェニル-C_{1~4}アルキルは、例えば、ベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジル、フェニルブチル、フェニルプロピルまたは、-ジメチルベンジル、特にベンジルである。置換フェニル-C_{1~4}アルキルは、好ましくはフェニル環において、1~4回、例えば、1回、2回または3回、特に2回または3回置換されている。

C_{2~C1~2}アルケニル基は、单または多不飽和、直鎖または分岐鎖であり、例えば、C_{2~C8}-、C_{2~C6}-、C_{2~C5}-またはC_{2~C4}アルケニルである。例は、アリル、メタリル、ビニル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、3-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、5-ヘキセニルまたは7-オクテニル、特にアリルまたはビニルである。

C_{4~C8}シクロアルケニルは、1つ以上の二重結合を有し、例えば、C_{4~C6}シクロアルケニルまたはC_{6~C8}シクロアルケニルである。例は、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニルまたはシクロオクテニル、特にシクロペンテニルおよびシクロヘキセニル、好ましくはシクロヘキセニルである。

C_{2~C1~2}アルキニル基は、单または多不飽和、直鎖または分岐鎖であり、例えば、C_{2~C8}-、C_{2~C6}-またはC_{2~C4}アルキニルである。例は、エチニル、プロパルギル(=プロピニル)、ブチニル、1-ブチニル、3-ブチニル、2-ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、2-ヘキシニル、5-ヘキシニル、オクチニルなどである。

C_{1~C2~0}アルキルフェニルは、フェニル環においてアルキルにより1回以上置換されているフェニルに対応し、例えばC_{1~C1~2}アルキル-、C_{1~C8}アルキル-またはC_{1~C4}アルキルフェニルであり、ここでアルキルの数は、フェニル環における全てのアルキル置換基の全てのC原子の総数に対応する。例は、トリル、キシリル、メシチル、エチルフェニル、ジエチルフェニル、特にトリルおよびメシチルである。

C_{1~C2~0}アルコキシは、直鎖または分岐鎖であり、例えば、C_{1~C1~8}-、C_{1~C1~6}-、C_{1~C1~2}-、C_{1~C8}-、C_{1~C6}-またはC_{1~C4}アルコキシである。例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシリオキシ、ヘブチルオキシ、2,4,4-トリメチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシリオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシまたはイコシルオキシ、特にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、tert-ブチルオキシ、とりわけメトキシである。

C_{1~C1~2}アルキルスルファニルは、C_{1~C1~2}アルキルであり、「イル」部分で1個のS原子を担持する。C_{1~C1~2}アルキルは、対応するC原子の数まで、C_{1~C2~0}アルキルについて上記で与えられた意味と同じ意味を有する。C_{1~C1~2}アルキルスルファニルは、直鎖または分岐鎖であり、例えは、メチルスルファニル、エチルスルフ

20

30

40

50

アニル、プロピルスルファニル、イソプロピルスルファニル、*n*-ブチルスルファニル、*sec*-ブチルスルファニル、イソブチルスルファニル、*tert*-ブチルスルファニルである。

$C_3 \sim C_6$ アルケノキシ基は、単または多不飽和であり、例えば、アリルオキシ、メタリルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテノキシ、1,3-ペントジエニルオキシ、5-ヘキセニルオキシである。

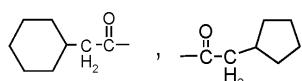
$C_1 \sim C_{20}$ アルキルカルボニルは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルカノイルに対応し、直鎖または分岐鎖であり、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ -、 $C_1 \sim C_{14}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ - もしくは $C_1 \sim C_4$ アルカノイルまたは $C_4 \sim C_{12}$ - もしくは $C_4 \sim C_8$ アルカノイルである。例は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、イソブタノイル、ペントノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ドデカノイル、テトラデカノイル、ペントデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、イコサノイル、好ましくはアセチルである。 $C_2 \sim C_8$ アルカノイル、 $C_2 \sim C_6$ アルカノイルおよび $C_2 \sim C_4$ アルカノイルは、対応するC原子の数まで、 $C_2 \sim C_{20}$ アルカノイルについて上記で与えられた意味と同じ意味を有する。

$C_3 \sim C_6$ アルケノイル基は、単または多不飽和であり、例えば、プロペノイル、2-メチル-プロペノイル、ブテノイル、ペンテノイル、1,3-ペントジエノイル、5-ヘキセノイルである。

$C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルカルボニルは、上記で定義されたシクロアルキルに対応し、「イル」がCO部分に結合している。例は、シクロヘキシリカルボニル、シクロペンチルカルボニル、下記：

【0047】

【化59】

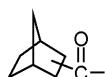


【0048】

であり、同様に架橋または縮合環系、例えば下記：

【0049】

【化60】



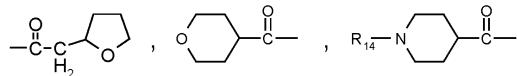
【0050】

なども、網羅されることが意図される。

OまたはNR_{1~4}で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルカルボニルは、上記で定義された $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルカルボニルに対応し、ここでアルキルの少なくとも1つのCH₂基がOまたはNR_{1~4}に置き換えられている。例は、下記：

【0051】

【化61】



【0052】

などである。

$C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニルは、直鎖または分岐鎖であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、*n*-ブチルオキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、1,1-ジメチルプロポキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシリオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカ

10

20

30

40

50

ルボニル、ノニルオキシカルボニル、デシリオキシカルボニルまたはドデシリオキシカルボニル、特にメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、 n -ブチルオキシカルボニルまたはイソブチルオキシカルボニル、好ましくはメトキシカルボニルである。 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニルおよび $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニルは、対応するC原子の数まで、 $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニルについて上記で与えられた意味と同じ意味を有する。

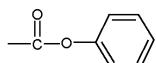
1つ以上の-O-で中断されている $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニルは、直鎖または分岐鎖である。原子の数は、1～5個、例えば、1～4個、1～3個、1または2個である。2個のO原子は、少なくとも2つのメチレン基、すなわちエチレンにより離されている。

10

フェニルオキシカルボニルは、下記：

【0053】

【化62】



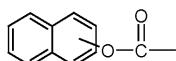
【0054】

であり、ナフチルオキシカルボニルは、下記：

【0055】

【化63】

20



【0056】

に対応する。

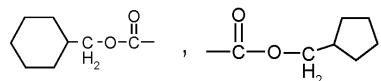
置換フェノキシカルボニルおよびナフチルオキシカルボニル基は、1～4回、例えば1、2または3回、特に2または3回置換されている。フェニル環における置換基は、好ましくは4位、またはフェニル環において3,4-、3,4,5-、2,6-、2,4-もしくは2,4,6-配置、特に4-もしくは3,4-配置にある。

$C_3 \sim C_{10}$ シクロアルコキシカルボニルは、上記で定義されたシクロアルキルに対応し、「イル」が-O(CO)-部分に結合している。例は、シクロヘキシリオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、下記：

30

【0057】

【化64】



【0058】

であり、同様に架橋または縮合環系、例えば下記：

40

【0059】

【化65】



【0060】

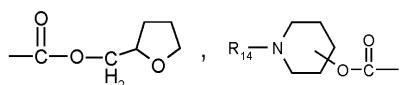
なども、網羅されることが意図される。

OまたはNR₁₋₄で中断されている $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルオキシカルボニルは、上記で定義された基に対応し、ここでアルキルの少なくとも1つのCH₂基がOまたはNR₁₋₄に置き換えられている。例は、下記：

50

【0061】

【化66】



【0062】

などである。

$C_1 \sim C_6$ アルキレンは、直鎖または分岐鎖アルキレンであり、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、1-メチルエチレン、1,1-ジメチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチル-プロピレン、ペンチレンまたはヘキシレンである。 10

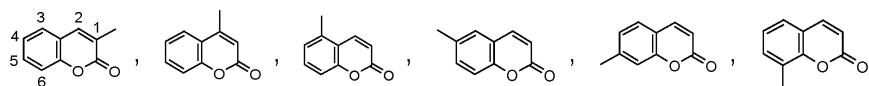
$C_2 \sim C_6$ アルケニレンは、単または多不飽和であり、例えば、エチニレン、1-プロペニレン、1-ブテニレン、3-ブテニレン、2-ブテニレン、1,3-ペンタジエニレンまたは5-ヘキサニレンである。

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素、特にフッ素、塩素および臭素、好ましくはフッ素および塩素である。

クマリニルは、下記：

【0063】

【化67】



20

【0064】

であり、好ましくは1-クマリニル、4-クマリニルまたは5-クマリニルである。

【0065】

本発明の文脈における用語「および／または」あるいは「または／および」は、定義された選択肢（置換基）のうちの1つだけでなく、定義された選択肢（置換基）の幾つかが一緒に、すなわち異なる選択肢（置換基）の混合物も存在することができることを表すことが意図される。

用語「少なくとも」は、1つまたは1つより多い、例えば、1または2または3つ、好ましくは1または2つを定義することが意図される。 30

用語「場合により置換されている」は、参照される基が非置換であるか、または置換されているかのいずれかであることを意味する。

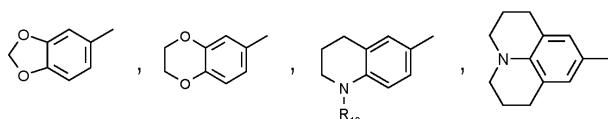
本明細書及特許請求の範囲の全体を通して、文脈から必要とされない限り、語「含む」または「含み」もしくは「含んでいる」のようなその変形は、記述される整数もしくは工程、または整数もしくは工程の群を含めることを意味するが、他のあらゆる整数もしくは工程、または整数もしくは工程の群を除外することを意味しないことが理解される。

【0066】

$(CO)R_{1\sim 5}$ 、 $SR_{1\sim 0}$ 、 $OR_{1\sim 1}$ 、 $SOR_{1\sim 0}$ 、 $SO_2R_{1\sim 0}$ または $NR_{1\sim 2}R_1$ としての R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R'_6 、 R_9 または R'_9 が、フェニル環の更なる置換基とまたはフェニル環のC原子と、基 $R_{1\sim 0}$ 、 $R_{1\sim 1}$ 、 $R_{1\sim 2}$ 、 $R_{1\sim 3}$ または $R_{1\sim 5}$ を介して5員または6員環を形成する場合、例えば、以下の種類の以下の構造： 40

【0067】

【化68】



【0068】

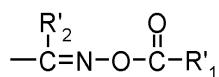
などが網羅される。

M₁ が結合ではない場合、置換基 R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R_5 または下記：

50

【0069】

【化69】



【0070】

のうちの1または2つは、対応するフェニル環でN原子に対してオルトの位置、すなわち式IにおいてM₁が配置される位置を占めることができる。

M₂および/またはM₃が結合ではない場合、同じことが対応する置換基に当てはまる。これは、M₂が結合ではない場合、置換基R₃、R₄、R₅、R''₃、R''₄または下記：

【0071】

【化70】

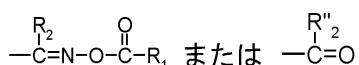


【0072】

のうちの1または2つは、対応するフェニル環でN原子に対してオルトの位置、すなわち式IにおいてM₂が配置される位置を占めることができ、M₃が結合ではない場合、置換基R'₃、R'₄、R''₃、R''₄、下記：

【0073】

【化71】



【0074】

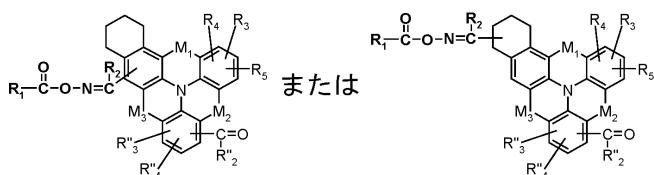
のうちの1または2つは、対応するフェニル環でN原子に対してオルトの位置、すなわち式IにおいてM₃が配置される位置を占めることができる。

【0075】

R₃およびR₄、R'₃およびR'₄、R''₃およびR''₄、またはR₆およびR'₆が、共に、それらが結合しているフェニルと一緒にになって二環式環を形成するC₁～C₆アルキレンまたはC₂～C₆アルケニレンであり、前記二環式環が場合により置換されている場合、オキシム基は、例えばいずれかの環に結合しており、例えば下記：

【0076】

【化72】



【0077】

などであり、ここで二環式環系は、場合により、上記で定義されている更なる置換基を有するか、または前記二環式環系は、例えば、更なる芳香族もしくは芳香族複素環と縮合しており、例えば下記：

【0078】

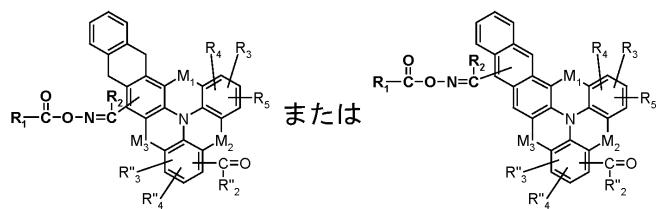
10

20

30

40

【化73】



【0079】

である。

10

【0080】

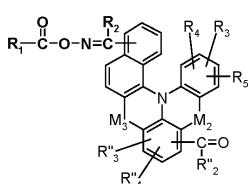
R''_3 および R''_4 が、共に、フェニルと一緒に二環式環を形成する $C_1 \sim C_6$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_6$ アルケニレンである場合、同じことが基-(CO)R''₂ にも当てはまる。

【0081】

M_1 が結合ではない場合、 R'_3 および R'_4 は、例えば（上記で記載されているように）フェニル環の M_1 の位置を使用して二環式環を形成することができ、例えば下記：

【0082】

【化74】



20

【0083】

のような構造をもたらす。 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 および / または M_5 が「結合ではない」と定義されたときに、同じことが、 R_3 および R_4 、 R'_3 および R'_4 、 R''_3 および R''_4 、 R_6 および R'_6 に当てはまる。

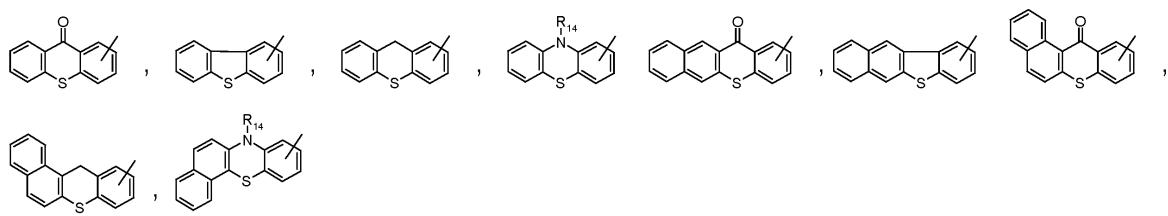
【0084】

30

R_{10} が、 SR_{10} が直接結合、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、O、S、NR₁₄ または CO を介して結合しているフェニル環と 5 員または 6 員環を形成するフェニルまたはナフチルであり、前記フェニルまたはナフチルが非置換であるかまたは置換されている場合、例えば以下の種類の構造：

【0085】

【化75】



40

【0086】

などを有する化合物が定義され、ここでフェニルまたはナフチルは、場合により更に置換されている。

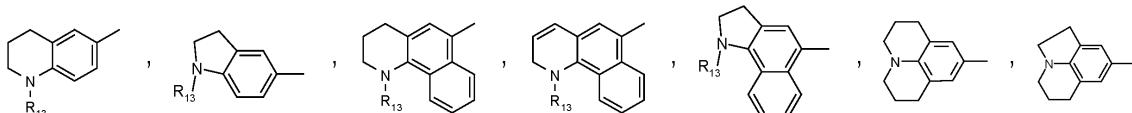
【0087】

R_{12} および R_{13} が、互いに独立して、NR₁₂R₁₃ が結合しているフェニルまたはナフチル環の C 原子のうちの 1 個に結合している $C_2 \sim C_5$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルケニレンである場合、例えば以下の種類の構造：

【0088】

50

【化76】



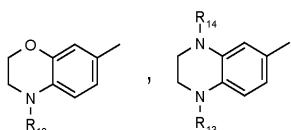
【0089】

などが定義され、ここで前記C₂～C₅アルキレンまたはC₂～C₅アルケニレンは、場合によりOまたはNR_{1～4}で置換されており；下記：

【0090】

【化77】

10



【0091】

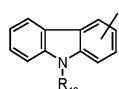
などである。

R_{1～2}およびR_{1～3}が、互いに独立して、NR_{1～2}R_{1～3}があるフェニル環に直接結合を介して結合しているフェニルである場合、例えば以下の構造：

【0092】

【化78】

20



【0093】

を含む化合物が定義される。

R_{1～2}およびR_{1～3}が、それらが結合しているN原子と一緒にになって、場合によりO、NまたはNR_{1～4}で中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成する場合、飽和または不飽和環が形成され、例えば、アジリジン、ピロール、ピロリジン、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ピリジン、1，3-ジアジン、1，2-ジアジン、ピペリジンまたはモルホリンである。

30

R_{1～2}およびR_{1～3}が、それらが結合しているN原子と一緒にになって芳香族複素環系を形成する場合、前記環系は、1つ以上の環、例えば2または3つの環、並びに同じ種類または異なる種類の1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことが意図される。適切なヘテロ原子は、例えば、N、S、OまたはP、特にN、SまたはOである。例は、カルバゾール、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、キノリン、カルボリン、フェノチアジンなどである。

【0094】

R_{1～6}およびR_{1～7}が、それらが結合しているN原子と一緒にになって、場合によりO、SまたはNR_{1～4}で中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成する場合、飽和または不飽和環が形成され、例えば、アジリジン、ピロール、チアゾール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、1，3-ジアジン、1，2-ジアジン、ピペリジンまたはモルホリンである。

40

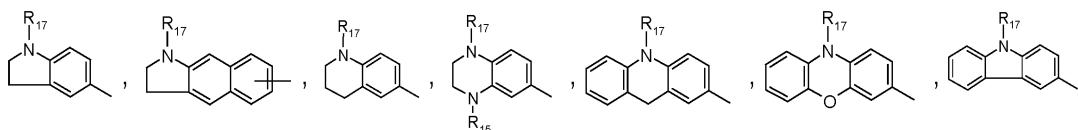
【0095】

R_{1～6}およびR_{1～7}が、互いに独立して、NR_{1～6}R_{1～7}が結合しているフェニルまたはナフチル環のC原子のうちの1個に結合しているC₂～C₅アルキレンまたはC₂～C₅アルケニレンであり、ここで前記C₂～C₅アルキレンまたはC₂～C₅アルケニレンが、場合によりOまたはNR_{1～5}で中断されており、C₂～C₅アルキレンまたはC₂～C₅アルケニレンには、場合によりベンゼン環が縮合している場合、以下の種類の構造：

【0096】

50

【化79】



【0097】

などが意図される。

【0098】

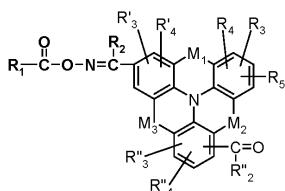
$R_{1\sim 2}$ および $R_{1\sim 3}$ 、または R_2 、 $R'_{\sim 2}$ 、 $R''_{\sim 2}$ 、 $R'''_{\sim 2}$ 、または他の「 R 」置換基が、式IまたはIIの同じ分子における2つ以上の基の対象である場合、これらの意味は、前記基それぞれによって異なることができるが、与えられた定義の範囲においてのみであることは明白である。 10

【0099】

式Iの化合物において、オキシム基は、好ましくはN原子に対してパラに位置し、下記：

【0100】

【化80】



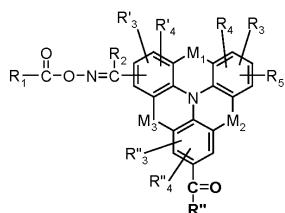
20

【0101】

であり、同じことが基-(CO)R''₂にも当てはまり、下記：

【0102】

【化81】



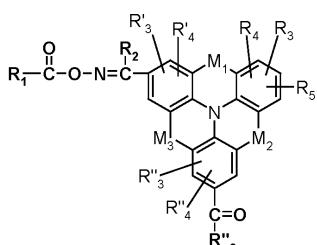
30

【0103】

である。したがって、特に興味深いものは、オキシム基と基-(CO)R''₂が両方とも、それぞれのフェニル環でN原子に対してp位置にある化合物であり、下記：

【0104】

【化82】



40

【0105】

である。

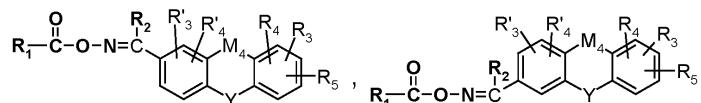
式IIの化合物において、オキシム基は、好ましくはM₄またはYのいずれかに対して

50

パラに位置し、下記：

【0106】

【化83】



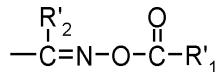
【0107】

であり、特にYに対してパラである。

興味深いものは、R₅が、下記：

【0108】

【化84】



【0109】

である場合、両方のオキシム基がM₄またはYのいずれかに対してパラに位置する式IIの化合物、特に両方のオキシム基がYに対してパラに位置する化合物である。

【0110】

興味深いものは、YがSである式IIの化合物である。

M₄は、例えば、直接結合、CR"3R"4、CS、O、S、SOまたはSO₂である。

あるいは、M₄は、直接結合、CR"3R"4、O、S、SOもしくはSO₂であるか、または直接結合、CR"3R"4、OもしくはSであるか、またはCO、Oもしくは直接結合であり、特にCOまたは直接結合である。

【0111】

好みいものは、式Iの化合物である。

【0112】

式Iの化合物において、M₂は、例えば、直接結合、CO、O、S、SO、SO₂またはNR_{1~4}、特に直接結合であり、M₁およびM₃は結合ではない。

他の興味深い化合物において、M₁は、例えば、直接結合、CO、O、S、SO、SO₂またはNR_{1~4}、特に直接結合であり、M₂およびM₃は結合ではない。

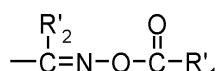
好みいものは、M₁、M₂またはM₃のうちの1つだけが「結合ではない」以外のものである式Iの化合物である。

【0113】

とりわけ好みいものは、R₅が、下記：

【0114】

【化85】



【0115】

であり、特にフェニル環でN原子に対してパラ位置にある、特に、追加的にR₃およびR₄が水素である式Iの化合物である。

【0116】

更に好みいものは、R"2が、フェニル、またはC₁~C₆アルキルおよび/もしくはNR_{1~2}R_{1~3}で置換されているフェニルである式Iの化合物である。前記の化合物において、R_{1~2}およびR_{1~3}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって、非置換または置換複素環系を形成する。特に、前記環系はカルバゾールである。

本発明の好みい実施態様において、式Iの化合物は、以下の構造(Ix)：

10

20

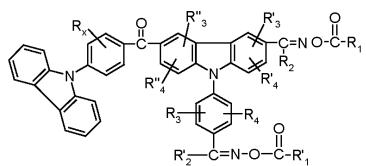
30

40

50

【0117】

【化86】



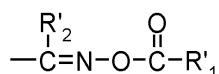
【0118】

のものであり、ここで、 R_1 、 R'_1 、 R_2 、 R'_2 、 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 は、上記で定義されたとおりであり、 R_x は、1つ以上の水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ハロゲン、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、または場合によりO、COもしくはNR₁₄で中断されているC₃～C₁₀シクロアルキルであり、そしてR₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、上記で定義されたとおりである。

本発明の別の実施態様において、 R_5 は、下記：

【0119】

【化87】



20

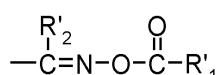
【0120】

であり、 R''_2 は、特にC₁～C₂₀アルキルまたはNR₁₂R₁₃で場合により置換されているフェニルである。

特に興味深いものは、M₃が例えば直接結合であり、M₁およびM₂が結合ではなく、R₅が下記：

【0121】

【化88】



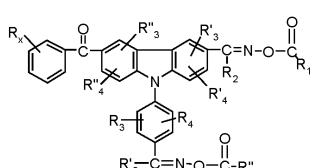
30

【0122】

であり、 R''_2 が、特にC₁～C₂₀アルキルまたはNR₁₂R₁₃で場合により置換されているフェニルである式Iの化合物であり、例えば構造(Iy)：

【0123】

【化89】



40

【0124】

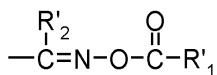
のものであり、ここで、 R_1 、 R'_1 、 R_2 、 R'_2 、 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 は、上記で定義されたとおりであり、 R_x は、1つ以上の水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ハロゲン、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、または場合によりO、COもしくはNR₁₄で中断されているC₃～C₁₀シクロアルキルであり、そしてR₁₀、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、上記で定義されたとおりである。

本発明の別の実施態様は、M₁が直接結合であり、M₂およびM₃が結合ではなく、R₅が下記：

50

【0125】

【化90】



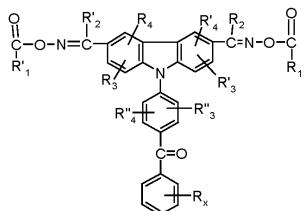
【0126】

であり、 R''_2 が、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたは $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ で場合により置換されているフェニルである式 I の化合物であり、例えば構造 (Iz) :

【0127】

【化91】

10



【0128】

のものであり、ここで、 R_1 、 R'_1 、 R_2 、 R'_2 、 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 は、上記で定義されたとおりであり、 R_x は、1つ以上の水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、フェニル、ハロゲン、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、または場合によりO、COもしくはNR₁₄で中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルであり、そして R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、上記で定義されたとおりである。

20

【0129】

また特に興味深いものは、 R''_2 が、非置換または置換ヘテロアリール、例えばチエニルまたはフリルであり、両方とも非置換であるか、または例えばメチルもしくはエチルのような、例えば $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルで置換されている。

【0130】

R_1 、 R'_1 および R''_1 は、互いに独立して、例えば、水素、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ アルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、フェニル、ナフチル、ベンゾイルまたはフェノキシ、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルである。

30

【0131】

R_2 、 R'_2 および R'''_2 は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、または場合によりO、COもしくはNR₁₄で中断されている $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルであるか、あるいは

R_2 および R'_2 は、ハロゲン、OR₁₁、COOR₁₁、CONR₁₂R₁₃ またはフェニルで置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルであるか；あるいは

R_2 および R'_2 は、非置換フェニルまたはナフチル、特にフェニルであるか、または1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、フェニル、ハロゲン、SR₁₀、OR₁₁ もしくはNR₁₂R₁₃ で置換されている、フェニルもしくはナフチル、特にフェニルであるか；あるいは

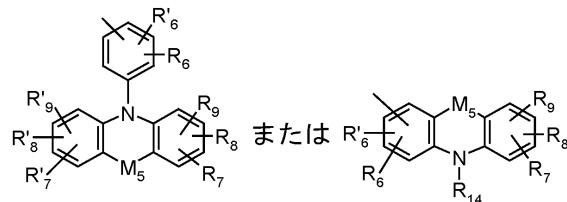
40

R_2 および R'_2 は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルカノイル、ベンゾイル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシカルボニルまたはフェノキシカルボニルである。

好ましくは、 R_2 、 R'_2 、 R''_2 および R'''_2 は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、非置換フェニルまたは1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、SR₁₀、OR₁₁ もしくはNR₁₂R₁₃ で置換されているフェニルである。全ての場合において、 R''_2 は、追加的に下記：

【0132】

【化92】



【0133】

である。

R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 および R''_4 は(したがって、 R_7 、 R'_7 、 R_8 および R'_8 も)、例えは、互いに独立して、水素、 C_1 ～ C_{20} アルキル、ハロゲン、 C_1 ～ C_{20} アルキル、O、COもしくはNR₁₋₄で中断されている C_2 ～ C_{20} アルキル、フェニル-C₁～C₄アルキル、または場合によりO、COもしくはNR₁₋₄で中断されているC₃～C₁₀シクロアルキルであるか；あるいは

R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 および R''_4 は(したがって、 R_7 、 R'_7 、 R_8 および R'_8 も)、非置換または1つ以上のSR₁₋₀、OR₁₋₁もしくはNR₁₋₂R₁₋₃で置換されているフェニルであるか；あるいは R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 および R''_4 は、(CO)R₁₋₅、SR₁₋₀、OR₁₋₁、SOR₁₋₀、SO₂R₁₋₀またはNR₁₋₂R₁₋₃である。

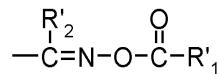
R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 および R''_4 は(したがって、 R_7 、 R'_7 、 R_8 および R'_8 も)、好ましくは、例えは、互いに独立して水素、 C_1 ～ C_{20} アルキル、(CO)R₁₋₅、SR₁₋₀、OR₁₋₁またはNR₁₋₂R₁₋₃である。

【0134】

R_5 は、例えは、水素、 C_1 ～ C_{20} アルキル、下記：

【0135】

【化93】



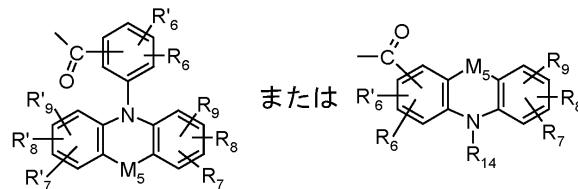
【0136】

30

非置換または1つ以上の C_1 ～ C_{20} アルキル、SR₁₋₀、OR₁₋₁、NR₁₋₂R₁₋₃で置換されているフェニルであるか；あるいは R_5 は、(CO)R₁₋₅、SR₁₋₀、OR₁₋₁、SOR₁₋₀、SO₂R₁₋₀またはNR₁₋₂R₁₋₃であり、ここで置換基(CO)R₁₋₅、OR₁₋₁、SR₁₋₀およびNR₁₋₂R₁₋₃は、場合により、フェニル環の更なる置換基とまたはフェニル環の炭素原子のうちの1個と、基R₁₋₀、R₁₋₁、R₁₋₂、R₁₋₃および/またはR₁₋₅を介して、5員または6員環を形成するか；あるいは R_5 は、下記：

【0137】

【化94】



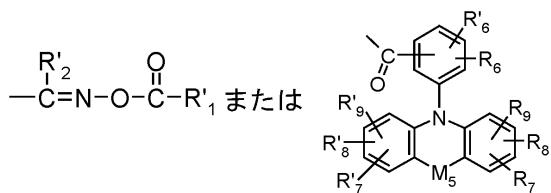
【0138】

であり、好ましくは水素、下記：

【0139】

40

【化95】



【0140】

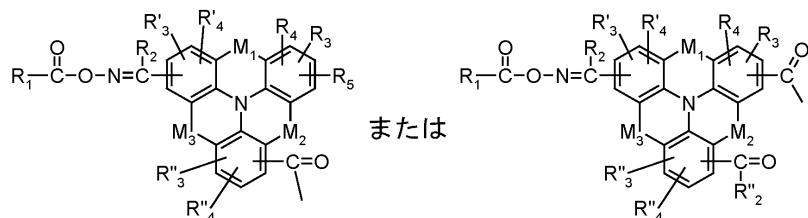
である。

R₆ および R'₆ は、例えば互いに独立して、水素または C₁ ~ C₂₀ アルキル、特に 10
水素であるか；あるいは

R₆ および R'₆ は、共に、それらが結合しているフェニルと一緒にになって二環式環を
形成する C₁ ~ C₆ アルキレンまたは C₂ ~ C₆ アルケニレンであるが；但し、下記：

【0141】

【化96】



20

【0142】

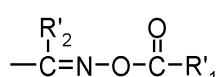
の基が、前記二環式環のいずれかの環に結合している。好ましくは、R₆ および R'₆ は
、例えば互いに独立して、水素または C₁ ~ C₂₀ アルキルである。

【0143】

R₉ および R'₉ は、例えば、水素、下記：

【0144】

【化97】



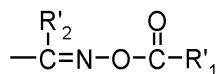
30

【0145】

C₁ ~ C₂₀ アルキルまたはフェニルであり、好ましくは、水素、下記：

【0146】

【化98】

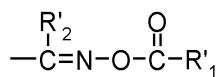


【0147】

または C₁ ~ C₂₀ アルキルであり、特に水素または下記：

【0148】

【化99】



40

【0149】

である。

【0150】

R₁₀ は、好ましくはフェニル、または SR₁₀ が直接結合、C₁ ~ C₄ アルキレン、

50

O、S、NR_{1~4}またはCOを介して、特にCOを介して結合しているフェニル環と5員または6員環を形成するフェニルであり、ここで前記フェニルは、非置換であるかまたは1つ以上のC_{1~20}アルキルで置換されている。

R_{1~0}が、SR_{1~0}がCOを介して結合しているフェニル環と5員または6員環を形成するフェニルである場合、チオキサンチル基が形成される。

【0151】

R_{1~1}は、例えば、C_{1~20}アルキル、フェニル-C_{1~4}アルキル；1つ以上のOで中断されているC_{2~20}アルキル；または場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~10}シクロアルキルであり；好ましくはC_{1~20}アルキル、または場合によりOで中断されているC_{3~10}シクロアルキルである。 10

【0152】

R_{1~2}およびR_{1~3}は、例えば、水素、C_{1~20}アルキル、OもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~20}アルキル、場合によりO、COもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{3~10}シクロアルキルであるか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、それぞれ非置換または1つ以上の(CO)R_{1~5}、NR_{1~6}R_{1~7}、SR_{1~0}、OR_{1~1}もしくはC_{1~20}アルキルで置換されている、フェニルまたはナフチル、特にフェニルであるか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、互いに独立して、NR_{1~2}R_{1~3}が結合しているフェニルまたはナフチル環のC原子のうちの1個に結合しているC_{2~5}アルキレンまたはC_{2~5}アルケニレンであり、ここで前記C_{2~5}アルキレンまたはC_{2~5}アルケニレンは、場合によりO、COまたはNR_{1~4}で中断されているか；あるいは 20

R_{1~2}およびR_{1~3}は、互いに独立して、NR_{1~2}R_{1~3}が位置しているフェニル環に直接結合を介して結合しているフェニルであるか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって、場合によりO、NまたはNR_{1~4}、特にOで中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成し、この環は、非置換または1つ以上のC_{1~20}アルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~6}R_{1~7}もしくは(CO)R_{1~5}で置換されているか；あるいは

R_{1~2}およびR_{1~3}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって芳香族複素環系を形成し、この芳香族複素環系は、非置換または1つ以上のC_{1~20}アルキル、SR_{1~0}、OR_{1~1}、NR_{1~6}R_{1~7}もしくは(CO)R_{1~5}で置換されている。 30

非置換または置換芳香族複素環系は、好ましくは、非置換もしくは置換カルバゾール、または非置換もしくは置換インドールである。

【0153】

R_{1~4}は、例えば水素またはC_{1~20}アルキルである。

【0154】

R_{1~5}は、例えば、C_{1~20}アルキル、OもしくはNR_{1~4}で中断されているC_{2~20}アルキルであるか、またはフェニル、もしくは場合によりOで中断されているC_{3~10}シクロアルキルであり；特にC_{1~20}アルキルである。

【0155】

R_{1~6}およびR_{1~7}は、互いに独立して、例えば、水素、C_{1~20}アルキル、C_{3~10}シクロアルキルまたはフェニルであるか；あるいは

R_{1~6}およびR_{1~7}は、それらが結合しているN原子と一緒にになって、場合によりO、SまたはNR_{1~4}で中断されている5員または6員の飽和または不飽和環を形成するか；あるいは

R_{1~6}およびR_{1~7}は、互いに独立して、NR_{1~6}R_{1~7}が結合しているフェニルまたはナフチル環のC原子のうちの1個に結合しているC_{2~5}アルキレンまたはC_{2~5}アルケニレンであり、ここで前記C_{2~5}アルキレンまたはC_{2~5}アルケニレンは、場合によりOまたはNR_{1~4}で中断されており、C_{2~5}アルキレンまたはC_{2~5}アルケニレンには、場合によりベンゼン環が縮合しており；好ましくはR_{1~6}およびR_{1~7}は、C_{1~20}アルキルであるか、またはNR_{1~6}R_{1~7}が結合しているフェニル 50

ルまたはナフチル環のC原子のうちの1個に結合しているC₂～C₅アルケニレンであり、C₂～C₅アルケニレンには、場合によりベンゼン環が縮合している。

【0156】

好みいものは、

M₁、M₂およびM₃が、互いに独立して、結合ではないかまたは直接結合であるが、但し、M₁、M₂またはM₃のうちの少なくとも1つが直接結合であり；

M₄が、直接結合、COまたはOであり；

Yが、SまたはNR₁～R₈であり；

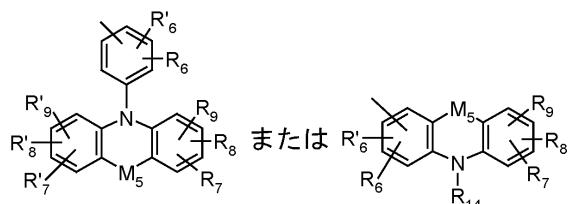
R₁およびR'₁が、C₁～C₂₀アルキルであり；

R₂およびR'₂が、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、または場合により1つ以上のC₁～C₂₀アルキル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキルもしくはNR₁～R₁₃で置換されているフェニルであり；

R''₂が、場合により1つ以上のC₁～C₂₀アルキル、ハロゲン、C₁～C₄ハロアルキルで置換されているフェニルであるか；または下記：

【0157】

【化100】



10

20

【0158】

であり；

M₅が、直接結合であり；

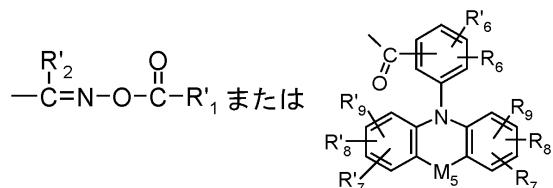
R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃、R''₄、R₆、R'₆、R₈、R'₈、R₉およびR'₉が、水素であり；

R₅が、水素、下記：

【0159】

【化101】

30



【0160】

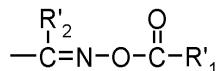
であり；

R₇およびR'₇が、水素または下記：

【0161】

【化102】

40



【0162】

であり；

R₁₂およびR₁₃が、それらが結合しているN原子と一緒にになって、芳香族複素環系を形成し；

R₁₄が、C₁～C₂₀アルキルであり；そして

R₁₈が、C₁～C₂₀アルキル、C₁～C₄ハロアルキル、または場合により1つ以

50

上のC₁～C₂アルキル、ハロゲンもしくはC₁～C₄ハロアルキルで置換されているフェニルであるが；但し

少なくとも2つのオキシムエステル基が分子中に存在する式IおよびIIの化合物である。

【0163】

興味深いものは、

M₁、M₂およびM₃が、互いに独立して、結合ではないかまたは直接結合であるが、但し、M₁、M₂またはM₃のうちの少なくとも1つが直接結合であり；

R₁およびR'₁が、C₁～C₂アルキルであり；

R₂およびR'₂が、C₁～C₂アルキルか、またはNR₁₂R₁₃で置換される10
るフェニルであり；

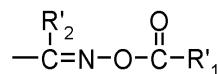
R''₂が、場合によりC₁～C₁アルキルで置換されているフェニルであり；

R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃、R''₄が、水素であり；

R₅が、水素または下記：

【0164】

【化103】



【0165】

20

であり；そして

R₁₂およびR₁₃が、それらが結合しているN原子と一緒にになって、芳香族複素環系、特にカルバゾール環系を形成するが；但し

少なくとも2つのオキシムエステル基が分子中に存在する式Iの更なる化合物である。

【0166】

更に興味深いものは、

M₁、M₂およびM₃が、互いに独立して、結合ではないかまたは直接結合であるが、但し、M₁、M₂またはM₃のうちの少なくとも1つが直接結合であり；

M₄が、直接結合またはCOであり；

30

Yが、SまたはNR₁₈であり；

R₁およびR'₁が、C₁～C₂アルキル、C₁～C₂アルコキシまたはフェニルであり；

R₂およびR'₂が、互いに独立して、非置換C₁～C₂アルキル、COOR₁₁もしくはCONR₁₂R₁₃で置換されているC₁～C₂アルキル、非置換もしくはOR₁₁で置換されているC₂～C₂アルカノイルであるか；または

NR₁₂R₁₃で置換されているフェニルであり；

R''₂が、フェニルか、1つ以上のNR₁₂R₁₃、ハロゲン、C₁～C₂アルキルで、または場合によりOで中断されているC₃～C₁シクロアルキルで置換されているフェニルであるか；あるいは

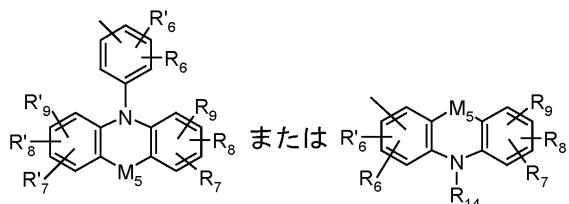
R''₂が、場合によりアルキルで置換されているヘテロアリール、特にチエニルおよびフリルであるか；または

下記：

【0167】

40

【化104】



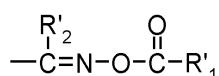
【0168】

であり；

M₅ が、直接結合であり；R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃ および R''₄ が、互いに独立して、水素、ハロゲン、下記：

【0169】

【化105】

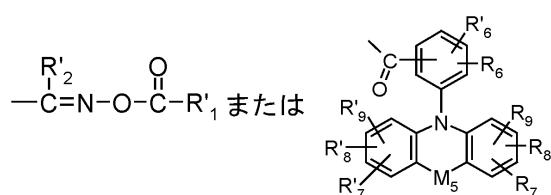


【0170】

、(CO)R_{1~5} であるか；あるいはR₃ および R₄ が、共に、それらが結合しているフェニルと一緒にになって二環式環を形成する C₂ ~ C₆ アルケニレンであり；R₅ が、水素、下記：

【0171】

【化106】



10

20

30

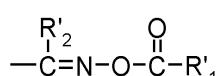
【0172】

であり；

R₆、R'₆、R₈ および R'₈ が、水素であり；R₇ および R'₇ が、互いに独立して、水素または下記：

【0173】

【化107】



【0174】

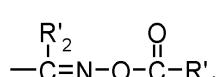
40

であり；

R₉ および R'₉ が、互いに独立して、水素、(CO)R_{1~5} または下記：

【0175】

【化108】



【0176】

であり；

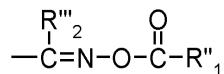
R_{1~1} が、C_{1~0} アルキルであり；

50

$R_{1\sim 2}$ および $R_{1\sim 3}$ が、互いに独立して、 $C_{1\sim 20}$ アルキルであるか：あるいは $R_{1\sim 2}$ および $R_{1\sim 3}$ が、それらが結合している N 原子と一緒にになって芳香族複素環系を形成し、この芳香族複素環系が、非置換または下記：

【0177】

【化109】



【0178】

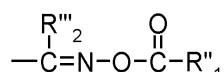
で置換されており；

10

 $R_{1\sim 4}$ が、 $C_{1\sim 20}$ アルキルであり； $R_{1\sim 5}$ が、それぞれ場合により $N R_{1\sim 2} R_{1\sim 3}$ または $C_{1\sim 20}$ アルキルで置換されている、フェニルまたはヘテロアリールであり； $R_{1\sim 8}$ が、 $C_{1\sim 20}$ アルキルか；場合により $C_{1\sim 20}$ アルキルもしくは $N R_{1\sim 2} R_{1\sim 3}$ で置換されているベンゾイルであるか；または両方とも場合により 1 つ以上のハロゲンもしくは下記：

【0179】

【化110】



20

【0180】

で置換されているフェニルもしくはナフチルであるが；但し

少なくとも 2 つのオキシムエステル基が分子中に存在する式 I および II の化合物である。

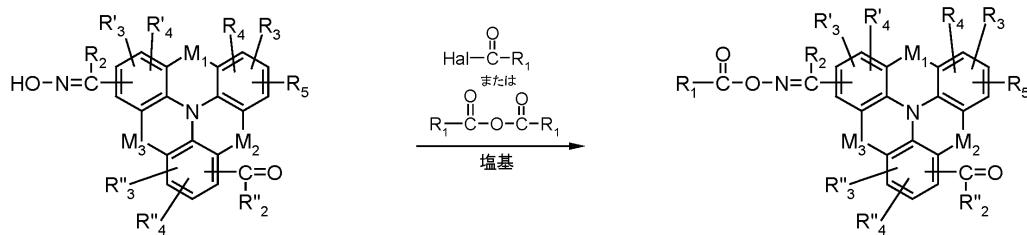
【0181】

式 I または II のオキシムエステルは、文献に記載されている方法によって、例えば、対応するオキシムを、ハロゲン化アシル、特に塩化物、または無水物と、例えば t -ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF) またはジメチルホルムアミドのような溶媒中、塩基、例えばトリエチルアミンまたはピリジンの存在下で、またはピリジンのような塩基性溶媒中で反応させることによって調製される。例えば下記：

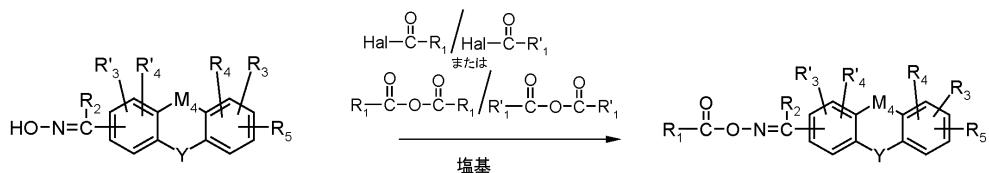
30

【0182】

【化111】



40



【0183】

であり、

 $R_{1\sim 5}$ 、 $R'_{1\sim 4}$ 、 $R''_{1\sim 2}$ 、 $R'''_{1\sim 2}$ 、 $M_{1\sim 4}$ および $M_{1\sim 3}$ および M_4 は、上記で定義されたとおりであり、 Hal は、ハロゲン

50

ン原子、特に C 1 を意味する。

R₁ は、好ましくはメチルである。

[0 1 8 4]

そのような反応は当業者にとって周知であり、一般に - 15 ~ +50 、好ましくは 0 ~ 25 の温度で実施される。

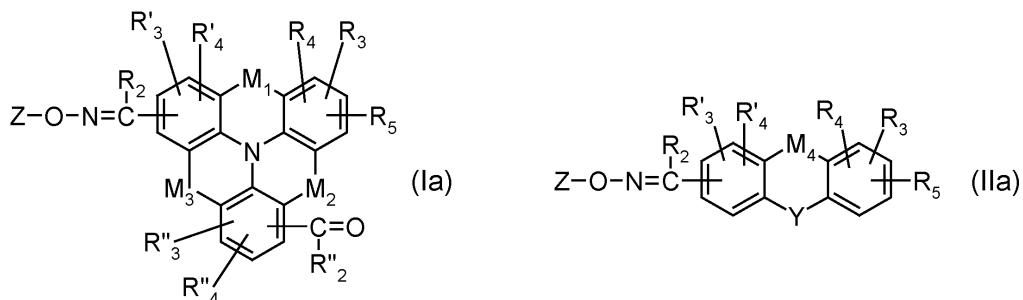
式 I または II の化合物の混合物が (R₁ および R'₁ の差別化を介して) 得られる場合、前記混合物を、そのまま光開始剤用途に使用することができるか、または例えば結晶化、クロマトグラフィーなどのような化学で既知の通常の方法により分離して純粋な化合物を得てもよい。

[0 1 8 5]

したがって本発明の主題は、式 Ia または IIa :

[0 1 8 6]

【化 1 1 2】



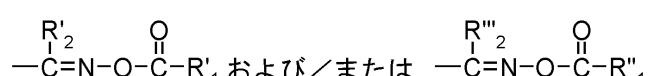
[0 1 8 7]

「武中」

R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 および M_4 は、上記で定義されたとおりであり；
 R_3 、 R'_3 、 R'''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 および R_5 は、上記で定義されたとおりであり、ここで、上記で定義された下記：

[0 1 8 8]

【化 1 1 3 】

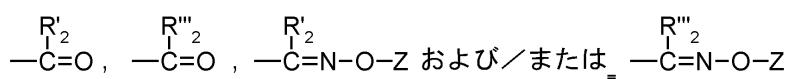


[0 1 8 9]

の基を、下記：

[0 1 9 0]

【化 1 1 4】



[0 1 9 1]

に置き換えることができ；

R' , R'' , および R''' は、上記で定義されたとおりであり；

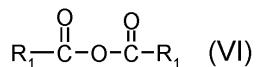
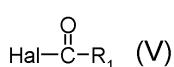
Zは、水素、COR₁、COR'₁またはCOR"₁であるが；但し

式 I a および II a の化合物における少なくとも 1 つの基 Z は、水素である] で示されるオキシム化合物を

式 V または V I ;

(0 1 9 2)

【化115】

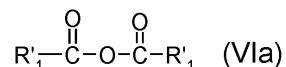
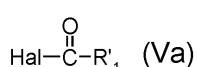


【0193】

で示されるハロゲン化アシルもしくはアシル無水物と、または式(V)および(Va)もしくは(VI)および(VIa)：

【0194】

【化116】



10

【0195】

で示されるハロゲン化アシルの混合物と(式中、Halは、ハロゲン原子を意味し、そしてR₁およびR'₁は、請求項1で定義されたとおりである)、塩基または塩基の混合物の存在下で反応させることによる、式IまたはIIの化合物の調製方法である。

【0196】

出発材料として必要なオキシムは、標準的な化学の教科書(例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992)または特別な研究論文、例えば、S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol. 3, Academic Pressに記載されている種々の方法により得ることができる。

20

最も都合の良い方法の一つは、例えば、アルデヒドまたはケトンと、ヒドロキシリアミンまたはその塩とを、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、酢酸エチル、tert-ブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのような溶媒中で反応させることである。これらの溶媒の混合物も反応には適している。酢酸ナトリウムまたはピリジンのような塩基を加えて、反応混合物のpHを制御する。反応速度がpH依存性であることは周知であり、塩基は、反応の始まりにまたは反応の間に連続して加えることができる。水を反応混合物に加えて、無機試薬を溶解することができる。ピリジンのような塩基性溶媒を、塩基および/または溶媒もしくは共溶媒として使用することもできる。反応温度は、一般に室温から混合物の還流温度であり、通常約20~120である。カルボニル基を、反応温度を制御することにより、そして溶媒の選択によりオキシムへ選択的に変換することができ、それは反応速度がこれらによって左右されるからである。通常、アルデヒドは、最も反応性が高く、続いてジアルキルケトン、アルキルアリールケトンであり、ジアリールケトンは、反応性が低い。

30

【0197】

オキシムの別の都合の良い合成は、亜硝酸または亜硝酸アルキルによる「活性」メチレン基のニトロソ化である。例えば、Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp 199 and 840に記載されているアルカリ条件と、例えば、Organic Synthesis coll. vol V, pp 32 and 373, coll. vol. III, pp 191 and 513, coll. vol. II, pp. 202, 204 and 363に記載されている酸性条件の両方が、本発明における出発材料として使用されるオキシムの調製に適している。亜硝酸は、通常、亜硝酸ナトリウムから生じる。亜硝酸アルキルは、例えば、亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、亜硝酸イソプロピル、亜硝酸ブチルまたは亜硝酸イソアミルであることができる。

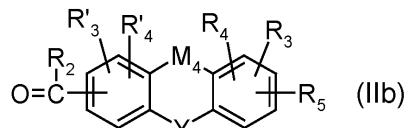
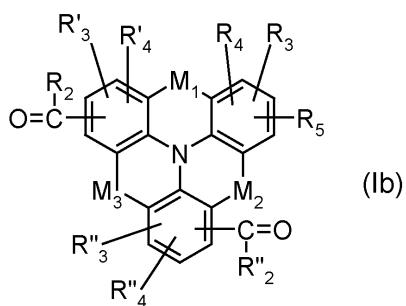
40

【0198】

興味深いものは、式IbまたはIIb：

【0199】

【化117】



10

【0200】

〔式中、

R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 および M_4 は、上記で定義されたとおりであり；
 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 および R_5 は、上記で定義されたとおり
 であり、ここで、上記で定義された下記：

【0201】

【化118】



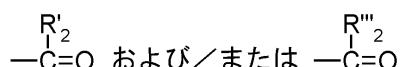
20

【0202】

の基を、下記：

【0203】

【化119】



【0204】

に置き換えることができ；

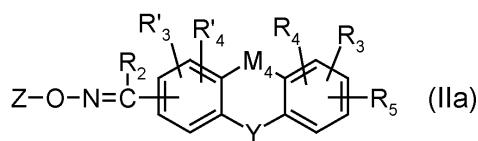
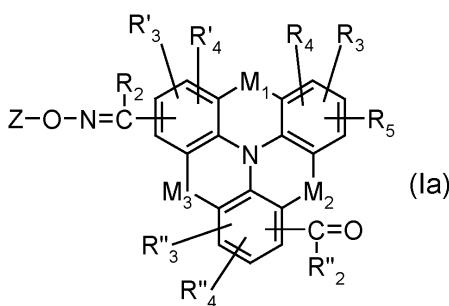
R'_2 および R'''_2 は、上記で定義されたとおりである]で示されるケトンまたはアルデヒド化合物の1つ以上のケト基またはアルデヒド基を、

30

式IaまたはIIa：

【0205】

【化120】



40

【0206】

〔式中、

R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 および M_4 は、上記で定義されたとおりであり；
 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 および R_5 は、上記で定義されたとおり
 であり、ここで、上記で定義された下記：

【0207】

【化121】



【0208】

の基を、下記：

【0209】

【化122】



10

【0210】

に置き換えることができ；

R'_2 および R'''_2 は、上記で定義されたとおりであり；

Z は、水素、COR₁、COR'₁ または COR''₁ であるが；但し

式Ia および IIa の化合物における少なくとも 1 つの基 Z は、水素である] で示される対応するオキシム化合物に、

従来の方法によって変換すること；

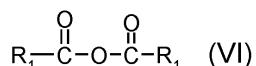
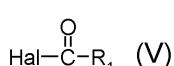
式Ia または IIa の前記オキシム化合物を

式V または VI：

20

【0211】

【化123】



【0212】

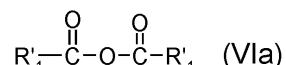
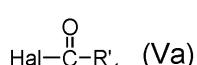
で示されるハロゲン化アシリルもしくはアシリル無水物と、または

式(V) および (Va) もしくは (VI) および (VIa) :

【0213】

【化124】

30



【0214】

で示されるハロゲン化アシリルの混合物と(式中、Hal は、ハロゲン原子を意味し、そして R₁ および R'₁ は、請求項 1 で定義されたとおりである)、塩基または塩基の混合物の存在下で反応させることによる、式I または II の化合物の調製方法である。

【0215】

全てのオキシムエステル基は、2 つの立体配置(Z) または(E) で存在することができる。従来の方法により異性体を分離することが可能であるが、異性体混合物をそのまま光開始剤種として使用することも可能である。したがって、本発明は、また、式I および II の化合物の立体配置異性体の混合物に関する。

40

【0216】

本発明は、多環芳香族系上に少なくとも 2 つのオキシムエステル基を有するオキシムエステル化合物に関する。前駆体は、多くの場合、対応する多環芳香族系を有するポリケトン化合物であることができる。ケトンからオキシムへの変換は、選択的な方法または緩和な選択性によって行うことができる。後者の場合、最終オキシムエステル生成物は、2 つ以上の化合物の混合物であることができる。したがって、本発明は、また、上記に記載されている立体配置異性体の他に少なくとも 1 つの化合物が式I または II に含まれるのであれば、そのような混合物に関する。

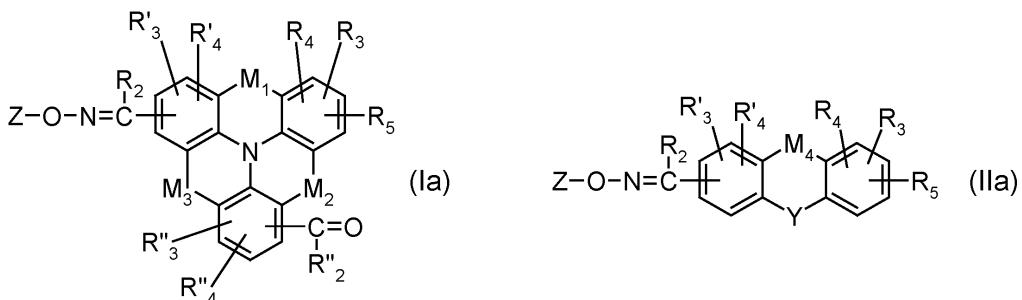
50

[0 2 1 7]

本発明の別の主題は、式 I a または II a :

[0 2 1 8]

【化 1 2 5 】



10

【 0 2 1 9 】

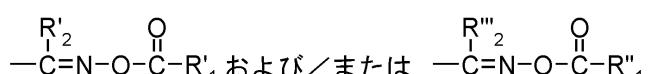
〔式中、

R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 および M_4 は、上記で定義されたとおりであり；
 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 および R_5 は、上記で定義されたとおりであり、ここで、上記で定義された下記：

(0 2 2 0)

【化 1 2 6 】

20

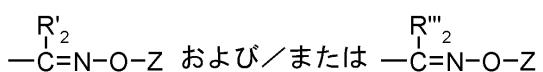


[0 2 2 1]

の墓を、下記・

[0 2 2 2]

【化 1 2 7】



30

[0 2 2 3]

に置き換えることができ：

R' , R'' , および R''' , は、上記で定義されたとおりであり；

Z は、水素、COR₁、COR'₁ または COR''₁ であるが；但し

式 I a および II a の化合物における少なくとも 1 つの基 Z は、水素であり、そして基 Z を含む少なくとも 2 つの基が分子中に存在する】

で示される化合物である。

[0 2 2 4]

本発明の別の目的は、

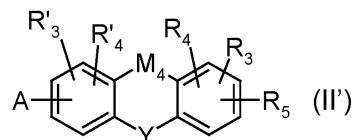
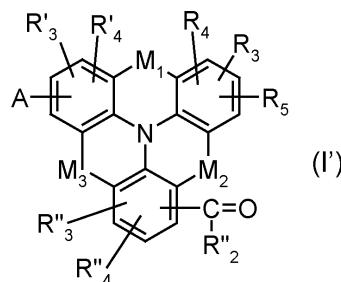
(A) 少なくとも 1 つの、上記で定義された式 I または II の化合物と、

(B) 少なくとも 1 つの、式 I' または II' :

【 0 2 2 5 】

40

【化128】



【0226】

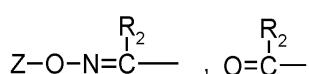
10

〔式中、

Aは、下記式：

【0227】

【化129】



【0228】

の基であり；

M₁、M₂、M₃、M₄、Y、R₁およびR₂は、上記で定義されたとおりであり；

20

R₃、R₄、R₅、R'₃、R'₄、R''₂、R''₃およびR''₄は、上記で定義されたとおりであり、ここで、上記で定義された下記：

【0229】

【化130】



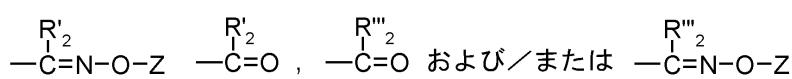
【0230】

の基を、下記：

【0231】

30

【化131】



【0232】

に置き換えることができ；

Zは、水素、COR₁、COR'₁またはCOR''₁であり；R'₁、R''₁、R'₂およびR'''₂は、上記で定義されたとおりであるが；但し
少なくとも2つのオキシムエステル基が分子中に存在する】

で示される化合物と

40

を含む光開始剤混合物である。

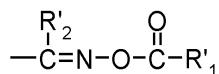
【0233】

特に興味深いものは、

M₁およびM₂が、結合ではなく；M₃が、直接結合であり；R₁、R'₁、R''₁、R₂およびR'₂が、上記で定義されたとおりであり；R₃、R'₃、R''₃、R₄、R'₄およびR''₄が、水素であり；R₅が、下記：

【0234】

【化132】



【0235】

であり；

R''_2 が、 $\text{N}\text{R}_{1,2}\text{R}_{1,3}$ で置換されているフェニルであり；そして
 $\text{R}_{1,2}$ および $\text{R}_{1,3}$ が、 それらが結合している N 原子と一緒にになって、 芳香族複素環系を形成する

式 I の化合物および式 I' の化合物を含むか、 または

10

M_4 が、 直接結合であり；

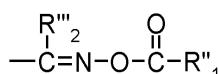
R_1 、 R'_1 、 R''_1 、 R'''_2 および R'_2 が、 上記で定義されたとおりであり；

Y が、 $\text{N}\text{R}_{1,8}$ であり；

$\text{R}_{1,8}$ が、 下記：

【0236】

【化133】



【0237】

20

で置換されているフェニルであり；

R_2 が、 $\text{N}\text{R}_{1,2}\text{R}_{1,3}$ で置換されているフェニルであり；そして

$\text{R}_{1,2}$ および $\text{R}_{1,3}$ が、 それらが結合している N 原子と一緒にになって、 芳香族複素環系を形成する

式 II の化合物および式 II' の化合物を含む

上記に記載された光開始剤混合物である。

【0238】

更に興味深いものは、 式 I または II、 および I' または II' の化合物に加えて、 更なるオキシムエステル光開始剤を含む、 上記に記載された光開始剤混合物である。

【0239】

30

混合物中の式 I と I'、 または式 II と II' の化合物の比率は、 原則的には重要ではない。 化合物の適切な比率の例は、 90 ~ 98 % / 10 ~ 2 % または 50 ~ 90 % / 50 ~ 10 % である。

【0240】

上記に記載されたそのような混合物は、 追加的に本発明のものと同様であるが、 オキシムエステル基を 1 つしか持たないオキシムエステル化合物を含むことができる。 そのような化合物は、 例えば、 E P 特許出願第 05111539.2 号、 2005 年 12 月 1 日出願に開示されており、 参照として本明細書に組み込まれる。

オキシムエステル化合物の前記混合物を、 光開始剤として、 単一の成分と全く同じ方法で用いる。

40

【0241】

式 I および II の化合物は、 ラジカル光開始剤として適している。

したがって本発明の別の主題は、

(a) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和光重合性化合物と、

(b) 光開始剤として、 少なくとも 1 つの上記で定義された式 I もしくは II の化合物、 または上記で定義された式 I または II の化合物の混合物とを含む、 光重合性組成物である。

【0242】

組成物は、 光開始剤または光開始剤混合物 (b) に加えて、 少なくとも 1 つの更なる光開始剤 (c) および / または他の添加剤 (d) を含むことができる。

50

【0243】

不飽和化合物(a)は、1つ以上のオレフィン性二重結合を含むことができる。これらは、低(モノマー)または高(オリゴマー)分子量であることができる。二重結合を含有するモノマーの例は、アルキル、ヒドロキシアルキル、シクロアルキル(場合によりOで中断されている)もしくはアミノアクリレート、またはアルキル、ヒドロキシアルキル、シクロアルキル(場合によりOで中断されている)もしくはアミノメタクリレートであり、例えば、メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルもしくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソポルニルアクリレート、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートまたはエチルメタクリレートである。シリコーンアクリレートも有益である。他の例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキル-およびハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである。

10

【0244】

2つ以上の二重結合を含有するモノマーの例は、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレンギリコールまたはビスフェノールAのジアクリレート、および4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリートルトリアクリレートもしくはテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレートまたはトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレートである。

20

【0245】

比較的高分子量(オリゴマー)の多不飽和化合物の例は、アクリル化エポキシ樹脂、アクリレート-基、ビニルエーテル-基またはエポキシ基を含有するポリエステル、またポリウレタンおよびポリエーテルである。不飽和オリゴマーの更なる例は、不飽和ポリエステル樹脂であり、それは通常マレイン酸、フタル酸および1つ以上のジオールから調製され、約500~3000の分子量を有する。加えて、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマー、またポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテルおよびエポキシ主鎖を有するマレート末端基オリゴマーを用いることも可能である。特に適切なものは、WO90/01512に記載されているように、ビニルエーテル基を担持するオリゴマーの組み合わせおよびポリマーの組み合わせである。しかし、ビニルエーテルとマレイン酸官能化モノマーとのコポリマーも適している。この種類の不飽和オリゴマーを、プレポリマーと呼ぶこともできる。

30

【0246】

特に適切な例は、エチレン性不飽和カルボン酸のエステル、およびポリオールまたはポリエポキシド、並びにエチレン性不飽和基を鎖もしくは側基に有するポリマーであり、例えば、不飽和ポリエステル、ポリアミドおよびポリウレタン、およびそれらのコポリマー、(メタ)アクリル基を側鎖に含有するポリマーおよびコポリマー、また1つ以上のそのようなポリマーの混合物である。

40

【0247】

不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、およびリノレン酸またはオレイン酸のような不飽和脂肪酸である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0248】

適切なポリオールは、芳香族、特に、脂肪族および脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、またノボラックおよびレゾールである。ポリエポキシドの例は、上記のポリオール、特に芳香族ポリオールおよびエピクロロヒドリンに基づくものである。他の適切なポリオールは、ポリマー鎖または側鎖基にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマーであり、例は、ポリビニルアルコールおよびそのコポリマー

50

またはポリヒドロキシアルキルメタクリレートもしくはそのコポリマーである。適切な異なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

【0249】

脂肪族および脂環式ポリオールの例は、エチレンジリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-または1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレンジリコール、トリエチレンジリコール、好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレンジリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-または1,4-シクロヘサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトールおよびソルビトールのような、好ましくは2~12個のC原子を有するアルキレンジオールである。

【0250】

ポリオールは、1つのカルボン酸によりまたは異なる不飽和カルボン酸により、部分的にまたは全体的にエステル化されていることができ、部分エステルにおいて、遊離ヒドロキシル基は変性されている、例えば、他のカルボン酸によりエーテル化またはエステル化されていることができる。

【0251】

エステルの例は下記である：

トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチルロールエタントリメタクリレート、テトラメチレンジリコールジメタクリレート、トリエチレンジリコールジメタクリレート、テトラエチレンジリコールジアクリレート、ペンタエリトリトールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ジペンタエリトリトールジアクリレート、ジペンタエリトリトールトリアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、ジペンタエリトリトールテトラアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリトリトールオクタアクリレート、ペンタエリトリトールジメタクリレート、ペンタエリトリトールトリメタクリレート、ジペンタエリトリトールジメタクリレート、ジペンタエリトリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリトリトールオクタメタクリレート、ペンタエリトリトールジタコネート、ジペンタエリトリトールトリスイタコネート、ジペンタエリトリトールペンタイタコネート、ジペンタエリトリトールヘキサイタコネート、エチレンジリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレートおよびメタクリレート、グリセロールジアクリレートおよびトリアクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、200~1500の分子量を有するポリエチレンジリコールのビスマクリレートおよびビスマタクリレートまたはこれらの混合物。

【0252】

また成分(a)として適切なものは、同一または異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは2~6つ、特に2~4つのアミノ基を有する芳香族、脂環式および脂肪族ポリアミンとのアミドである。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-または1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-または1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスマニレンジアミン、ジ(-アミノエチルエーテル、ジエチルエントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジ(-アミノエトキシ)-またはジ(-アミノプロポキシ)エタンである。他の適切なポリアミンは、好ましくは側鎖に追加のアミノ基を有する

10

20

30

40

50

ポリマーおよびコポリマー、並びにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。そのような不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスマタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドブロポキシ)エタン、-メタクリルアミドエチルメタクリレートおよびN-[(-ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドである。

【0253】

適切な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、例えば、マレイン酸から、およびジオールまたはジアミンから誘導される。幾つかのマレイン酸を、他のジカルボン酸に置き換えることができる。それらを、エチレン性不飽和コモノマー、例えばスチレンと一緒に使用することができる。ポリエステルおよびポリアミドを、ジカルボン酸から、およびエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンから、特に、例えば6~20個のC原子の比較的長鎖を有するものから誘導することもできる。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和ジイソシアネートから、および飽和またはそれぞれ不飽和のジオールから構成されるものである。

10

【0254】

側鎖に(メタ)アクリレート基を有するポリマーも同様に知られている。これらは、例えば、ノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であることができるか、または(メタ)アクリル酸でエステル化されたビニルアルコールもしくはそのヒドロキシアルキル誘導体のホモ-もしくはコポリマーであることができるか、またはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモ-およびコポリマーであることができる。

20

【0255】

側鎖にアクリレートまたはメタクリレート基を有する他の適切なポリマーは、例えば、溶媒可溶性またはアルカリ可溶性ポリイミド前駆体、例えば、分子の主鎖またはエステル基に結合している光重合性側基を有するポリ(アミド酸エステル)化合物、すなわちEP624826に記載のものである。そのようなオリゴマーまたはポリマーは、感受性の高いポリイミド前駆体レジストを調製するために、新たな光開始剤および多官能(メタ)アクリレートのような任意の反応性希釈剤により配合することができる。

【0256】

光重合性化合物は、単独またはあらゆる所望の混合物で使用することができる。ポリオール(メタ)アクリレートの混合物を使用することが好ましい。

30

【0257】

成分(a)の例は、また、飽和または不飽和多塩基酸無水物と、エポキシ化合物および不飽和モノカルボン酸の反応の生成物との反応により得られる樹脂のような、少なくとも2つのエチレン性不飽和基および少なくとも1つのカルボキシル官能基を分子構造内に有するポリマーまたはオリゴマーであり、例えば、JP6-1638およびJP10301276に記載されている感光性化合物、並びにEB9696、UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025、Nippon Kayaku Co., LTD.のような市販の生成物、またはカルボキシル基含有樹脂と、,-不飽和二重結合を有する不飽和化合物と、エポキシ基との間に形成された付加生成物(例えば、ACA200M、Daicel Industries, Ltd.)である。

40

【0258】

希釈剤として、単または多官能エチレン性不飽和化合物または前記化合物の幾つかの混合物を、組成物の固形部分に基づいて70重量%まで上記の組成物に含めることができる。

【0259】

不飽和化合物(a)を、非光重合性皮膜形成成分との混合物として使用することもできる。これらは、例えば、物理的な染色ポリマーであるか、または有機溶媒、例えばニトロセルロースもしくはセルロースアセトブチレート中のその溶液であることができる。しかしこれらは、また、化学的および/または熱的に硬化されうる(熱硬化性)樹脂であることができ、例は、ポリイソシアネート、ポリエポキシドおよびメラミン樹脂、並びにポリ

50

イミド前駆体である。熱硬化性樹脂の同時使用は、ハイブリッド系として知られている系における使用にとって重要であり、第1段階で光重合され、第2段階では、熱後処理によって架橋される。

【0260】

本発明は、成分(a)として、水中に乳化または溶解されている少なくとも1つのエチレン性不飽和光重合性化合物を含む組成物も提供する。そのような放射線硬化性水性プレポリマー分散体の多くの変種が市販されている。プレポリマー分散体は、水の分散体であり、少なくとも1つのプレポリマーがその中に分散されていると理解されている。これらの系における水の濃度は、例えば、5～80重量%、特に30～60重量%である。放射線硬化性プレポリマーまたはプレポリマーの混合物の濃度は、例えば、約95～20重量%、特に70～40重量%である。これらの組成物において、水およびプレポリマーで提示された百分率の合計は、それぞれの場合において100であり、助剤および添加剤は、意図される使用に応じて異なる量が添加される。

水に分散し、また多くの場合に溶解している、放射線硬化性皮膜形成プレポリマーは、単または多官能エチレン性不飽和プレポリマーの水性プレポリマー分散体であり、これはそれ自体既知であり、フリーラジカルにより開始することができ、例えば、プレポリマー100gあたり0.01～1.0molの重合性二重結合の含有量および例えば少なくとも400、特に500～10,000の平均分子量を有する。しかし、より高い分子量を有するプレポリマーを、意図される用途に応じて考慮することもできる。E P 1 2 3 3 9に記載されているように、例えば、重合性C-C二重結合を含有し、10以下の酸価を有するポリエステル、重合性C-C二重結合を含有するポリエーテル、1分子当たり少なくとも2個のエポキシド基を含有するポリエポキシドと、少なくとも1つの，エチレン性不飽和カルボン酸とのヒドロキシル基含有反応生成物、ポリウレタン(メタ)アクリレート、および，エチレン性不飽和アクリル基を含有するアクリルコポリマーが使用される。これらのプレポリマーの混合物も同様に使用することができる。また適切ものは、E P 3 3 8 9 6に記載されている重合性プレポリマーであり、それらは少なくとも600の平均分子量、0.2～15%のカルボキシル基含有量およびプレポリマー100gあたり0.01～0.8molの重合性C-C二重結合の含有量を有する重合性プレポリマーのチオエーテル付加物である。特定のアルキル(メタ)アクリレートポリマーに基づく他の適切な水性分散体がE P 4 1 1 2 5に記載されており、ウレタンアクリレートの適切な水分散性の放射線硬化性プレポリマーをD E 2 9 3 6 0 3 9において見出すことができる。

これらの放射線硬化性水性プレポリマー分散体に含めることができる更なる添加剤は、分散助剤、乳化剤、酸化防止剤、例えば2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)または2,6-ジ-t-ブチルフェノール、光安定剤、染料、顔料、ガラスまたはアルミナのような充填剤、例えばタルク、石膏、ケイ酸、ルチル、カーボンプラック、酸化亜鉛、酸化鉄、反応促進剤、均展剤、滑剤、潤滑剤、増粘剤、つや消し剤、消泡剤および塗料技術において慣用の他の助剤である。適切な分散助剤は、高分子量であり、かつ極性基を含有する水溶性有機化合物であり、例は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはセルロースエーテルである。使用することができる乳化剤は、非イオン性乳化剤であり、また望ましい場合はイオン性乳化剤である。

【0261】

特定の場合において、2つ以上の新規の光開始剤の混合物を使用することが有益である。当然のことながら、既知の光開始剤(c)との混合物を使用することも可能である、例えばカンファーキノン；ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノン、[4-(4-メチルフェニルチオ)フェニル]-フェニルメタノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエート、3-メチル-4'-フェニルベンゾフェ

10

20

30

40

50

ノン、2,4,6-トリメチル-4'-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン誘導体；ケタール化合物、例としては、ベンジルジメチルケタール(IRGACURE(登録商標)651)；アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば-ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン、例は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン(DAROCUR(登録商標)1173)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシリ-フェニル-ケトン(IRGACURE(登録商標)184)；1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(IRGACURE(登録商標)2959)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン(IRGACURE(登録商標)127)；2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-フェノキシ]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン；ジアルコキシアセトフェノン、-ヒドロキシ-または-アミノアセトフェノン、例は(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン(IRGACURE(登録商標)907)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン(IRGACURE(登録商標)369)、(4-モルホリノベンゾイル)-1-(4-メチルベンジル)-1-ジメチルアミノプロパン(IRGACURE(登録商標)379)、(4-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)ブタン-1-オン；4-アロイル-1,3-ジオキソラン、ベンゾインアルキルエーテルおよびベンジルケタール、フェニルグリオキサル酸エステルおよびその誘導体、例はオキソ-フェニル-酢酸2-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-エチルエステル、二量体フェニルグリオキサル酸エステル、例はオキソ-フェニル-酢酸1-メチル-2-[2-(2-オキソ-2-フェニル-アセトキシ)-プロポキシ]-エチルエステル(IRGACURE(登録商標)754)；更なるオキシムエステル、例は1,2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム)(IRGACURE(登録商標)OXE01)、エタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)(IRGACURE(登録商標)OXE02)、9H-チオキサンテン-2-カルボキシアルデヒド9-オキソ-2-(O-アセチルオキシム)、EP特許出願第05111539.2号、2005年12月1日出願に記載されているオキシムエステル、ペルエステル、例は、例えばEP126541に記載されているベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル、モノアシルホスフィンオキシド、例は(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド(DAROCUR(登録商標)TPO)、ビスアシルホスフィンオキシド、例はビス(2,6-ジメトキシ-ベンゾイル)-(2,4,4-トリメチル-ペンチル)ホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(IRGACURE(登録商標)819)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジペントキシフェニルホスフィンオキシド、トリスアシルホスフィンオキシド、ハロメチルトリアジン、例は2-[2-(4-メトキシフェニル)-ビニル]-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、2-(4-メトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、2-(3,4-ジメトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジン、ヘキサアリールビスイミダゾール/共開始剤系、例は2-メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール、および4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンフェロセニウム化合物またはチタノセン、例はビス(シクロペニタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピリル-フェニル)チタン(IRGACURE(登録商標)784)との混合物である。更に、ホウ酸塩化合物を共開始剤として使用することができる。

新規の光開始剤系がハイブリッド系において用いられる場合、例えばEP780729に記載されているように、新規のフリーラジカル硬化剤に加えて、カチオン性光開始剤、

10

20

30

40

50

過酸化ベンゾイルのような過酸化化合物（他の適切な過酸化物は、U.S.特許4,950,581、19欄、17～25行目に記載されている）、例えばU.S.4,950,581、18欄60行目～19欄10行目に記載されている芳香族スルホニウム-、ホスホニウム-もしくはヨードニウム塩、またはシクロペントジエニルアレーン-鉄(II)錯体塩、例えば、(6-イソプロピルベンゼン)(5-シクロペントジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、並びにオキシムスルホン酸エステルが使用される。例えばE.P.4,975,31およびE.P.4,412,32に記載されているピリジニウムおよび(イソ)キノリニウム塩も、新たな光開始剤と組み合わせて使用することができる。

【0262】

新たな光開始剤を、単独または他の既知の光開始剤および増感剤との混合物で、水または水溶液中の分散体またはエマルションの形態で使用することもできる。10

【0263】

興味深いものは、式IまたはIIの化合物の他に、少なくとも1つの-アミノケトン、特に(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタンまたは(4-モルホリノベンゾイル)-1-(4-メチルベンジル)-1-ジメチルアミノプロパンを含む組成物である。

【0264】

光重合性組成物は、固体組成に基づいて、一般に0.05～25重量%、好ましくは0.01～10重量%、特に0.01～5重量%の光開始剤、または上記に記載された光開始剤混合物を含む。この量は、開始剤の混合物が用いられる場合は、添加された全ての光開始剤の合計を意味する。したがって、この量は、光開始剤もしくは光開始剤混合物(b)または光開始剤(b)+(c)のいずれかを意味する。20

【0265】

光開始剤に加えて、光重合性混合物は、多様な添加剤(d)を含むことができる。それらの例は、早期の重合を防ぐことを意図する熱抑制剤であり、例は、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトール、または2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールのような立体障害フェノールである。暗闇保存安定性を増加させるため、例えば、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅もしくはオクタン酸銅のような銅化合物、リン化合物、例えは、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイトもしくはトリベンジルホスファイト、第四級アンモニウム化合物、例えは、テトラメチルアンモニウムクロリドもしくはトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、またはヒドロキシリルアミン誘導体、例えは、N-ジエチルヒドロキシリルアミンを使用することが可能である。重合の間に大気中の酸素を排除するため、重合を開始すると、ポリマーに対して可溶性が不足しているため表面に移動し、透明表面層を形成して、空気の進入を防ぐパラフィンまたは同様のロウ様物質を添加することが可能である。被覆の上に酸素不透過性層、例えはポリ(ビニルアルコール-コ-酢酸ビニル)を適用することも可能である。少量を添加することができる光安定剤は、UV吸収剤、例えはヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-ベンゾフェノン、オキサルアミドまたはヒドロキシフェニル-s-トリアジン型のものである。これらの化合物は、立体的障害アミン(HALS)を用いるかまたは用いることなく、個別にまたは混合物で使用することができる。30

そのようなUV吸収剤および光安定剤の例は、下記である。

1,2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、例えは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾール、2-(3'-sec-ブチル-5'-tert-ブチル-2'-ヒドロ-

キシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ビス(,ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチロオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロ-ベンゾトリアゾールと、2-(3'-tert-ブチル-5'-(2-エチル-ヘキシル-オキシ)-カルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールと、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールと、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-ベンゾトリアゾールと、2-(3'-tert-ブチル-5'-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールと、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールと、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニルベンゾトリアゾールとの混合物、2,2'-メチレン-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール]；2-[3'-tert-ブチル-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)-2'-ヒドロキシ-フェニル]-ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換生成物；[R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- (ここで、R=3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニル)。

2. 2-ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば、4-ヒドロキシ-、4-メトキシ-、4-オクトキシ-、4-デシルオキシ-、4-ドデシルオキシ-、4-ベンジルオキシ-、4,2',4'-トリヒドロキシ-および2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ誘導体。

3. 置換されているかまたは非置換の安息香酸のエステル類、例えば、4-tert-ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、および2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート。

4. アクリレート類、例えば、エチル-シアノ-,-ジフェニルアクリレート、メチル-カルボメトキシシンナメート、ブチルまたはメチル-シアノ-メチル-p-メトキシシンナメート、メチル-カルボメトキシ-p-メトキシシンナメートおよびN-(-カルボメトキシ-シアノビニル)-2-メチルインドリン。

5. 立体的障害アミン類、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)n-ブチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-ヒドロキシエチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸の縮合物、N,N'-ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-s-トリアジンの縮合物、トリス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラオエート、1,1'-(1,2-エタンジイル)-ビス(3,3,5,5-テトラメチル-ピペラジノン)、4-ベンゾイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-

テトラメチルピペリジン、ビス - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) 2 - n - プチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - プチルベンジル) マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ - [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス - (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス - (1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) スクシネット、N , N' - ビス - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと 4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - (4 - n - プチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - (3 - アミノプロピル - アミノ) エタンの縮合物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ - (4 - n - プチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと 1 , 2 - ビス - (3 - アミノプロピル - アミノ) エタンの縮合物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ピロリジン - 2 , 5 - ジオン、および 3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - ピロリジン - 2 , 5 - ジオン。

6 . オキリアミド類、例えば、4 , 4' - ジオクチルオキシオキサニリド、2 , 2' - ジエトキシオキサニリド、2 , 2' - ジオクチルオキシ - 5 , 5' - ジ - tert - プチルオキサニリド、2 , 2' - ジドデシルオキシ - 5 , 5' - ジ - tert - プチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2' - エチルオキサニリド、N , N' - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) オキサルアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - プチル - 2' - エチルオキサニリドおよび 2 - エトキシ - 2' - エチル - 5 , 4' - ジ - tert - プチルオキサニリドとの混合物、o - および p - メトキシ - 、並びに o - および p - エトキシ - 二置換オキサニリドの混合物。

7 . 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン類、例えば、2 , 4 , 6 - トリス (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 , 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス (2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシ - フェニル) - 6 - (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (4 - メチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - プチルオキシ - プロピルオキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチル - フェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ) フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 - [4 - ドデシルオキシ / トリデシルオキシ - (2 - ヒドロキシプロピル) オキシ - 2 - ヒドロキシ - フェニル] - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン。

8 . ホスファイト類およびホスホナイト類、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、トリス - (2 , 4 - ジ - tert - プチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - (2 , 4 - ジ - tert - プチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - (2 , 6 - ジ - tert - プチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - イソデシルオキシ - ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - (2 , 4 - ジ - tert - プチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス - (2 , 4 , 6 - トリ - tert - プチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト、トリステア

リルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイト、6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンゾ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンゾ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、ビス-(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイトおよびビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト。

【0266】

光重合を促進するために、成分(d)として、アミン、例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、エチル-p-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、2-エチルヘキシリ-p-ジメチルアミノベンゾエート、オクチル-パラ-N,N-ジメチルアミノベンゾエート、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-パラ-トルイジンまたはミヒラーケトンを添加することが可能である。アミンの作用は、ベンゾフェノン型の芳香族ケトンを添加することにより増強することができる。酸素捕捉剤として使用できるアミンの例は、E P 3 3 9 8 4 1に記載されている置換N,N-ジアルキルアニリンである。他の促進剤、共開始剤および自動酸化剤は、例えば、E P 4 3 8 1 2 3、G B 2 1 8 0 3 5 8およびJ P Kokai Hei 6-68309に記載されている、チオール、チオエーテル、ジスルフィト、ホスホニウム塩、ホスフィンオキシドまたはホスフィンである。

【0267】

更に、当該技術において慣用である連鎖移動剤を、本発明の組成物に成分(d)として添加することが可能である。例は、メルカプタン、アミンおよびベンゾチアゾールである。

【0268】

光重合は、スペクトル感受性を移動または広げる、更なる光増感剤または共開始剤を(成分(d)として)添加することにより促進することもできる。これらは、特に、芳香族化合物であり、例えば、ベンゾフェノンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、クマリンおよびフェノチアジン、およびその誘導体、また、3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ローダニン、カンファーキノンであるが、同様にエオシン、ローダミン、エリトロシン、キサンテン、チオキサンテン、アクリジン、例は9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1,5-ビス(9-アクリジニル)ペンタン、シアニンおよびメロシアニン染料である。

そのような化合物の特定の例は、下記である：

1. チオキサントン類

チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエトキシカルボニル)-チオキサントン、4-ブトキシカルボニルチオキサントン、3-ブトキシカルボニル-7-メチルチオキサントン、1-シアノ-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-アミノチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3,4-ジ[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]-チオキサントン、1,3-ジメチル-2-ヒドロキシ-9H-チオキサンテン-9-オン2-エチルヘキシリエーテル、1-エトキシカルボニル-3-(1-メチル-1-モルホリノエチル)-チオキサントン、2-メチル-6-ジメトキシメチル-チオキサントン、2-メチル-6-(1,1-ジメトキシベンジル)-チオキサントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホリノメチルチオキサントン、N-アリルチオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、N-オクチルチオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、N-(1,1,3,3-テトラメチルブチ

10

20

30

40

50

ル) - チオキサントン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド、1 - フエノキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メトキシチオキサントン、6 - エトキシカルボニル - 2 - メチルチオキサントン、チオキサントン - 2 - カルボン酸ポリエチレングリコールエステル、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミウムクロリド；

2 . ベンゾフェノン類

ベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - メトキシベンゾフェノン、4 , 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4' - ジメチルベンゾフェノン、4 , 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4 , 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4 , 4' - ビス(p - イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチル - ベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフェニル) - ベンゾフェノン、3 , 3' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾエート、4 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) - ベンゾフェノン、4 - (4 - トリルチオ)ベンゾフェノン、1 - [4 - (4 - ベンゾイル - フェニルスルファニル) - フェニル] - 2 - メチル - 2 - (トルエン - 4 - スルホニル) - プロパン - 1 - オン、4 - ベンゾイル - N , N , N - トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド - 水和物、4 - (13 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ペンタオキサトリデシル) - ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル)オキシ] エチル - ベンゼンメタンアミニウムクロリド；

3 . クマリン類

クマリン 1、クマリン 2、クマリン 6、クマリン 7、クマリン 30、クマリン 102、クマリン 106、クマリン 138、クマリン 152、クマリン 153、クマリン 307、クマリン 314、クマリン 314T、クマリン 334、クマリン 337、クマリン 500、3 - ベンゾイルクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジメトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジプロポキシクマリン、3 - ベンゾイル - 6 , 8 - ジクロロクマリン、3 - ベンゾイル - 6 - クロロ - クマリン、3 , 3' - カルボニル - ビス [5 , 7 - ジ (プロポキシ) クマリン] 、3 , 3' - カルボニル - ビス (7 - メトキシクマリン) 、3 , 3' カルボニル - ビス (7 - ジエチルアミノ - クマリン) 、3 - イソブチロイルクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジメトキシ - クマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジエトキシ - クマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジブトキシクマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (メトキシエトキシ) - クマリン、3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジ (アリルオキシ) クマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - イソブチロイル - 7 - ジメチルアミノクマリン、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - (1 - ナフトイル) - クマリン、5 , 7 - ジエトキシ - 3 - (1 - ナフトイル) - クマリン、3 - ベンゾイルベンゾ [f] クマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - チエノイルクマリン、3 - (4 - シアノベンゾイル) - 5 , 7 - ジメトキシクマリン、3 - (4 - シアノベンゾイル) - 5 , 7 - ジプロポキシクマリン、7 - ジメチルアミノ - 3 - フェニルクマリン、7 - ジエチルアミノ - 3 - フェニルクマリン、JP 09 - 179299 - A および JP 09 - 325209 - A に開示されているクマリン誘導体、例えば 7 - [{ 4 - クロロ - 6 - (ジエチルアミノ) - S - トリアジン - 2 - イル } アミノ] - 3 - フェニルクマリン；

4 . 3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン類

3 - メチル - 2 - ベンゾイルメチレン - - ナフトチアゾリン、3 - メチル - 2 - ベンゾイルメチレン - ベンゾチアゾリン、3 - エチル - 2 - プロピオニルメチレン - - ナフトチアゾリン；

5 . ローダニン類

4 - ジメチルアミノベンザルローダニン、4 - ジエチルアミノベンザルローダニン、3

10

20

30

40

50

-エチル-5-(3-オクチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-ローダニン、JP 08
-305019Aに開示されている式〔1〕、〔2〕、〔7〕のローダニン誘導体；

6. 他の化合物

アセトフェノン、3-メトキシアセトフェノン、4-フェニルアセトフェノン、ベンジル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンジル、2-アセチルナフタレン、2-ナフトアルデヒド、ダンシル酸誘導体、9,10-アントラキノン、アントラセン、ピレン、アミノピレン、ペリレン、フェナントレン、フェナントレンキノン、9-フルオレノン、ジベンゾスペロン、クルクミン、キサントン、チオミヒラーケトン、-(4-ジメチルアミノベンジリデン)ケトン、例は2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2-(4-ジメチルアミノ-ベンジリデン)-インダン-1-オン、3-(4-ジメチルアミノ-フェニル)-1-インダン-5-イル-プロペノン、3-フェニルチオフタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)-フタルイミド、N-メチル-3,5-ジ(エチルチオ)フタルイミド、フェノチアジン、メチルフェノチアジン、アミン、例はN-フェニルグリシン、エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、ブトキシエチル4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ジメチルアミノアセトフェノン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、ポリ(プロピレングリコール)-4-(ジメチルアミノ)ベンゾエート。

【0269】

ベンゾフェノンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、またはクマリン誘導体からなる群より選択される光増感剤化合物を、更なる添加剤(d)として含む光重合性組成物が好ましい。

【0270】

硬化方法は、光増感剤を、特に、(例えば、二酸化チタンにより)着色された組成物に添加することによって、また、例えばEP 245639に記載されているように、熱条件下でフリーラジカルを形成する成分、例えば2,2'-アズビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタザジエンのようなアゾ化合物またはペルオキシ化合物、例えはヒドロペルオキシドもしくはペルオキシカーボネート、例えはt-ブチルヒドロペルオキシドを添加することによって、補助することができる。

【0271】

本発明の組成物は、光還元性染料、例えは、キサンテン-、ベンゾキサンテン-、ベンゾチオキサンテン、チアジン-、ピロニン-、ポルフィリン-もしくはアクリジン染料を、および/または放射線により開裂しうるトリハロゲンメチル化合物を、更なる添加剤(d)として含むことができる。同様の組成物が、例えはEP 445624に記載されている。

【0272】

当該技術において既知の更なる添加剤を成分(d)として添加することができ、例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシリ)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのような、流動性向上剤、接着促進剤である。界面活性剤、蛍光増白剤、顔料、染料、湿潤剤、均展助剤、分散剤、凝集防止剤、酸化防止剤または充填剤が、添加剤(d)の更なる例である。

厚い着色被覆を硬化するには、例えはUS 5013768に記載のガラス微少球または微粉碎ガラス纖維を添加することが適当である。

10

20

30

40

50

【0273】

更なる適切な成分(d)は、上記に既に記述されたように、特に、配合物の中への顔料または着色剤の適用を支援するための界面活性剤および分散剤、並びに他の成分である。

顔料が容易に分散し、得られた顔料分散体が安定するように、顔料に表面処理を適用することが好ましい。表面処理試薬は、例えば、界面活性剤、ポリマー分散剤、一般的なきめ向上剤、顔料誘導体およびこれらの混合物である。これは、本発明の着色剤組成物が少なくとも1つのポリマー分散剤および/または少なくとも顔料誘導体を含む場合、特に好ましい。

【0274】

適切な界面活性剤には、それぞれ、アルキルベンゼン-、もしくはアルキルナフタレン-スルホネート、アルキルスルホスクシネートもしくはナフタレンホルムアルデヒドスルホネートのようなアニオン性界面活性剤；例えばベンジルトリブチルアンモニウムクロリドのような第四級塩を含むカチオン性界面活性剤；またはポリオキシエチレン界面活性剤およびアルキル-もしくはアミド-プロピルベタインのような非イオン性もしくは両性界面活性剤が含まれる。

【0275】

界面活性剤の例示には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルおよびポリオキシエチレンオレイルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルおよびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ポリエチレングリコールジラウレートおよびポリエチレングリコールジステアレートのようなポリエチレングリコールジエステル；ソルビタン脂肪酸エステル；脂肪酸変性ポリエステル；第三級アミン変性ポリウレタン；ポリエチレンイミン；商標名KP(Shin-Etsu Chemical Co., Ltdの製品)、Polyflow(KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltdの製品)、F-Top(Tech Chem Products Co., Ltdの製品)、MEGAFAC(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.の製品)、Fluorad(Sumitomo 3M Ltdの製品)、Asahi GuardおよびSurflon(Asahi Glass Co., Ltdの製品)で入手可能なものが含まれる。

【0276】

これらの界面活性剤は、単独でまたは2つ以上を組み合わせて使用することができる。

界面活性剤は、一般に、着色剤組成物の100重量部に基づいて50重量部以下、好ましくは0~30重量部の量で使用される。

【0277】

ポリマー分散剤には、顔料親和性基を有する高分子量ポリマーが含まれる。例は、例えばスチレン誘導体、(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリルアミドから構成されるランダムコポリマー、後変性により変性されたそのようなランダムコポリマー；例えばスチレン誘導体、(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリルアミドから構成されるブロックコポリマーおよび/またはコードポリマー、後変性により変性されたそのようなブロックコポリマーおよび/またはコードポリマー；例えばポリエステルによりグラフトされたポリエチレンイミン；例えばポリエステルによりクラフトされたポリアミン；並びに多くの種類の(変性)ポリウレタンである。

【0278】

ポリマー分散剤を用いることもできる。適切なポリマー分散剤は、例えば、BYKのDISPERBYK(登録商標)101、115、130、140、160、161、162、163、164、166、168、169、170、171、180、182、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2150、Ciba Specialty ChemicalsのCiba(登録商標)EFKA(登録商標)4008、4009、4010、4015、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560、Ajinomoto Fine TechnoのPB(登録商標)711、821、822、823、824、827、LubrizolのSOLSPERSE(登録商標)1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095およびこれらの組み合わせである

10

20

30

40

50

。

【0279】

Ciba (登録商標) EFKA (登録商標) 4046、4047、4060、4300、4330、4340、DISPERBYK (登録商標) 161、162、163、164、165、166、168、169、170、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2105、2150、PB (登録商標) 711、821、822、823、824、827、SOLSPERSE (登録商標) 24000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095およびこれらの組み合わせを分散剤として使用することが好ましい。

【0280】

適切なきめ向上剤は、例えば、ステアリン酸またはベヘン酸のような脂肪酸、並びにラウリルアミンおよびステアリルアミンのような脂肪アミンである。加えて、脂肪族1, 2-ジオールまたはエポキシド化大豆油、ロウ、樹脂酸および樹脂酸塩のような脂肪アルコールまたはエトキシ化脂肪アルコールポリオールを、この目的に使用することができる。

。

【0281】

適切な顔料誘導体は、例えば、Ciba Specialty ChemicalsのCiba (登録商標) EFKA (登録商標) 6745、LubrizolのSOLSPERSE (登録商標) 5000、12000、BYKのSYNERGIST 2100のような銅フタロシアニン誘導体、並びにCiba (登録商標) EFKA (登録商標) 6750、SOLSPERSE (登録商標) 22000およびSYNERGIST 2105のようなアゾ誘導体である。

【0282】

上記に記述された、顔料のための分散剤および界面活性剤は、例えば、特にカラーフィルター配合物においてレジスト配合物として使用される、本発明の組成物に用いられる。

【0283】

添加剤(d)の選択は、適用分野およびその分野に必要な特性に応じて行われる。上記に記載された添加剤は、当該技術において慣用であり、したがってそれぞれの用途において通常の量で添加される。

【0284】

バインダー(e)も新規の組成物に添加することができる。これは、光重合性化合物が液体または粘性物質である場合に特に好都合である。バインダーの量は、総固形分に対して、例えば2~98重量%、好ましくは5~95重量%、特に20~90重量%であることができる。バインダーの選択は、適用分野、並びに水性および有機溶媒系における現像能力、基材への接着力および酸素に対する感受性のようなその分野に必要とされる特性に応じて行われる。

【0285】

適切なバインダーの例は、約2,000~2,000,000、好ましくは3,000~1,000,000の分子量を有するポリマーである。アルカリ現像性バインダーの例は、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリル酸、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸および-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートのようなエチレン性不飽和カルボン酸を、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸のエステルから選択される1つ以上のモノマーと共に重合させて得られる通常知られているコポリマーのような、側基としてカルボン酸官能基を有するアクリルポリマー；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ビニルベンジルグリシジルエーテルのようなビニル芳香族化合物；アミド型不飽和化合物、(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - プトキシメタクリルアミド；並びにブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどのようなポリオレフィン型化合物；メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、モノ - 2 - [(メタ)アクリロイルオキシ]エチルスクシネット、N - フェニルマレイミド、無水マレイン酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバル酸ビニル、ポリスチレンマクロモノマー、またはポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーである。コポリマーの例は、アクリレートおよびメタクリレートとアクリル酸またはメタクリル酸との、およびスチレンまたは置換スチレン、フェノール樹脂、例えばノボラック、(ポリ)ヒドロキシスチレンとのコポリマー、並びにヒドロキシスチレンとアルキルアクリレート、アクリル酸および/またはメタクリル酸とのコポリマーである。コポリマーの好ましい例は、メチルメタクリレート/メタクリル酸のコポリマー、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸のコポリマー、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸のコポリマー、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレンのコポリマー、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー、メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレンのコポリマー、メチルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/ヒドロキシフェニルメタクリレートのコポリマーである。溶媒現像性バインダーポリマーの例は、ポリ(アルキルメタクリレート)、ポリ(アルキルアクリレート)、ポリ(ベンジルメタクリレート-コ-ヒドロキシエチルメタクリレート-コ-メタクリル酸)、ポリ(ベンジルメタクリレート-コ-メタクリル酸)；酢酸セルロール、酢酸酪酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロースのようなセルロースエステルおよびセルロースエーテル；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリブロピレンオキシドおよびポリテトラヒドロフランのようなポリエーテル；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル/ビニリデンのコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよび酢酸ビニルとのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、コポリ(エチレン/酢酸ビニル)、ポリカプロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)のようなポリマー、ポリ(エチレングリコールテレフタレート)およびポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネット)のようなポリエステル、並びにポリイミドバインダー樹脂である。

本発明におけるポリイミドバインダー樹脂は、溶媒可溶性ポリイミドまたはポリイミド前駆体、例えばポリ(アミド酸)のいずれかであることができる。

【0286】

好ましいものは、バインダーポリマー(e)としてメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーを含む光重合性組成物である。

更に興味深いものは、例えばJP10-171119-Aに記載されているように、特にカラーフィルターに使用されるポリマーバインダー成分である。

【0287】

光重合性組成物は多様な目的のために、例えば、印刷インク、例えばスクリーン印刷インク、オフセット-またはフレキソ印刷用インクとして、透明仕上げとして、例えば木材または金属用の白色または着色仕上げとして、粉末被覆として、とりわけ紙、木材、金属もしくはプラスチック用の被覆材料として、建物用マーキングおよび道路のマーキングのための日光硬化性被覆として、写真再生技術のために、ホログラフ記録材料のために、画像記録技術のためまたは有機溶媒によりもしくは水性アルカリにより現像できる印刷版を製造するために、スクリーン印刷用マスクを製造するために、歯科充填組成物として、接着剤として、感圧接着剤として、積層用樹脂として、液体および乾燥膜の両方での、エッチングレジスト、はんだレジスト、電気めっきレジストまたはパーマネントレジストとして、プリント回路基板および電子回路用の光構造性誘電体として、多様なディスプレー用途のカラーフィルターを製造するためまたはプラズマディプレーパネルおよびエレクトロルミネセンスディスプレーの製造方法において構造体を生成するため(例としては、U.S. 5 853 446, E P 863 534, J P 09-244230-A, J P 10-629850

0 - A、JP 08 - 171863 - A、US 5840465、EP 855731、JP 0
5 - 271576 - A、JP 05 - 67405 - Aに記載されているもの)、ホログラフ
データ記憶(HDS)材料を製造するため、光スイッチ、光格子(干渉グリッド)、光回
路を製造するため、塊硬化(透明成形型中のUV硬化)によるかまたは例えばUS 457
5330に記載されているような立体リソグラフ技術により三次元物品を製造するため、
複合材料(例えば、所望であれば、ガラス繊維および/または他の繊維および他の助剤を
含有することができるスチレンポリエステル)および他の厚層組成物を製造するため、電子部品
および集積回路を被覆または封入するためのレジストとして、あるいは光ファイバー
のためまたは光学レンズ、例えばコンタクトレンズもしくはフレネルレンズを製造する
ための被覆として使用することができる。本発明の組成物は、更に、医療装置、補助具ま
たは移植片の製造のために適している。更に、本発明の組成物は、例えばDE 19700
064およびEP 678534に記載されている熱互変特性を有するゲルの調製のために
適している。
10

【0288】

新規の光開始剤を、乳化重合、粒状重合または懸濁重合のための開始剤として、液晶モノマーおよびオリゴマーの規則状態を定着させるための重合開始剤として、あるいは有機材料に染料を定着させるための開始剤として、追加的に用いることができる。

【0289】

被覆材料において、プレポリマーと、多不飽和モノマーとの混合物の使用が頻繁に行われ、これは追加的に単不飽和モノマーを含むこともできる。ここで、被覆膜の特性を主に規定するのがプレポリマーであり、当業者は、それを変えることによって、硬化膜の特性に影響を与えることができる。多不飽和モノマーは、膜を不溶性にする架橋剤として機能する。単不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、それは溶媒を用いる必要なく粘度を低減するために使用される。

不飽和ポリエステル樹脂は、通常、単不飽和モノマー、好ましくはスチレンと一緒に2成分系において使用される。フォトレジストでは、多くの場合、特定の1成分系が使用され、例えば、DE 2308830に記載されているポリマレイミド、ポリカルコンまたはポリイミドである。

【0290】

新規の光開始剤およびそれらの混合物を、放射線硬化性粉末被覆の重合に使用することもできる。粉末被覆は、固体樹脂、並びに反応性二重結合を含有するモノマー、例えば、マレート、ビニルエーテル、アクリレート、アクリルアミドおよびそれらの混合物に基づくことができる。フリーラジカルUV硬化性被覆は、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリルアミド(例えば、メチルメチルアクリルアミドグリコレート)および新規のフリーラジカル光開始剤と混合することによって配合することができ、そのような配合物は、例えば論文 "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmannに記載されている。粉末被覆は、例えば、DE 4228514およびEP 636669に記載されているバインダーを含有することもできる。フリーラジカルUV硬化性粉末被覆は、また、不飽和ポリエステル樹脂を、固体アクリレート、メタクリレートまたはビニルエーテルおよび新規の光開始剤(または光開始剤混合物)と混合することによって配合することもできる。粉末被覆は、また、例えばDE 4228514およびEP 636669に記載されているバインダーを含んでもよい。UV硬化性粉末被覆は、追加的に白色または着色顔料を含むことができる。例えば、好ましくはルチル型二酸化チタンを、硬化された粉末被覆に良好な隠蔽力を与えるため、50重量%までの濃度で用いることができる。この手順は、通常、粉末を基材、例えば、金属または木材に静電または摩擦静電吹付けし、加熱により粉末を溶融し、平滑な膜が形成された後、例えば、中圧水銀灯、メタルハライドランプまたはキセノンランプを使用する紫外線および/または可視光線を用いて被覆を放射線硬化することを含む。放射線硬化性粉末被覆のその熱硬化性対応物に対する特に有利な点は、平滑で非常に光沢のある被覆の形成を確実にするため、粉末粒子が溶融した後、流動時間を遅延することができるこ
30
40
50

ある。熱硬化系と対照的に、放射線硬化粉末被覆は、その寿命を縮める望ましくない効果を有することなく低温で溶融して配合することができる。このため、感熱性基材、例えば木材またはプラスチック用の被覆としても適している。新規の光開始剤系に加えて、粉末被覆配合物は、UV吸収剤を含むこともできる。適当な例は、上記の項目1～8において提示されている。

【0291】

新規の光硬化性組成物は、例えば、全種類の基材、例えば木材、織物、紙、セラミック、ガラス、特に膜の形態のポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィンまたは酢酸セルロースのようなプラスチック、また、保護層が適用されるまたは画像様式の暴露により画像を生成することが意図されるAl、Cu、Ni、Fe、Zn、MgまたはCoおよびGaAs、SiまたはSiO₂のような金属のための被覆材料として適している。10

【0292】

新規の放射線感受性組成物は、光に対して非常に高い感受性を有し、かつ膨張することなく水性アルカリ媒質で現像されることが可能であるネガティブレジストとしての用途が更に見出される。これらは、レリーフ印刷、平版印刷、グラビアの印刷形態またはスクリーン印刷形態の製造のために、レリーフコピーの製造のために、例えば点字テキストの製造のために、スタンプの製造のために、ケミカルミーリングにおいて使用するために、または集積回路の製造におけるマイクロレジストとして適している。組成物は、更に、光パターン形成性誘電体層または被覆、コンピュータチップ、プリント基板および他の電気または電子部品の製造における封入材料または絶縁被覆として使用することができる。可能な層支持体、および被覆基材の加工条件も同じように変わる。20

【0293】

新規の組成物は、また、感光性の熱硬化性樹脂組成物、およびその使用によるはんだレジストパターンの形成方法に関し、より具体的には、プリント回路基板の製造用、金属物品の精密製作用、ガラスおよび石物品のエッティング用、プラスチック物品のレリーフ用、および印刷版の調製用の材料として有用な、特にプリント回路基板用のはんだレジストとして有用な新規の感光性熱硬化性樹脂組成物、並びに樹脂組成物の層を、パターンを有するフォトマスクを通して化学線に選択的に暴露する工程および層の非暴露部分を現像する工程により、はんだレジストパターンを形成する方法に関する。30

【0294】

はんだレジストは、溶融はんだが関連する部分に接着することを防ぎ、回路を保護する目的で、プリント回路基板に所定の部分をはんだ付けする際に使用される物質である。したがって、高い接着性、絶縁耐性、はんだ付け温度に対する耐性、溶媒に対する耐性、アルカリに対する耐性、酸に対する耐性およびめっきに対する耐性のような特性を有する必要がある。

【0295】

本発明の光硬化性組成物は、良好な熱安定性を有し、酸素による阻害に対して十分に耐性があるので、例えばEP320264に記載されているようなカラーフィルターまたはカラー モザイク系の製造に特に適している。カラーフィルターは、通常、LCD、投射系および画像センサーの製造に用いられる。カラーフィルターは、例えば、テレビ受像機、ビデオモニターまたはコンピューター、フラットパネルディスプレー技術などにおけるディスプレーおよびイメージスキャナーに使用することができる。40

【0296】

カラーフィルターは、通常、ガラス基材の上に赤色、緑色および青色画素および黒色マトリックスを形成することによって調製される。これらの方法において、本発明の光硬化性組成物を用いることができる。特に好ましい使用方法は、赤色、緑色および青色の色素、染料および顔料を、本発明の光感受性樹脂組成物に添加すること、基材を組成物で被覆すること、被覆を短時間の熱処理により乾燥すること、被覆を化学放射線でパターン様暴露し、続いてパターンをアルカリ現像水溶液で現像し、場合により熱処理することを含む50

。したがって、この方法により赤色、緑色および青色着色被覆を任意の順番で交互に重ねて後適用することによって、赤色、緑色および青色画素を有するカラーフィルター層を製造することができる。

【0297】

現像は、重合しなかった領域を適切なアルカリ現像溶液で洗い流すことによって実施される。この方法を繰り返して、複数の色を有する画像を形成する。

【0298】

本発明の光感受性樹脂組成物において、少なくとも1個以上の画素が透明基材上に形成され、次いで上記の画素が形成されていない透明基材の側から暴露が与えられる方法によって、上記の画素を光遮蔽マスクとして利用することができる。この場合、例えば全体的な暴露が与えられる場合において、マスクの位置調整は不要であり、位置のずれについての心配が取り除かれる。そして、上記の画素が形成されていない部分を全て硬化することが可能である。更に、この場合、光遮蔽マスクを部分的に使用することによって、上記の画素が形成されていない部分の一部を現像し、除去することも可能である。10

【0299】

いずれの場合においても、前に形成された画素と後で形成された画素の間に隙間が形成されないので、本発明の組成物は、例えば、カラーフィルター用の材料を形成するのに適している。具体的には、赤色、緑色および青色の色素、染料および顔料を本発明の光感受性樹脂組成物に添加し、画像を形成する方法を繰り返して、赤色、緑色および青色の画素を形成する。次いで、例えば黒色着色材料、染料および顔料を添加した光感受性樹脂組成物を全面に提供する。その上に全面的な暴露（または光遮蔽マスクによる部分暴露）を提供して、赤色、緑色および青色の画素の間の空間の全体（または光遮蔽マスクの部分領域を除いた全体）に黒色の画素を形成することができる。20

【0300】

光感受性樹脂組成物を基材に被覆し、乾燥する方法に加えて、本発明の光感受性樹脂生成物を、層移転材料に使用することもできる。すなわち、光感受性樹脂組成物を、仮支持体に、好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルムにまたは酸素遮蔽層および剥離層もしくは剥離層および酸素遮蔽層が提供されたポリエチレンテレフタレートフィルムに層様に直接提供する。通常、合成樹脂製の除去可能なカバーシートが、取り扱いにおける保護のためにその上に積層されている。更に、アルカリ可溶性の熱可塑性樹脂層および中間層が仮支持体に提供され、更なる光感受性樹脂組成物層がその上に提供されている層構造を適用することもできる（JP 5 - 173320 - A）。30

【0301】

上記のカバーシートを、使用中に除去し、光感受性樹脂組成物層を永続的な支持体に積層する。続いて、酸素遮蔽層および剥離層が提供されている場合、これらの層と仮支持体の間で、剥離層および酸素遮蔽層が提供されている場合、剥離層と酸素遮蔽層の間で、剥離層または酸素遮蔽層のいずれも提供されていない場合、仮支持体と光感受性樹脂組成物層の間で剥離を実施し、仮支持体を除去する。

【0302】

金属支持体、ガラス、セラミックおよび合成樹脂膜を、カラーフィルターの支持体として使用することができる。透明であり、優れた寸法安定性を有するガラスおよび合成樹脂膜が特に好ましい。40

【0303】

光感受性樹脂組成物層の厚さは、通常0.1～50マイクロメートル、特に0.5～5マイクロメートルである。

【0304】

組成物がアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性モノマーもしくはオリゴマーを含有し、更に少量の水混和性有機溶媒を添加して調製した現像溶液も含む場合、アルカリ性物質の希釈水溶液を本発明の光感受性樹脂組成物の現像溶液として使用することができる。

【0305】

50

適切なアルカリ性材料の例には、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩（例えば、重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩（例えば、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩（例えば、メタケイ酸ナトリウムおよびメタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、水酸化テトラアルキルアンモニウム（例えば、水酸化テトアメチルアンモニウム）、またはリン酸三ナトリウムが挙げられる。アルカリ性物質の濃度は、0.01～30重量%であり、pHは、好ましくは8～14である。

【0306】

10

水に混和性である適切な有機溶媒には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-ブチルアセテート、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イプシロン-カブロラクトン、ガンマ-ブチロールアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、エチルラクテート、メチルラクテート、イプシロン-カルブロラクタムおよびN-メチル-ピロリジノンが含まれる。水に混和性である有機溶媒の濃度は、0.1～30重量%である。

20

【0307】

更に、公知の界面活性剤を加えることができる。界面活性剤の濃度は、好ましくは0.001～10重量%である。

【0308】

本発明の光感受性樹脂組成物を、アルカリ性化合物を含有しない2つ以上の溶媒のブレンドを含む有機溶媒で現像することもできる。適切な溶媒には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-ブチルアセテート、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イプシロン-カブロラクトン、ガンマ-ブチロールアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、エチルラクテート、メチルラクテート、イプシロン-カルブロラクタムおよびN-メチル-ピロリジノンが含まれる。場合により、水を、依然として明澄な溶液が得られるレベルおよび光感受性組成物の非暴露領域の十分な可溶性が維持されるレベルまで、これらの溶媒に加えることができる。

30

【0309】

40

現像溶液は、当業者に既知の全ての形態で、例えば、浴溶液、溜水または噴霧溶液の形態で使用することができる。光感受性樹脂組成物の非硬化部分を除去するために、回転ブラシによる摩擦および湿潤スポンジによる摩擦のような方法を組み合わせることができる。通常、現像溶液の温度は、好ましくは室温およびおよそ室温から40である。現像時間は、特定の種類の光感受性樹脂組成物、現像溶液のアルカリ度および温度、並びに添加される場合、有機溶媒の種類および濃度に応じて変わることができる。通常、10秒から2分間である。現像方法の後にすすぎ工程を置くことが可能である。

【0310】

50

最終熱処理は、好ましくは現像方法の後で実施される。したがって、暴露により光重合される層を有する支持体（以降、光硬化層と呼ぶ）を電気炉および乾燥機で加熱するか、

または光硬化層を、赤外線ランプで照射するかもしくはホットプレートで加熱する。加熱温度および時間は、使用される組成物および形成される層の厚さによって決まる。一般に、加熱は、好ましくは約120～約250度、約5～約60分間適用される。

【0311】

着色カラーフィルターレジスト組成物を含む、本発明の組成物に含まれうる顔料は、好ましくは加工顔料であり、例えば、顔料を、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、マレイン酸樹脂およびエチルセルロース樹脂からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂の中に微細分散することにより調製される粉末状またはペースト状生成物である。

【0312】

赤色顔料は、例えば、アントラキノン型顔料のみ、ジケトピロロピロール型顔料のみ、これらの混合物、またはこれらのうちの少なくとも1つおよびジスアゾ型黄色顔料もしくはイソインドリン型黄色顔料からなる混合物を含み、特にC.I.ピグメントレッド177のみ、C.I.ピグメントレッド254のみ、C.I.ピグメントレッド177とC.I.ピグメントレッド254の混合物、C.I.ピグメントレッド177およびC.I.ピグメントレッド254およびC.I.ピグメントイエロー-83またはC.I.ピグメントイエロー-139の少なくとも1つのメンバーからなる混合物を含む（「C.I.」は、色指数を意味し、当業者に既知であり、公的に入手可能である）。

【0313】

顔料の更なる適切な例は、C.I.ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、168、176、179、180、185、202、207、209、214、222、242、244、255、264、272およびC.I.ピグメントイエロー-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およびC.I.ピグメントオレンジ43である。

赤色の染料の例は、C.I.ソルベントレッド25、27、30、35、49、83、89、100、122、138、149、150、160、179、218、230、C.I.ダイレクトレッド20、37、39、44およびC.I.アシッドレッド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.ベーシックレッド12、13、C.I.ディスパースレッド5、7、13、17および58である。赤色染料を黄色および/または橙色染料と組み合わせて使用することができる。

【0314】

緑色顔料は、例えば、ハロゲン化フタロシアニン型顔料のみ、もしくはジスアゾ型黄色顔料とのその混合物、キノフタロン型黄色顔料または金属錯体を含み、特に、C.I.ピグメントグリーン7のみ、C.I.ピグメントグリーン36のみ、またはC.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36およびC.I.ピグメントイエロー-83、C.I.ピグメントイエロー-138もしくはC.I.ピグメントイエロー-150の少なくとも1つのメンバーからなる混合物を含む。他の適切な緑色顔料は、C.I.ピグメントグリーン15、25および37である。

適切な緑色染料の例は、C.I.アシッドグリーン3、9、16、C.I.ベーシックグリーン1および4である。

【0315】

適切な青色顔料の例は、単独で使用されるかまたはジオキサジン型紫色顔料と組み合わせて使用されるフタロシアニン型顔料であり、例えば、C.I.ピグメントブルー15：6単独、C.I.ピグメントブルー15：6とC.I.ピグメントバイオレット23の組み合わせである。青色顔料の更なる例は、ピグメントブルー15：3、15：4、16、22、28および60のようなものである。他の適切な顔料は、C.I.ピグメントバイオレット14、19、23、29、32、37、177およびC.I.オレンジ73であ

10

20

30

40

50

る。

適切な青色染料の例は、C.I.ソルベントブルー25、49、68、78、94、C.I.ダイレクトブルー25、86、90、108、C.I.アシッドブルー1、7、9、15、103、104、158、161、C.I.ベーシックブルー1、3、9、25およびC.I.ディスパースブルー198である。

【0316】

黒色マトリックス用の光重合組成物の顔料は、好ましくは、カーボンブラック、チタンブラックおよび酸化鉄からなる群より選択される少なくとも1つのメンバーを含む。しかし、全体で黒色の外観を与える他の顔料の混合物を使用することもできる。例えば、C.I.ピグメントブラック1、7および31を単独でまたは組み合わせて使用することもできる。10

【0317】

カラーフィルターに使用される染料の他の例は、C.I.ソルベントイエロー2、5、14、15、16、19、21、33、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162、C.I.ディスパースイエロー3、4、7、31、54、61、201、C.I.ダイレクトイエロー1、11、12、28、C.I.アシッドイエロー1、3、11、17、23、38、40、42、76、98、C.I.ベーシックイエロー1、C.I.ソルベントバイオレット13、33、45、46、C.I.ディスパースバイオレット22、24、26、28、C.I.アシッドバイオレット49、C.I.ベーシックバイオレット2、7、10、C.I.ソルベントオレンジ1、2、5、6、37、45、62、99、C.I.アシッドオレンジ1、7、8、10、20、24、28、33、56、74、C.I.ダイレクトオレンジ1、C.I.ディスパースオレンジ5、C.I.ダイレクトブラウン6、58、95、101、173、C.I.アシッドブラウン14、C.I.ソルベントブラック3、5、7、27、28、29、35、45および46である。20

【0318】

カラーフィルターを製造する幾つかの特別の場合において、補色の黄色、マゼンタ、シアンおよび場合により緑色が、赤色、緑色および青色の代わりに使用される。この種類のカラーフィルター用の黄色としては、上記に記述された黄色顔料および染料を用いることができる。マゼンタ色に適切な着色剤の例は、C.I.ピグメントレッド122、144、146、169、177、C.I.ピグメントバイオレット19および23である。シアン色の例は、アルミニウムフタロシアニン顔料、チタンフタロシアニン顔料、コバルトフタロシアニン顔料、およびスズフタロシアニン顔料である。30

【0319】

あらゆる色において、2つを超える顔料の組み合わせを使用することもできる。カラーフィルター用途に特に適切なものは、上記に記述された顔料を樹脂の中に微細分散することにより調製される粉末状加工顔料である。

【0320】

総固形成分(多様な色の顔料および樹脂)中の顔料の濃度は、例えば、5重量%~80重量%の範囲、特に20重量%~45重量%の範囲である。40

【0321】

カラーフィルターレジスト組成物中の顔料は、好ましくは可視光線の波長(400nm~700nm)よりも小さい平均粒子直径を有する。特に好ましいものは、<100nmの平均顔料直径である。

【0322】

必要であれば、分散剤を用いる顔料の前処理により顔料を感光性組成物中で安定化させて、液体配合物中の顔料の分散安定性を改善することができる。適切な添加剤は上記に記載されている。

【0323】

好ましくは、本発明のカラーフィルターレジスト組成物は、追加的に、少なくとも1つ50

の付加重合性モノマー化合物を成分(a)として含有する。

【0324】

エチレン性不飽和化合物(a)は、1つ以上のオレフィン性二重結合を含む。これらは、低(モノマー)または高(オリゴマー)分子量であることができる。二重結合を含有する化合物の例は、(メタ)アクリル酸、アルキル、ヒドロキシアルキルまたはアミノアルキル(メタ)アクリレート、例えば、メチル、エチル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ヘキシリ、シクロヘキシリ、2-エチルヘキシリ、イソポルニル、ベンジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、グリセロール、フェノキシエチル、メトキシジエチレングリコール、エトキシジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリシル、N,N-ジメチルアミノエチルおよびN,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートである。他の例は、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミドおよびN-(メタ)アクロイルモルホリンのようなN置換(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキル-、ヒドロキシ-およびハロスチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンである。10
20

【0325】

比較的高分子量(オリゴマー)の多不飽和化合物の例は、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテルおよびポリアミドであり、エチレン性不飽和カルボキシレートを含有する。。

【0326】

特に適切な例は、エチレン性不飽和カルボン酸とポリオールまたはポリエポキシドとのエステルである。

【0327】

不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、およびリノレン酸またはオレイン酸のような不飽和脂肪酸である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。30

【0328】

適切なポリオールは、芳香族、特に、脂肪族および脂環式ポリオールである。芳香族ポリオールの例は、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、ノボラックおよびレゾールである。脂肪族および脂環式ポリオールの例は、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-または1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、好ましくは200~1500の分子量を有するポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-または1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリエタノールアミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ペンタエリトリトールモノオキサレート、ジペンタエリトリトール、ペンタエリトリトールとエチレングリコールまたはプロピレングリコールとのエーテル、ジペンタエリトリトールとエチレングリコールまたはプロピレングリコールとのエーテル、ソルビトール、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパンおよび9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンのような、好ましくは2~12個のC原子を有するアルキレンジオール40
50

である。他の適切なポリオールは、ポリマー鎖または側鎖基にヒドロキシル基を含有するポリマーおよびコポリマーであり、例は、ビニルアルコールを含むか、またはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含むホモポリマーまたはコポリマーである。適切な更なるポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するエスエルおよびウレタンである。

【0329】

ポリオールは、1つの不飽和カルボン酸によりまたは異なる不飽和カルボン酸により、部分的にまたは全体的にエステル化されていることができ、部分エステルにおいて、遊離ヒドロキシル基は変性されている、例えば、他のカルボン酸によりエーテル化またはエステル化されていることができる。

【0330】

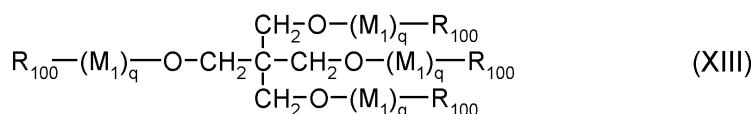
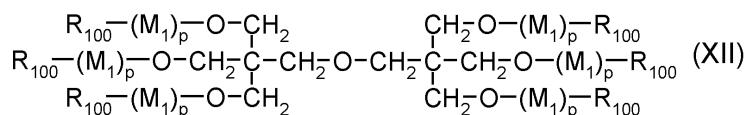
ポリオールに基づくエステルの例は、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチエングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、アクリレートモノオキサレート、ジペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレートモノ(2-ヒドロキシエチル)エーテル、トリペンタエリトリトールオクタ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレートおよびトリ(メタ)アクリレート、200~1500の分子量を有するポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジイタコネート、ジペンタエリトリトールトリイタコネート、ジペンタエリトリトールペンタイタコネート、ジペンタエリトリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリトリトールジクロトネート、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリトリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート、またはこれらの混合物である。

【0331】

他の例は、以下の式(XII)および(XIII)：

【0332】

【化134】



10

20

30

40

50

【0333】

〔式中、

M₁は、 - (C₂H₂C₂H₂O) - または - [C₂H₂C₂H(C₂H₃)O] - であり、
R₁₀₀は、 - COCH=CH₂ または - COC(C₂H₃)=CH₂ であり、
pは、0~6 (pの合計: 3~24) であり、そしてqは、0~6 (qの合計: 2~16) である]

で示されるペニタエリトリトールおよびジペニタエリトリトール誘導体である。

【0334】

ポリエポキシドの例は、上記に記述されたポリオールおよびエピクロロヒドリンに基づくものである。典型的な例は、ビス(4-グリシジルオキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン、ビス[4-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシエトキシ)フルオレン、ビス[4-(2-グリシジルオキシプロポキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(2-グリシジルオキシプロポキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス[4-(2-グリシジルオキシプロポキシ)フェニル]フルオレン、並びにフェノールのグリシジルエーテルおよびクレゾールノボラックである。
10

【0335】

ポリエポキシドに基づく成分(a)の典型的な例は、2,2-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシ}フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシエトキシ}フェニル]プロパン、9,9-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシ}フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-{(2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシ)プロポキシエトキシ}フェニル]フルオリン、およびノボラックに基づくエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物である。
20

【0336】

上記に記述されたポリオールまたはポリエポキシドと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコールのようなヒドロキシ基を有する不飽和化合物との反応により得られるポリエーテルを、成分(a)として使用することもできる。
30

【0337】

また成分(a)として適切なものは、同一または異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは2~6つ、特に2~4つのアミノ基を有する芳香族、脂環式および脂肪族ポリアミンとのアミドである。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-または1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-または1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ(-アミノエチルエーテル、ジエチルエントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジ(-アミノエトキシ)-またはジ(-アミノプロポキシ)エタンである。他の適切なポリアミンは、好ましくは側鎖に追加のアミノ基を有するポリマーおよびコポリマー、並びにアミノ末端基を有するオリゴアミドである。そのような不飽和アミドの例は、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスマタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、-メタクリルアミドエチルメタクリレートおよびN-[(--ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドである。
40

【0338】

他の例は、ポリイソシアネートと、ヒドロキシ基を有する不飽和化合物から誘導される

、またはポリイソシアネートと、ポリオールと、ヒドロキシ基を有する不飽和化合物から誘導される不飽和ウレタンである。

【0339】

他の例は、鎖にエチレン性不飽和基を有する、ポリエステル、ポリアミドまたはポリウレタンである。適切な不飽和ポリエステルおよびポリアミドは、また、例えば、マレイン酸およびジオールまたはジアミンから誘導される。幾つかのマレイン酸を、他のジカルボン酸に置き換えることができる。ポリエステルおよびポリアミドを、ジカルボン酸から、およびエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンから、特に、例えば6~20個のC原子の比較的長鎖を有するものから誘導することもできる。ポリウレタンの例は、飽和または不飽和ジイソシアネートから、および飽和または不飽和のジオールからそれぞれ構成されるものである。10

【0340】

側鎖にアクリレートまたはメタクリレート基を有する他の適切なポリマーは、例えば、溶媒可溶性またはアルカリ可溶性ポリイミド前駆体、例えば、分子の主鎖またはエステル基に結合している光重合性側基を有するポリ(アミド酸エステル)化合物、すなわちEP624826に記載のものである。そのようなオリゴマーまたはポリマーは、場合により、感受性の高いポリイミド前駆体レジストを調製するために、多官能(メタ)アクリレートのような反応性希釈剤により配合することができる。

【0341】

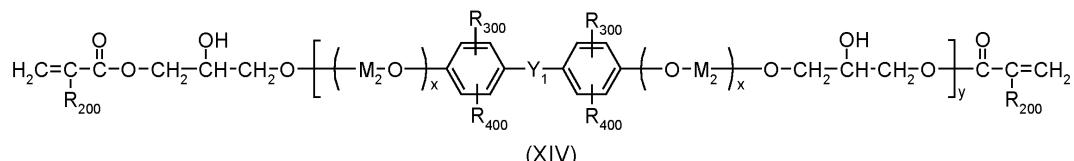
また、成分a)の更なる例は、飽和または不飽和多塩基酸無水物と、フェノールまたはクレゾールノボラックエポキシ樹脂および不飽和モノカルボン酸の反応生成物との反応により得られる樹脂、例えば、EB9696、UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025、Nippon Kayaku Co., LTD.のような市販の製品のような、少なくとも1つのカルボキシル官能基および少なくとも2つのエチレン性不飽和基を分子構造内に有するポリマーまたはオリゴマーである。多塩基酸無水物の例は、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、グルタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、ジグリコール酸無水物、イミノ二酢酸無水物、1,1-シクロペンタン二酢酸無水物、3,3-ジメチルグルタル酸無水物、3-エチル-3-メチルグルタル酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、ホモフタル酸無水物、無水トリメリト酸、クロレンド酸無水物、ピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物である。20

【0342】

他の例は、式(XIV)の化合物と上記に記述された1つ以上の多塩基酸無水物との重縮合反応および/または付加反応による生成物である。

【0343】

【化135】

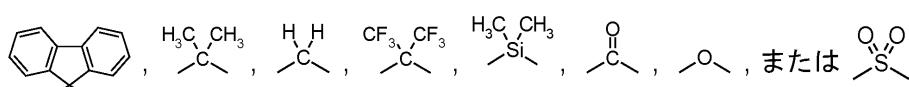


【0344】

式中、Y₁は、下記：

【0345】

【化136】



【0346】

10

20

30

40

50

であり；

$R_{2\ 0\ 0}$ は、水素またはメチルであり、 $R_{3\ 0\ 0}$ および $R_{4\ 0\ 0}$ は、互いに独立して、水素、メチル、C1 または Br であり、 M_2 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキレンであり、x は、0 ~ 5 であり、そして y は、1 ~ 10 である。成分(a)としてのそのような化合物の例は、JP 2002-206014A、JP 2004-69754A、JP 2004-302245A、JP 2005-77451A、JP 2005-316449A、JP 2005-338328A および JP 3754065B2 に記載されている。

【0347】

上記に記述されたポリマーまたはオリゴマーは、例えば、約 1,000 ~ 1,000,000、好ましくは 2,000 ~ 200,000 の分子量、約 10 ~ 200 mgKOH/g、好ましくは 20 ~ 180 mgKOH/g の酸価を有する。

【0348】

好ましい光重合性組成物は、成分(a)として、少なくとも 2 つのエチレン性不飽和結合および少なくとも 1 つのカルボン酸基を分子に有する化合物を含み、特に、エポキシ基含有不飽和化合物を、カルボン酸基のカルボキシル基の一部を含有するポリマーに添加することによって得られる反応生成物、または 1 つ以上の多塩基酸無水物を有する下記に示される化合物の反応生成物を含む。更に好ましい成分(a)は、式 XIV の化合物と、1 つ以上の多塩基酸無水物との反応により得られる化合物を含む。

【0349】

更なる例は、エポキシ基含有不飽和化合物を、カルボン酸基のカルボキシル基の一部を含有するポリマーに添加することによって得られる反応生成物である。カルボン酸含有ポリマーとしては、不飽和カルボン酸化合物と、1 つ以上の重合性化合物との反応によりもたらされる上記に記述されたバインダーポリマー、例えば、(メタ)アクリル酸、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレンおよび 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのコポリマー、(メタ)アクリル酸、スチレンおよび -メチルスチレンのコポリマー、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、スチレンおよびベンジル(メタ)アクリレートのコポリマー、(メタ)アクリル酸およびスチレンのコポリマー、(メタ)アクリル酸およびベンジル(メタ)アクリレートのコポリマー、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、スチレンおよび(メタ)アクリレートのコポリマーなどである。

【0350】

エポキシ基を有する不飽和化合物の例が、下記の式(V-1) ~ (V~15)：

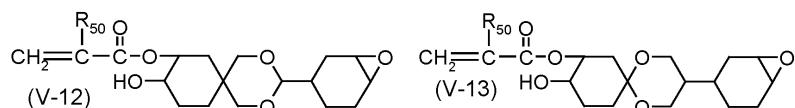
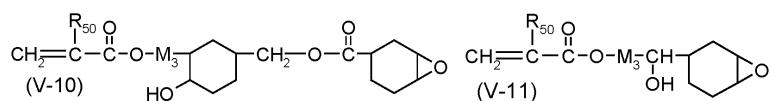
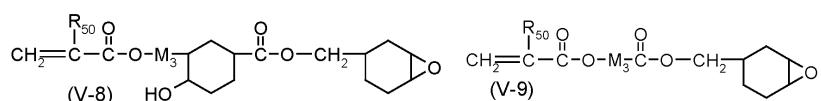
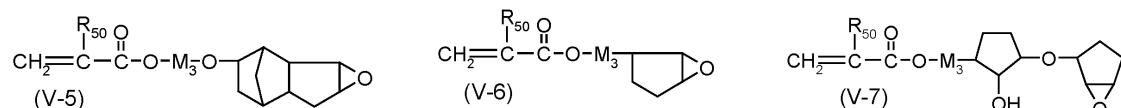
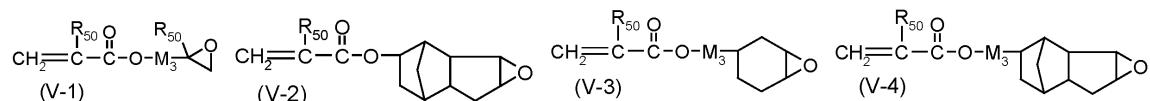
【0351】

10

20

30

【化137】



10

20

【0352】

[式中、 R_{50} は、水素またはメチル基であり、 M_3 は、1~10個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキレンである]で提示される。

【0353】

これらの化合物のうち、脂環式エポキシ基を有する化合物が特に好ましく、それは、これらの化合物は、カルボキシル基含有樹脂に対して高い反応性を有し、したがって反応時間を短くできるからである。これらの化合物は、更に、反応の過程においてゲル化を起こさず、反応を安定して実施することが可能になる。一方、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートは、感受性および耐熱性の観点において有利であり、それはこれらが低分子量を有し、エステル化の高い変換を与えることができるからである。

30

【0354】

上記の化合物の具体的な例は、例えば、スチレン、-メチルスチレンおよびアクリル酸のコポリマー、またはメチルメタクリレートおよびアクリル酸のコポリマーと、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートとの反応生成物である。

【0355】

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびグリセロールモノ(メタ)アクリレートのようなヒドロキシ基を有する不飽和化合物を、上記に記述されたエポキシ基含有不飽和化合物の代わりに、カルボン酸基含有ポリマーの反応体として使用することができる。

40

【0356】

他の例は、無水物含有ポリマーの半エステル、例えば、無水マレイン酸および1つ以上の他の重合性化合物のコポリマーと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのようなアルコールヒドロキシ基を有するか、または例えば式(V-1)~(V-15)に記載されている化合物のようなエポキシ基を有する(メタ)アクリレートとの反応生成物である。

【0357】

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ベンジルメタクリレートおよびスチレンのコポリマーのようなアルコールヒドロキシ基を有するポリマーと、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリルクロリドとの反応生成物を、成分(a)と

50

して使用することもできる。

【0358】

他の例は、ポリエステルと末端不飽和基との反応生成物であり、二塩基酸無水物と、少なくとも2つのエポキシ基を有する化合物との反応、続く不飽和化合物との、多塩基酸無水物との更なる反応により得られる。

【0359】

更なる例は、飽和または不飽和多塩基酸無水物と、上記に記述されている、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸化合物を、カルボン酸の全てのカルボン基を含有するポリマーに添加することにより得られる反応生成物と反応させることにより得られる樹脂である。

【0360】

光重合性化合物は、単独またはあらゆる所望の混合物で使用することができる。

【0361】

カラーフィルターレジスト組成物において、光重合性組成物に含有されているモノマーの全重量は、組成物の全固形分、すなわち溶媒を除く全ての成分の量に基づいて、好ましくは5~80重量%、特に10~70重量%である。

【0362】

アルカリ性水溶液に可溶性であり、水に不溶性である、カラーフィルターレジスト組成物に使用されるバインダーとしては、例えば、1つ以上の酸基および1つ以上の重合性不飽和結合を分子中に有する重合性化合物のホモポリマー、またはそれらの2種類以上のコポリマー、およびこれらの化合物と共に重合することができる1つ以上の不飽和結合を有し、酸基を含有しない1つ以上の重合性化合物のコポリマーを使用することができる。そのような化合物は、1つ以上の酸基および1つ以上の重合性不飽和結合を分子中に有する1つ以上の種類の低分子量化合物を、これらの化合物と共に重合することができる1つ以上の不飽和結合を有し、酸基を含有しない1つ以上の重合性化合物と共に重合させることによって得ることができる。酸基の例は、-COOH基、-SO₃H基、-SO₂NHCO-基、フェノール性ヒドロキシ基、-SO₂NH-基および-CO-NH-CO-基である。これらのうち、-COOH基を有する高分子量化合物が特に好ましい。

【0363】

好ましくは、カラーフィルターレジスト組成物中の有機ポリマーバインダーは、付加重合性モノマー単位として、アクリル酸、メタクリル酸などのよう、少なくとも1つの不飽和有機酸化合物を含むアルカリ可溶性コポリマーを含む。メチルアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレンなどのよう不飽和有機酸エステル化合物を、ポリマーバインダーのために更なるコモノマーとして使用して、アルカリ可溶性、接着剛性、化学耐性などのよう特性を釣り合わせることが好ましい。

有機ポリマーバインダーは、例えばU.S.5,368,976に記載されているように、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーのいずれかであることができる。

【0364】

1つ以上の酸基および1つ以上の重合性不飽和結合を分子中に有する重合性化合物の例には以下の化合物が挙げられる。

【0365】

1つ以上の-COOH基および1つ以上の重合性不飽和結合を分子中に有する重合性化合物の例は、(メタ)アクリル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリル酸、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]スクシネート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アジペート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]フタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ヘキサヒドロフタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]マレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]スクシネート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]アジペート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]フタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]ヘキサヒドロフタレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]

10

20

30

40

50

] マレート、モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシブチル] スクシネート、モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシブチル] アジペート、モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシブチル] フタレート、モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシブチル] ヘキサヒドロフタレート、モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシブチル] マレート、3 - (アルキルカルバモイル) アクリル酸、 - クロロアクリル酸、マレイン酸、モノエステル化マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸および - カルボキシポリカプロラクトンモノ (メタ) アクリレートである。

【0366】

ビニルベンゼンスルホン酸および 2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸は、1つ以上の - SO₃H 基および1つ以上の重合性不飽和結合を有する重合性化合物の例である。 10

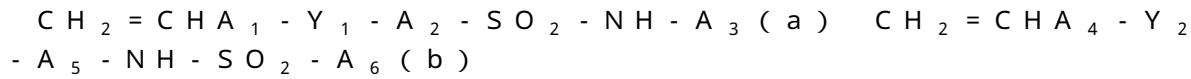
N - メチルスルホニル (メタ) アクリルアミド、N - エチルスルホニル (メタ) アクリルアミド、N - フェニルスルホニル (メタ) アクリルアミドおよび N - (p - メチルフェニルスルホニル) (メタ) アクリルアミドは、1つ以上の - SO₂NHCO - 基および1つ以上の重合性不飽和結合を有する重合性化合物の例である。

【0367】

1つ以上のフェノール性ヒドロキシ基および1つ以上の重合性不飽和結合を分子中に有する重合性化合物の例には、ヒドロキシフェニル (メタ) アクリルアミド、ジヒドロキシフェニル (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシフェニル - カルボニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシフェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシフェニルチオエチル (メタ) アクリレート、ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ジヒドロキシフェニルオキシエチル (メタ) アクリレートおよびジヒドロキシフェニルチオエチル (メタ) アクリレートが挙げられる。 20

【0368】

1つ以上の - SO₂NH - 基および1つ以上の重合性不飽和結合を分子中に有する重合性化合物の例には、式 (a) または (b) :



[式中、Y₁ および Y₂ は、それぞれ、- COO - 、 - CONA₇ - または単結合を表し；A₁ および A₄ は、それぞれ、H または CH₃ を表し；A₂ および A₅ は、それぞれ、場合により置換基のシクロアルキレン、アリーレンもしくはアラルキレンを有する C₁ ~ C_{1~2} アルキレン、またはエーテル基およびチオエーテル基が挿入されている C_{2~3} ~ C_{1~2} アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、またはアラルキレンを表し；A₃ および A₆ は、それぞれ、H か、場合により置換基のシクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を有する C_{1~2} アルキルを表し；そして A₇ は、H か、場合により置換基のシクロアルキレン基、アリール基またはアラルキル基を有する C_{1~2} アルキルを表す] 30

で表される化合物が挙げられる。

【0369】

1つ以上の - CO - NH - CO - 基および1つ以上の重合性不飽和結合を有する重合性化合物には、マレイミドおよび N - アクリロイル - アクリルアミドが含まれる。これらの重合性化合物は、- CO - NH - CO - 基を含む高分子化合物となり、重合によって一次鎖と一緒になって環が形成される。更に、それぞれ - CO - NH - CO - 基を有するメタクリル酸誘導体およびアクリル酸誘導体を使用することもできる。そのようなメタクリル酸誘導体およびアクリル酸誘導体には、例えば、N - アセチルメタクリルアミド、N - プロピオニルメタクリルアミド、N - ブタノイルメタクリルアミド、N - ペンタノイルメタクリルアミド、N - デカノイルメタクリルアミド、N - ドデカノイルメタクリルアミド、N - ベンゾイルメタクリルアミド、N - (p - メチルベンゾイル) メタクリル - アミド、N - (p - クロロベンゾイル) メタクリルアミド、N - (ナフチル - カルボニル) メタクリルアミド、N - (フェニルアセチル) - メタクリル - アミドおよび 4 - メタクリロイル 40

アミノフタルイミドのようなメタクリルアミド誘導体、並びにこれらと同じ置換基を有するアクリルアミド誘導体が含まれる。これらの重合性化合物は、重合して、側鎖に - C O - N H - C O - 基を有する化合物となる。

【0370】

1つ以上の重合性不飽和結合を有し、酸基を含有しない重合性化合物の例には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、イソボルニルメタ(アクリレート)、ジシクロペニタジエニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸のエステル；スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、ポリクロロスチレン、フルオロスチレン、プロモスチレン、エトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレン、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、インデン、1-メチリデンのようなビニル芳香族化合物；ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルビバレート、ビニルベンゾエート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルボレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニルフェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレート、ビニルサリチレート、ビニルクロロベンゾエート、ビニルテトラクロロベンゾエート、ビニルナフトエート、アリルアセテート、アリルプロピオネート、アリルブチレート、アリルビバレート、アリルベンゾエート、アリルカプロエート、アリルステアレート、アリルアセトアセテート、アリルラクテートのようなビニルまたはアリルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルヘキシルエーテル、ビニルオクチルエーテル、ビニルエチルヘキシルエーテル、ビニルメトキシエチルエーテル、ビニルエトキシエチルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、ビニルヒドロキシエチルエーテル、ビニルエチルブチルエーテル、ビニルヒドロキシエトキシエチルエーテル、ビニルジメチルアミノエチルエーテル、ビニルジエチルアミノエチルエーテル、ビニルブチルアミノエチルエーテル、ビニルベンジルエーテル、ビニルテトラヒドロフルフリルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、ビニルジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントリルエーテル、アリルグリシジルエーテルのようなビニルまたはアリルエーテル；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルヘキシル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジフェニル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(

10

20

30

40

50

メタ) アクリルアミド、N - エチル(メタ) アクリルアミド、N - プロピル(メタ) アクリルアミド、N - ブチル(メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル(メタ) アクリルアミド、N - ヘプチル(メタ) アクリルアミド、N - オクチル(メタ) アクリルアミド、N - エチルヘキシル(メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル(メタ) アクリルアミドシクロヘキシル、N - ベンジル(メタ) アクリルアミド、N - フェニル(メタ) アクリルアミド、N - トリル(メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシフェニル(メタ) アクリルアミド、N - ナフチル(メタ) アクリルアミド、N - フェニルスルホニル(メタ) アクリルアミド、N - メチルフェニルスルホニル(メタ) アクリルアミドおよびN - (メタ) アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N - メチルロールアクリルアミド、N - ブトキシアクリルアミドのようなアミド型不飽和化合物；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのようなポリオレフィン型化合物；(メタ) アクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、マレイミド、N - フェニルマレイミド、N - メチルフェニルマレイミド、N - メトキシフェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - アルキルマレイミド、無水マレイン酸、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル(メタ) アクリレートマクロモノマー、ポリブチル(メタ) アクリレートマクロモノマー；ブチルクロトネート、ヘキシルクロトネート、グリセリンモノクロトネートのようなクロトネート；およびジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネートのようなイタコネート；並びにジメチルマレート、ジブチルマレートのようなマレートまたはフマレートから選択される、重合性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。

【0371】

コポリマーの好ましい例は、メチル(メタ) アクリレートおよび(メタ) アクリル酸のコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレートおよび(メタ) アクリル酸のコポリマー、メチル(メタ) アクリレート/エチル(メタ) アクリレートおよび(メタ) アクリル酸のコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびスチレンのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸および2 - ヒドロキシエチル(メタ) アクリレートのコポリマー、メチル(メタ) アクリレート/ブチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびスチレンのコポリマー、メチル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびヒドロキシフェニル(メタ) アクリル酸のコポリマー、メチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびポリメチル(メタ) アクリレートマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびポリメチル(メタ) アクリレートマクロモノマーのコポリマー、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、スチレンおよび(メタ) アクリル酸のコポリマー、メチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2 - ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートおよびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ) アクリレートおよびポリメチル(メタ) アクリレートマクロモノマーのコポリマー、メチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2 - ヒドロキシエチル(メタ) アクリレートおよびポリスチレンマクロモノマーのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2 - ヒドロキシエチル(メタ) アクリレートおよびポリメチル(メタ) アクリレートマクロモノマーのコポリマー、N - フェニルマレイミド、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸およびスチレンのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、N - フェニルマレイミド、モノ - [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル]スクシネートおよびスチレンのコポリマー、アリル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、N - フェニルマレイミド、モノ - [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル]スクシネートおよびスチレンのコポリマー、ベンジル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、N - フェニルマレイミド、グリセロ

ールモノ(メタ)アクリレートおよびスチレンのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレート、-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレートおよびスチレンのコポリマー、並びにベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、N-シクロヘキシリマレイミドおよびスチレンのコポリマーである。

本出願の文脈において用語「(メタ)アクリレート」は、アクリレート、並びに対応するメタクリレートを意味することが意図される。

【0372】

また、ヒドロキシスチレンホモ-もしくはコポリマー、またはノボラック型フェノール樹脂、例えば、ポリ(ヒドロキシスチレン)およびポリ(ヒドロキシスチレン-コ-ビニルシクロヘキサノール)、ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、並びにハロゲン化フェノールノボラック樹脂を使用することができる。より詳細には、例えばコモノマーとしてスチレンとの、例えば、メタクリル酸コポリマー、アクリル酸コポリマー、イタコン酸コポリマー、クロトン酸コポリマー、無水マレイン酸コポリマー、およびマレイン酸コポリマー、および部分的にエステル化されているマレイン酸コポリマーが含まれ、それぞれ、例えばJP 59-44615-B4(本明細書で使用されるとき、用語「JP-B4」は、審査済み日本国特許公報を意味する)、JP 54-34327-B4、JP 58-12577-B4およびJP 54-25957-B4、JP 59-53836-A、JP 59-71048-A、JP 60-159743-A、JP 60-258539-A、JP 1-152449-A、JP 2-199403-AおよびJP 2-199404-Aに記載されており、これらのコポリマーを、例えばUS 5650263に記載されているように、アミンと更に反応させることができ;更に、カルボキシル基を側鎖に有するセルロース誘導体を使用することができ、特に好ましいものは、例えば、US 4139391、JP 59-44615-B4、JP 60-159743-AおよびJP 60-258539-Aに記載されている、ベンジル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリル酸のコポリマー、並びにベンジルメタ(アクリレート)、(メタ)アクリル酸および他のモノマーのコポリマーである。

【0373】

上記の有機バインダーポリマーのうちでカルボン酸基を有するものに関して、感光性、被覆膜強度、被覆溶媒および化学耐性、並びに基材に対する接着性を改善する目的で、カルボン酸基の幾つかまたは全てを、グリシジル(メタ)アクリレートまたはエポキシ(メタ)アクリレートと反応させて、光重合性有機バインダーポリマーを得ることが可能である。例は、JP 50-34443-B4およびJP 50-34444-B4、US 5153095、T. Kudo et al. in J. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), p. 3594-3603、US 5677385およびUS 5650233に開示されている。

【0374】

バインダーの重量平均分子量は、好ましくは、500~1,000,000、例えば3,000~1,000,000、より好ましくは5,000~4,000,000である。

【0375】

これらの化合物は、単独で、または2種類以上の混合物として使用することができる。光感受性樹脂組成物中のバインダーの含有量は、全固形物に基づいて、好ましくは10~95重量%、より好ましくは15~90重量%である。

【0376】

更に、カラーフィルター中では、それぞれの色の総固形成分は、イオン性不純物捕捉剤、例えば、エポキシ基を有する有機化合物を含有することができる。総固形成分中のイオン性不純物捕捉剤の濃度は、一般に0.1重量%~10重量%の範囲である。

特に、顔料とイオン性不純物捕捉剤との上記に記載された組み合わせに関するカラーフィルターの例がEP 320264に提示されている。EP 320264に記載されているカラーフィルター配合物において、本発明の光開始剤、すなわち式IおよびIIの化合物がトリアジン開始剤化合物に置き換えできることが理解される。

10

20

30

40

50

【0377】

本発明の組成物は、追加的に、例えばJP 10221843-Aに記載されているように酸により活性化される架橋剤、並びに熱的におよび化学線放射により酸を生じ、架橋反応を活性化させる化合物を含むことができる。

本発明の組成物は、潜在顔料を含むこともでき、これは潜在顔料含有感光性パターンまたは被覆の熱処理の際に微細分散顔料に変換される。熱処理は、潜在顔料含有光画像形成層の暴露の後または現像の後で実施することができる。そのような潜在顔料は、可溶性顔料前駆体であり、これを、例えばUS 5879855に記載されているように化学、熱、光分解または放射線誘導法によって不溶性顔料に変換することができる。このそのような潜在顔料の変換は、化学線暴露により酸を生じる化合物を添加することによって、または酸性化合物を組成物に添加することによって増強することができる。したがって、本発明の組成物中に潜在顔料を含むカラーフィルターレジストを調製することもできる。10

【0378】

カラーフィルターレジスト、そのようなレジストの組成物および加工条件の例は、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; US 5368976; US 5800952; US 5882843; US 5879855; US 5866298; US 5863678; JP 06-230212-A; EP 320264; JP 09-269410-A; JP 10-221843-A; JP 01-090516-A; JP 10-171119-A, US 5821016, US 5847015, US 5882843, US 5719008, EP 881541またはEP 902327に提示されている。本発明の光開始剤を、例えば上記に例として提示されているようなカラーフィルターレジストに使用することができるか、またはそのようなレジストにおいて既知の光開始剤と部分的にまたは完全に置き換えることができる。本発明の新たな光開始剤の使用は、特定のバインダー樹脂、架橋剤および本明細書前記に提示されたカラーフィルターレジストの例の配合物に限定されることなく、染料もしくは有色顔料または潜在顔料と組み合わせたあらゆるラジカル重合性成分と一緒に使用して、感光性カラーフィルターインクまたはカラーフィルターレジストを形成することができることが、当業者によって理解される。20

【0379】

したがって、本発明の主題は、また、全て、透明な基材上に感光性樹脂および顔料を含み、基材の表面またはカラーフィルター層の表面のいずれかに透明な電極を提供し、前記感光性樹脂が多官能アクリレートモノマー、有機ポリマーバインダーおよび上記に記載された式IまたはIIの光重合性開始剤を含む、赤色、緑色および青色(RGB)の画素および場合により黒色のマトリックスを提供することにより調製されるカラーフィルターである。モノマーおよびバインダー成分、並びに適切な顔料は上記に記載されている。カラーフィルターの製造において、透明な電極層を、透明基材の表面に適用することができるか、または赤色、緑色および青色の画素、並びに黒色のマトリックスの表面に提供することができる。透明基材は、例えば、その表面に電極層を追加的に有することができるガラス基材である。30

カラーフィルターのコントラストを改善するために、異なる色の色領域の間に黒色マトリックスを適用することが好ましい。

【0380】

感光性組成物を使用して黒色マトリックスを形成し、黒色感光性組成物をパターン様暴露により(すなわち、適切なマスクを通して)フォトリソグラフィーでパターン形成して、透明基材上で赤色、緑色および青色着色領域を分離する黒色パターンを形成する代わりに、無機黒色マトリックスを使用することが代替的に可能である。そのような無機黒色マトリックスは、適切な画像形成方法により、例えばエッチレジストによるフォトリソグラフパターン形成を利用し、エッチレジストにより保護されていない領域の無機層をエッティングし、次いで残っているエッチレジストを除去することにより、透明基材の上に溶着さ40

10

20

30

40

50

れた（すなわち、スパッタリングされた）金属（すなわち、クロム）膜によって形成することができる。

【0381】

カラーフィルターの製造方法において、どのように、そしてどの工程で黒色マトリックスを適用できるかについて既知の異なる方法が存在する。上記で既に記述された赤色、緑色および青色（RGB）カラーフィルターの形成の前に、透明基材に直接適用することができるか、またはRGBカラーフィルターが基材に形成された後で適用することができる。

【0382】

液晶ディスプレー用のカラーフィルターの異なる実施態様において、US626796によると、黒色マトリックスを、RGBカラーフィルター画素担持基材の反対側の基材に適用することもできる。これは液晶層により前者から離れている。

【0383】

透明な電極層を、RGBカラーフィルター画素および場合により黒色マトリックスを適用した後に蒸着する場合、例えばUS5650263に記載されているように、保護層として追加的なオーバーコートフィルムを、電極層の蒸着の前にカラーフィルター層に適用することができる。

【0384】

カラーフィルターのオーバーコート層を形成するために、感光性樹脂または熱硬化性樹脂組成物が用いられる。本発明の感光性組成物を、そのようなオーバーコート層を形成するために使用することもでき、それは、組成物の硬化膜は、平坦性、硬度、化学および熱耐性、特に可視領域における透明性、基材への接着性および透明な伝導性膜、例えばITOフィルムをその上に形成する適合性に優れているからである。保護層の製造において、JP57-42009-A、JP1-130103-AおよびJP1-134306-Aに記載されているように、例えば基材を切断するスクライビングラインおよび固体画像センサーの結合パッドにおける保護層の不必要的部分を基材から除去するべきであると要望されている。これに関して、上記の熱硬化性樹脂を使用して、良好な精度で保護層を選択的に形成することは困難である。しかし、感光性組成物は、フォトリソグラフィーにより保護層の不必要的部分を容易に除去することを可能にする。

【0385】

本発明の感光性組成物を、加工における上記記載の困難と関係なく、適用されうる追加の層と関係なく、そしてカラーフィルターの設計の違いに関係なく、カラーフィルターの製造において、赤色、緑色および青色画素、並びに黒色マトリックスを生じるために使用することができることは、当業者にとって明らかである。着色画素を形成するための本発明の組成物の使用は、異なる設計およびそのようなカラーフィルターの製造方法によって制限されると考慮するべきではない。

【0386】

本発明の感光性組成物は、カラーフィルターを形成するために適切に使用することができるが、これらの用途に限定されるものではない。記録材料、レジスト材料、保護層、誘電体層、ディスプレー用途および表示要素、塗料、並びに印刷インクにも有用である。

【0387】

本発明の感光性組成物は、液晶ディスプレーにおける、より詳細には、スイッチング素子として薄膜トランジスター（TFT）を有するアクティブマトリックス型ディスプレーおよびスイッチング素子を持たないパッシブマトリックス型を含む反射型液晶ディスプレーにおける中間層の絶縁層または誘電層を製造するために適している。近年、液晶ディスプレーは、その厚さの少なさと軽量のために、例えば、ポケット型TVセットおよび情報伝達のための端末装置において広範囲に使用してきた。バックライトを使用する必要のない反射型液晶ディスプレーは特に需要があり、それは、極薄および軽量であり、電力消費を著しく低減できるからである。しかし、バックライトを、現在利用可能な透過型カラー液晶ディスプレーから取り外し、光反射板をディスプレーの下面に加えたとしても、

10

20

30

40

50

光を利用する効率が低く、実用的な輝度を有することが可能ではないという問題を起こす。

この問題の解決策として、光の利用効率を増強する多様な反射型液晶ディスプレーが提案されてきた。例えば、特定の反射型液晶ディスプレーは、反射機能を有する画素電極を含むように設計される。

反射型液晶ディスプレーは、絶縁基材および絶縁基材と空間を空けて対向する基材を含む。基材の間の空間には液晶が充填される。ゲート電極が、絶縁基材上に形成され、ゲート電極と絶縁基材の両方がゲート絶縁膜で覆われる。次いで半導体層が、ゲート電極の上有るゲート絶縁膜に形成される。ソース電極とドレイン電極も、半導体層に接触しているゲート絶縁膜上に形成される。したがって、ソース電極、ドレイン電極、半導体層およびゲート電極は互いに協同して、スイッチング素子としてボトムゲート型 TFT を構成する。

中間層絶縁膜が、ソース電極、ドレイン電極、半導体層およびゲート絶縁膜を覆って形成される。コンタクトホールが、中間層絶縁膜を通ってドレイン電極上に形成される。アルミニウム製画素電極が、中間層絶縁膜とコンタクトホールの内側側壁の両方に形成される。

【0388】

TFT のドレイン電極は、中間層絶縁膜を通して最終的に画素電極と接触する。中間層絶縁膜は、一般に粗面を有するように設計され、それによって画素電極は、広範囲の視野角（視界の角度）を得るために光を拡散する反射板として作用する。

反射型液晶ディスプレーは、画素電極が光反射板として作用するので、光の使用効率を著しく増強する。

上記に記述された反射型液晶ディスプレーにおいて、中間層絶縁膜は、フォトリソグラフィーにより凸部および凹部を有するように設計される。凸部および凹部の微細形状を表面粗さについてマイクロメートルのオーダーで形成および制御するため、およびコンタクトホールを形成するために、ポジティブおよびネガティブフォトレジストを使用するフォトリソグラフ法が使用される。これらのレジストのために、本発明の組成物は特に適している。

【0389】

本発明の感光性組成物は、更に、液晶ディスプレーパネルにおける液晶部分のセルの間隔を制御するスペーサーの製造に使用することができる。液晶ディスプレーの液晶層を通って透過したまたは反射された光の特性は、セルの間隔に応じて左右されるので、厚さの精度および画素アレイ全体の均等性は、液晶ディスプレーユニットの性能についての重要なパラメーターである。液晶セルにおいて、セル中の基材間の空間は、基材間のスペーサーとして低密度に分布されている直径が約数マイクロメートルのガラスまたはポリマー球体によって、一定に維持されている。したがって、スペーサーは、基材間が一定値の間隔を維持するために基材間に保持される。間隔は、球体の直径により決定される。スペーサーは、基材間に最小限の空間を確保する、すなわち、基材間の間隔が減少するのを防止する。しかし、これらは、基材が互いに離れていくこと、すなわち基材間の間隔が増加することを防止することはできない。加えて、このスペーサービーズを使用する方法は、スペーサービーズの直径の均等性およびパネルに対するスペーサービーズの均一な分散の困難さ、並びに画素アレイ領域におけるスペーサーの位置に応じた不均等な配向、輝度および/または光学開口度の減少についての問題を有する。大型の画像表示領域を有する液晶ディスプレーが、最近多くの注目を集めている。しかし、液晶セルの領域が増加することは、一般にセルを構成する基材の歪みを生み出す。液晶の層構造は、基材の変形により破壊される傾向がある。したがって、スペーサーが基材間の空間を一定に維持するために使用される場合でも、大型画像表示領域を有する液晶ディスプレーは、表示が妨害を受けるので実現不可能である。上記のスペーサー球体分散法の代わりに、スペーサーとして、セル間隔の中にカラムを形成する方法が提案されている。この方法では、樹脂のカラムが画素アレイ領域と対電極との間の領域にスペーサーとして形成され、規定のセル間隔を形成す

10

20

30

40

50

る。フォトリソグラフィーにおいて接着特性を有する感光性材料が、例えばカラーフィルターの製造方法において慣用的に使用される。この方法は、スペーサービーズを使用する従来の方法と比較して、スペーサーの位置、数および高さを自由に制御することができる点において有利である。カラー液晶ディスプレーパネルにおいて、そのようなスペーサーが、カラー フィルター要素の黒色マトリックスにおける非画像形成領域で形成される。したがって、感光性組成物を使用して形成されるスペーサーは、輝度および光学開口度を減少しない。

カラーフィルターのためにスペーサーを有する保護層を製造する感光性組成物は、JP 2000-81701-Aに開示されており、スペーサー材料のための乾燥膜型フォトレジストも、JP 11-174459-AおよびJP 11-174464-Aに開示されている。文書に記載されているように、感光性組成物、液体および乾燥膜フォトレジストは、少なくとも1つのアルカリまたは酸可溶性バインダーポリマー、ラジカル重合性モノマーおよびラジカル開始剤を含んでいる。幾つかの場合において、エポキシドおよびカルボン酸のような熱架橋性成分を追加的に含むことができる。

感光性組成物を使用してスペーサーを形成する工程は以下である：

感光性組成物を、基材、例えばカラーフィルターパネルに適用し、基材を前焼付けした後、マスクを通して光に暴露する。次に基材を現像液で現像し、パターン形成して所望のスペーサーを形成する。組成物が幾つかの熱硬化性成分を含有する場合は、通常、後焼成を実施して、組成物を熱的に硬化する。

本発明の光硬化性組成物は、高い感受性のために、(上記に記載されたような)液晶ディスプレーのためのスペーサーを製造するのに適している。

【0390】

本発明の感光性組成物は、また、液晶ディスプレーパネル、画像センサーなどに使用されるマイクロレンズアレイを製造するのに適している。

マイクロレンズは、検出器、ディスプレーおよび発光装置(発光ダイオード、横断および垂直空間レーザー)のような能動光電子工学装置に装着して光学入力または出力の品質を改善する、受動光学素子である。適用領域は広く、電気通信、情報技術、視聴覚サービス、太陽電池、検出器、固体光源、および光相互接続のような領域を網羅する。現在の光学系は、マイクロレンズとマイクロ光学素子の効率的な結合を得るために多様な技術を使用する。

マイクロレンズアレイは、ディスプレーの輝度を増加するために液晶ディスプレー装置のような非ルミネセンスディスプレー装置の画素領域において発光を凝縮するため、例えばファクシミリなどでこれらの装置の感度を改善するために使用されるライン画像センサーの光電変換領域への入射光を凝縮するためまたはそれに画像を形成する手段として、および液晶プリンターまたは発光ダイオード(LED)プリンターに使用される感光性手段に印刷される画像を形成するために使用される。

最も慣用的な用途は、電荷結合素子(CCD)のような固体画像検出装置の光検出器アレイの効率を改善するための使用である。検出器アレイにおいて、各検出器素子または画素において可能な限り多くの光を収集することが求められる。マイクロレンズが各画素の上に置かれる場合、レンズは、進入光を収集し、レンズよりもサイズが小さい作用領域に焦点を合わせる。

従来技術によると、マイクロレンズアレイは多様な方法により製造することができる。

(1) 平面形状のレンズのパターンを、従来のフォトリソグラフ技術などにより熱可塑性樹脂の上に描き、次いで熱可塑性樹脂を、樹脂が流動性を得る軟化点を超える温度に加熱し、それによってパターンの端に垂れ(いわゆる「リフローイング」)を起こす、凸レンズを得る方法(例えば、JP 60-38989-A、JP 60-165623-A、JP 61-67003-AおよびJP 2000-39503-Aを参照すること)。この方法において、使用される熱可塑性樹脂が感光性である場合、レンズのパターンは、この樹脂を光に暴露することによって得ることができる。

(2) 成形型またはスタンパーの使用によるプラスチックまたはガラス材料を形成する

10

20

30

40

50

方法。レンズ材料として、光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂をこの方法において使用することができる（例えば、WO 99/38035 を参照すること）。

(3) 感光性樹脂をアライナーの使用により所望のパターンで光に暴露すると、未反応モノマーが非暴露領域から暴露領域に移動し、その結果として、暴露領域が膨張する現象に基づく凸レンズを形成する方法（例えば、Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol. 5, No. 2, p. 118-123 (1987) and Vol. 6, No. 2, pp. 87-92(1988)を参照すること）。

支持基材の上面において、感光性樹脂層が形成される。その後、別個の遮光マスクの使用によって、感光性樹脂層が光に暴露されるように、感光性樹脂層の上面を水銀灯などの光によって照明する。その結果、感光性樹脂層の暴露部分が凸レンズの形状に膨張して、複数個のマイクロレンズを有する光凝縮層を形成する。10

(4) フォトマスクを樹脂と接触させない近接暴露技術により、感光性樹脂を光に暴露して、パターン端にかすみを起こし、それによって光化学反応生成物の量がパターン端のかすみの程度に応じて分布される、凸レンズを得る方法（例えば、JP 61-153602-A を参照すること）。

(5) 感光性樹脂を特定の強度分布の光に暴露して、光強度に応じた屈折率の分布パターンを形成する、レンズ効果を生じる方法（例えば、JP 60-72927-A および JP 60-166946-A を参照すること）。

本発明の感光性組成物を、光硬化性樹脂組成物を使用してマイクロレンズアレイを形成する上記に記述された方法のいずれかに使用することができる。20

【0391】

特定の部類の技術が、フォトレジストのような熱可塑性樹脂においてマイクロレンズを形成することに集中している。例は、参考文献SPIE 898, pp.23-25 (1988)においてPopoviciらにより公表されている。リフロー技術と呼ばれるこの技術は、熱可塑性樹脂にレンズの跡を画定する工程、例えば、フォトレジストのような感光性樹脂にフォトリソグラフィーにより画定する工程、続いてこの材料をそのリフロー温度を超えて加熱する工程を含む。表面張力がフォトレジストの島を引き寄せて、リフロー前の元の島と等しい量の球状キャップにする。このキャップは平凸マイクロレンズである。この技術の利点は、とりわけ、簡素さ、再現性、および発光または光検出光電子工学装置の上に直接組み込むことが可能である。30

幾つかの場合では、リフロー工程において球状キャップにリフローすることなく樹脂の島の中央がたるむことを避けるために、リフローイングの前に、オーバーコート層を長方形のパターン形状レンズユニットの上に形成する。オーバーコートは、永続的な保護層として作用する。被覆層は、また、感光性組成物から作製される。

マイクロレンズアレイは、例えばEP 0 9 3 2 2 5 6 に開示されているように、成形型またはスタンパーの使用により作製することもできる。平面マイクロレンズアレイの製造方法は以下である：離型剤を、凸部分が密に配列しているスタンパーの造形面に被覆し、高屈折率を有する光硬化性合成樹脂をスタンパーの造形面に設置する。次に、ベースガラス板を合成樹脂材料に押し付け、それによって、合成樹脂材料を広げ、合成樹脂材料を、紫外線の照射によりまたは加熱により硬化し、造形して、凸マイクロレンズを形成する。その後、スタンパーを剥がす。次いで、低屈折率を有する光硬化性合成樹脂材料を接着層として凸マイクロレンズに追加的に被覆し、カバーガラスプレートにしたガラス基材を合成樹脂材料に押し付け、それによって広げる。次いで合成樹脂材料を硬化して、最終的に平面マイクロレンズアレイが形成される。40

US 5 9 6 9 8 6 7 開示されているように、成形型を使用する同様の方法が、輝度を増強するためにカラー液晶ディスプレーパネルのバックライトユニットの一部として使用されるプリズムシートの製造に適用される。1つの側面にプリズム列を形成するプリズムシートを、バックライトの発光面に装着する。プリズムシートを作製するために、活性エネルギー線硬化性組成物を流し込み、金属、ガラスまたは樹脂製のレンズ成形型の中に広げ、プリズム列などのレンズ形状を形成し、その後、透明基材シートをその上に置き、硬化50

のために、活性エネルギー線放射供給源から活性エネルギー線を、シートを通して照射する。次いで調製されたレンズシートをレンズ成形型から離して、レンズシートを得る。

レンズの部分を形成するのに使用される活性エネルギー線硬化性組成物は、透明基材への接着性および適切な光学性を含む多様な特性を有さなければならない。

従来技術における少なくとも幾つかのフォトレジストを有するレンズは、光学スペクトルの青末端において光透過率が不十分なので、幾つかの用途において望ましくない。

本発明の光硬化性組成物が熱的および光化学的の両方において低い黄変特性を有するので、これらは、上記に記載されたマイクロレンズアレイの製造に適している。

【0392】

新規の放射線感受性組成物は、また、プラズマディスプレーパネル（PDP）の製造方法、特にバリアリップ、蛍光体層および電極の画像形成方法において使用されるフォトリソグラフ工程に適している。10

PDPは、ガス放出により光を放射することによって画像および情報を表示する平面ディスプレーである。パネルの構造および操作方法によって、2つの型、すなわちDC（直流）型およびAC（交流）型が知られている。

例として、DC型カラーPDPの原理を簡素に説明する。DC型カラーPDPにおいて、2つの透明基材（一般にガラス板）の間に介在する空間が、透明基材の間に挿入された格子バリアリップにより多数の微小セルに分けられる。個別のセルにおいて、HeまたはXeのような放出ガスが封入される。各セルの後壁には蛍光層があり、それは、放出ガスの放出により生じた紫外光線により励起され、3原色の可視光線を放射する。2つの基材の内面には、電極が、関連するセルにそれぞれ対向して配置される。一般に、陰極は、NEESAガラスのような透明な導電性材料の膜で形成される。高電圧が、前壁と後壁に形成されたこれらの電極の間に印可されると、セルに封入された放出ガスがプラズマ放出を誘発し、同時に放射される紫外光線によって、赤色、青色および緑色の蛍光要素を刺激して発光させ、画像の表示を行う。フルカラーディスプレー系において、3つの蛍光要素は、上記に記述された3原色の赤色、青色および緑色が幾つか一緒に1つの画素を形成する。20

DC型PDPにおけるセルは、格子の成分バリアリップにより分けられているが、AC型PDPにおけるセルは、基材面の上に互いに平行に配置されているバリアリップにより分けられている。いずれの場合においても、セルはバリアリップで分けられている。これらのバリアリップは、誤放出または隣接放出セル間の漏話排除し、理想的な表示を確実にするために、発光放出を固定領域内に限定することが意図される。30

【0393】

本発明の化合物は、また、画像記録または画像複製（コピー、複写）用の1層またはそれ以上の層の材料の製造における用途が見出され、これは、単色または多色であることができる。更に、材料は、カラー校正刷り系に適している。この技術において、マイクロカプセルを含有する配合物を適用することができ、画像生成のためには、放射線硬化の後に熱処理を続けることができる。そのような系および技術、並びにこれらの用途は、例えば、U.S.5,376,459に開示されている。

【0394】

式IおよびIIの化合物は、ホログラフデータ記憶用途における光開始剤としても適している。前記光開始剤は、ラジカルを生成し、ブルーレーザー放射によりモノマーの重合を開始し、ホログラフデータ記憶に適している。ブルーレーザーの波長範囲は、390～420nm、好ましくは400～410nmであり、特に405nmである。ホログラフ記憶系（ホログラフ記録媒体）は、例えば、素早い呼び出し時間で大量のデータを記録および検索するために使用される。例えば本発明の光開始剤は、例えばWO03/021358に記載されている系のために特に適している。40

ホログラフデータ記憶系は、好ましくは、低屈折率マトリックス前駆体と高屈折率光重合性モノマーとのマトリックス網状構造から構成される。

マトリックス前駆体および光活性モノマーは、(a)マトリックス前駆体が硬化の際に50

重合される反応が、光活性モノマーがパターン、例えばデータの書き込みの際に重合される反応と無関係であるように、および(b)マトリックスポリマーと、光活性モノマーの重合により得られるポリマー(フォトポリマー)が、互いに適合性があるように選択することができる。光記録材料、すなわち、マトリックス材料+光活性モノマー、光開始剤および/または添加剤が、少なくとも約 10^5 Pa、一般に約 10^5 Pa~約 10^9 Paの弾性率を示す場合に、マトリックスが形成されたと考慮される。

媒質マトリックスは、その場の重合により形成され、「溶解」され、かつ非反応のままである光重合性モノマーの存在下で、架橋網状構造として生じる。未反応の光重合性モノマーを含有するマトリックスは、他の手段により、例えば、光反応性液体モノマーが均質に分布されている固体樹脂マトリックス材料を使用して、形成することもできる。次いで、単色暴露は、ホログラフパターンを生成し、それは、光強度分布に従って、固体前形成マトリックスにおいて光反応性モノマーを重合する。未反応モノマー(光強度が最小限であった)は、マトリックスを通して拡散して、屈折率の変調を生じ、それは、モノマーとマトリックスの屈折率の差によりおよびモノマーの相対的体積分率により決定される。記録層の厚さは、数マイクロメートルから1ミリメートルの厚さまでの範囲である。そのような厚いホログラフデータ記憶層のため、光開始剤は、光重合の程度が記録層への暴露深さに依存するのを可能な限り少なくすることを確実にするレーザー波長で層透過性するために、高い光反応性と低い吸光度とを組み合わせることが必要である。10

本発明の光開始剤は、405nmにおいて高い反応性と低い吸光度とを組み合わせ、この用途に適していることが見出された。染料および増感剤も配合物に添加することができる。ブルーレーザー放射に適切な染料および増感剤は、例えば、クマリン、キサントン、チオキサントンである(上記のリストを参照すること)。20

特に関連するものは、上記に提示された項目1、2および3に記述されたチオキサントン、クマリンおよびベンゾフェノンである。

光開始剤は、ホログラフデータ記憶に必要とされるように、厚層におけるモノマーの光重合を高い感受性で可能にし、ブルーレーザー放射に感受性のある記録層を生じることが見出された。光開始剤は、20ミクロン厚の感光性層中に2~8重量%の濃度で適用される場合、レーザー波長で0.4未満、好ましくは0.2未満の、光開始剤を含む層の吸光度を生じる。30

【0395】

光開始剤は、特に、例えば340~450nmの範囲のUV波長で最大限の吸光度を有する、上記に記載されたポリマーおよび有機光開始剤を含む、光学物品(例えば、光導波路)またはホログラフ記録媒体の調製に適しており、ここで屈折率コントラスト調整感受性は、 3×10^{-6} n/(mJ/cm²)を超える。例えば、ポリマーは、成分1および成分2を含む材料を重合することにより形成され、ここで成分1は、NCO末端プレポリマーを含み、成分2は、ポリオールを含む。成分1は、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、チレンビスシクロヘキシルイソシアネートの誘導体である。成分2は、例えば、プロピレンオキシドのポリオールである。好ましくは、光活性モノマーは、アクリレートモノマーである。そのような媒質において、書き込みにより誘発される収縮は、通常、0.25%未満である。40

【0396】

更に光硬化は、インクの乾燥時間がグラフィック製品の生産速度にとって重要な要因であり、1秒の何分の一のオーダーであるべきなので、印刷にとって極めて重要である。UV硬化性インクは、スクリーン印刷およびオフセットインクにとって特に重要である。

【0397】

上記に既に記述したように、新規の混合物は、印刷版の製造にも極めて適している。この用途は、例えば、可溶性直鎖ポリアミドまたはスチレン/ブタジエンおよび/もしくはスチレン/イソブレンゴム、カルボキシル基を含有するポリアクリレートまたはポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコールまたはウレタンアクリレートと光重合性モノマ50

一、例えば、アクリルアミドおよび／もしくはメタクリルアミド、またはアクリレートおよび／もしくはメタクリルレート、並びに光開始剤の混合物を使用する。これらの系の膜および板（湿潤または乾燥）を、印刷された原本のネガティブ（またはポジティブ）で暴露し、続いて未硬化部分を適当な溶媒または水溶液を使用して洗い流す。

光硬化が用いられる別の分野は、例えば金属板または管の被覆、缶または瓶のキャップの被覆の場合、金属の被覆であり、例えばPVCに基づく床または壁仕上げ材の場合、ポリマー被覆の光硬化である。

紙被覆の光硬化の例は、ラベル、レコードジャケットおよびブックカバーの無色のワニス塗りである。

【0398】

また興味深いものは、複合材組成物から作製される造形物品を硬化するための新規の光開始剤の使用である。複合材合成物は、自立マトリックス材料、例えば、ガラス纖維織物、あるいは例えば、植物纖維から構成され〔K. -P. Mieck, T. Reusmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370を参照すること〕、これは、光硬化配合物で含浸されている。新規の化合物を使用して製造される複合材合成物を含む造形部分は、高いレベルの機械的安定性および抵抗性を達成する。新規の化合物は、例えばEP7086に記載されているように、成形、含浸および被覆組成物における光硬化剤として用いることもできる。そのような組成物の例は、硬化活性および黄変耐性に関して厳格な要件に付されるゲルコート樹脂、および纖維補強成形体、例えば平面であるかまたは長手方向もしくは横方向の波形を有する光拡散パネルである。手積み、吹き付け積み、遠心分離流し込みまたはフィラメント巻きのような、そのような成形体を製造する技術が、例えばP.H. Seldenにより"Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967において記載されている。これらの技術により製造することができる物品の例は、ポート、ファイバーポート、ガラス纖維補強プラスチックで両面被覆されたチップボードパネル、管、容器などである。成形、含浸および被覆組成物の更なる例は、波形シートおよび紙積層品のような、ガラス纖維を含有する成形体（GRP）のためのUP樹脂ゲルコートである。紙積層品は、尿素樹脂またはメラミン樹脂に基づいていることができる。積層品の製造の前に、ゲルコートを支持体（例えば、膜）上に製造する。新規の光硬化性組成物は、樹脂の流し込み、または物品、例えば電子部品などの埋め込みに使用することもできる。

【0399】

本発明の組成物または化合物は、照射および非照射領域の屈折率における差の発生を利用して、ホログラフ、導波管、光スイッチの製造に使用することができる。

【0400】

画像形成技術のためおよび情報担体の光学的生成のための光硬化性組成物の使用も重要である。そのような用途では、上記に既に記載したように、支持体に適用された層（湿潤または乾燥）がUVまたは可視光線により例えばフォトマスクを通して像様式に照射され、層の非曝露領域が現像液での処理によって除去される。金属への光硬化性層の適用は電着により実施することもできる。曝露領域は、架橋によって高分子量になり、したがって不溶性であり、支持体上に残る。適当な着色は、可視画像を生成する。支持体が金属化層である場合、金属は、曝露および現像の後、非曝露領域でエッティングにより除かれるか、電気めっきにより補強される。この方法において、電子回路およびフォトレジストを製造することが可能である。画像形成材料において使用される場合、新規の光開始剤は、いわゆるプリントアウト画像を生じることのない優れた性能を提供し、それによって色変化は放射により誘導される。そのようなプリントアウト画像を形成するために、異なる染料および／またはそれらのロイコ形態が使用され、そのようなプリントアウト画像系の例は、WO96/41240、EP706091、EP511403、US3579339およびUS4622286において見出すことができる。

【0401】

新規の光開始剤は、また、連続堆積方法により製造される多層層回路基板の誘電体層を

10

20

30

40

50

形成する光パターン形成性組成物に適している。

【0402】

本発明は、上記に記載されたように、着色および非着色塗料およびワニス、粉末被覆、印刷インク、印刷版、接着剤、感圧接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子部品用フォトレジスト、電気めっきレジスト、液体および乾燥膜の両方用のエッチレジスト、はんだレジストを製造するための、多様なディスプレー用途におけるカラーフィルターを製造する、プラズマディスプレーパネル（例えば、バリアリブ、蛍光層、電極）、エレクトロルミネセンスディスプレーおよびLCD（例えば、中間絶縁層、スペーサー、マイクロレンズアレイ）の製造方法において構造体を生成するレジストとしての、ホログラフデータ記憶（HDS）のための、電気および電子部品を封入するための組成物としての、磁気記録材料、マイクロメカニカル部品、導波管、光スイッチ、めっきマスク、エッチマスク、カラー校正刷り系、ガラスファイバーケーブル被覆、スクリーン印刷ステンシルを製造するための、立体リソグラフィーによる三次元物体を製造するための、並びに画像記録材料としての、ホログラフ記録、マイクロエレクトロニクス回路、脱色材料、画像記録材料用の脱色材料ための、マイクロカプセルを使用する画像記録材料のための、プリント回路基板の連続堆積層における誘電層の形成に使用されるフォトレジスト材料としての、組成物を提供する。10

【0403】

写真情報記録のために使用される基材には、例えば、ポリエステル、酢酸セルロースの膜、またはポリマー被覆紙が含まれ、オフセット印刷版用の基材は、特別に処理されたアルミニウムであり、印刷回路を製造するための基材は、銅張り積層であり、集積回路を製造するための基材は、例えばシリコンウェハーである。写真材料およびオフセット印刷版用の感光性層の層厚は、一般に約0.5 μm～10 μmであり、一方、印刷回路では、0.1 μm～約100 μmである。基材の被覆の後、溶媒は、一般に乾燥により除去され、基材上にフォトレジストの被覆が残る。20

【0404】

基材の被覆は、基材に液体組成物、溶液または懸濁液を適用することによって実施することができる。溶媒およびその濃度の選択は、主に組成物の種類および被覆技術によって左右される。溶媒は不活性であるべきであり、すなわち成分と化学反応を起こすべきではなく、被覆後の乾燥の間に再び除去することができるべきである。適切な溶媒の例は、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、N-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、n-ブチルアセテート、エチル3-エトキシプロピオネート、2-メトキシブロピルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、2-ペンタノンおよび乳酸エチルのような、ケトン、エーテルおよびエステルである。30

溶液は、既知の被覆技術、例えば、スピンドルコーティング、浸漬被覆、ナイフコーティング、流し塗り、刷毛塗り、吹付け、特に静電吹付けおよびリバースロールコーティングにより、また電気泳動塗装により基材に均等に適用される。感光層を仮の軟質支持体に適用し、次いで積層により層を移転して最終基材、例えば、銅張り回路基板またはガラス基材を被覆することも可能である。40

適用量（被覆厚）および基材（層支持体）の性質は、所望の適用分野によって左右される。被覆厚の範囲は、一般に、約0.1 μm～100 μm超、例えば0.1 μm～1 cm、好みしくは0.5 μm～1000 μmの値を含む。

【0405】

基材の被覆の後、溶媒は、一般に乾燥により除去されて、基材上に実質的にフォトレジストの乾燥レジスト膜が残る。

【0406】

新規の組成物の感光性は、一般に約150 nm～600 nm、例えば190～600 nm（UV～可視領域）にわたることができる。適切な放射線は、例えば、日光、または人工光源50

からの光に存在する。したがって、多数の非常に異なる種類の光源が用いられる。点光源および配列（「ランプカーペット」）の両方が適切である。例は、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ、低圧、中圧、高圧および超高压水銀灯、可能であれば金属ハロゲン化物でドープされているもの（金属ハロゲンランプ）、マイクロ波励起金属蒸気ランプ、エキシマーランプ、超化学線蛍光管、蛍光灯、アルゴン白熱灯、電子閃光灯、写真用投光ランプ、発光ダイオード（LED）、電子ビームおよびX線である。ランプと、本発明に従って暴露される基材との間隔は、意図される用途、並びにランプの種類および出力に応じて変わることができ、例えば、2 cm ~ 150 cm であることができる。レーザー光源、例えば、157 nmで暴露する F₂ エキシマーレーザー、248 nmで暴露する KrF エキシマーレーザーおよび193 nmで暴露する ArF エキシマーレーザーのようなエキシマーレーザーも適している。可視領域のレーザーを用いることもできる。10

【0407】

用語「像様式」暴露には、予め決められたパターンを含むフォトマスク、例えばスライド、クロムマスク、ステンシルマスクまたはレクチルを通した暴露、並びに例えばコンピューター制御により被覆基材の表面上を移動し、このようにして画像を生成するレーザーまたは光ビームによる暴露の両方を含む。この目的に適切な UV レーザー暴露系は、例えば、Etec and Orbotechにより提供される（DP-100（商標）DIRECT IMAGING SYSTEM）。レーザー光源の他の例は、例えば、157 nmで暴露する F₂ エキシマーレーザー、248 nmで暴露する KrF エキシマーレーザーおよび193 nmで暴露する ArF エキシマーレーザーのようなエキシマーレーザーである。更に適切なものは、固体UVレーザー（例えば、ManiaBarcoからのGemini、PENTAXからのDI-2050）および405 nmの出力を有するバイオレットレーザーダイオード（PENTAXからのDI-2080、DI-PDP）である。可視領域のレーザーを用いることもできる。そしてコンピューター制御照射も、電子ビームによって達成することができる。例えば、A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. AndreによりJournal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107 p. 275-281において、およびK. P. NicolayによりOffset Printing 1997, 6, p. 34-37において記載されているように、画素を1個ずつアドレスしてデジタル画像を生成することができる液晶製のマスクの使用も可能である。20

材料の像様式曝露の後、そして現像の前に、短時間の熱処理を実施することが有益である。現像の後、熱後焼付けを実施して、組成物を硬化し、微量の溶媒を全て除去することができる。用いる温度は、一般に50 ~ 250、好ましくは80 ~ 220 であり、熱処理の持続時間は、一般に0.25 ~ 60 分間である。30

【0408】

光硬化性組成物は、追加的に、例えばDE4013358に記載されているような印刷版又フォトレジストを製造する方法に使用することができる。そのような方法において、組成物を、像様式照射の前、それと同時または後で、少なくとも400 nmの波長の可視光線に、マスクを用いることなく、短時間暴露する。

【0409】

曝露および適用される場合は熱処理の後、感光性被覆の非曝露領域を、それ自体既知の方法により現像液で除去する。40

【0410】

既に記述されているように、新規の組成物を、アルカリ水溶液または有機溶媒で現像することができる。特に適切な水性アルカリ現像液は、水酸化テトラアルキルアンモニウムまたはアルカリ金属ケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物および炭酸塩の水溶液である。所望であれば、微量の湿潤剤および/または有機溶媒をこれらの溶液に添加することもできる。現像液に少量で添加することができる典型的な有機溶媒の例は、シクロヘキサン、2-エトキシエタノール、トルエン、アセトンおよびこのような溶媒の混合物である。基材に応じて、また、溶媒、例えば有機溶媒を、または上記に記述したように、アルカリ水溶液とそのような溶媒との混合物を、現像液として使用することができる。溶媒現像に特に有用な溶媒には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノ50

ール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、n-ブチルアセテート、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、2-ペントノン、イブシロン-カプロラクトン、ガムマ-ブチロールアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、イブシロン-カルプロラクタムおよびN-メチル-ピロリジノンが含まれる。場合により、水を、依然として明澄な溶液が得られるレベルおよび光感受性組成物の非暴露領域の十分な可溶性が維持されるレベルまで、これらの溶媒に加えることができる。

10

【0411】

したがって本発明は、また、エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、すなわち、少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を含有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー化合物の光重合の方法であって、これらの化合物に、上記に記載された式IまたはIIの少なくとも1つの光開始剤を添加し、得られた組成物を特に150~600nm、特に190~600nmの波長の光の電磁放射線により、電子ビームまたはX線により照射することを含む方法を提供する。

【0412】

本発明は、更に、少なくとも一面が上記に記載された組成物で被覆されている被覆基材を提供し、被覆基材を像様式暴露に付し、次いで非暴露部分を現像液で除去する、レリーフ像の写真生成の方法を記載する。像様式暴露は、マスクを通した照射により、または上記に既に記載したように、レーザーもしくは電子ビームによって実施することができる。この文脈において特に有益なものは、上記で既に記述されているレーザービーム暴露である。

20

【0413】

本発明の化合物は、良好な熱安定性および低い揮発性を有し、空気(酸素)の存在下での光重合にも適している。更に、光重合の後で組成物において低い黄変しか起こさない。

【0414】

下記の実施例は本発明をより詳細に説明する。記載の残りの部分および請求項において、部および百分率は、特に記述のない限り重量に基づく。3個を超える炭素原子を有するアルキル基が、以下の実施例において特定の異性体の記述がなく言及される場合、それぞれの場合でn個の異性体が意図される。

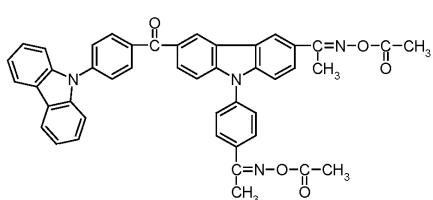
30

【0415】

実施例1：1-{9-[4-(1-アセトキシイミノエチル)-フェニル]-6-(4-カルバゾール-9-イル-ベンゾイル)-カルバゾール-3-イル}-エタノンオキシムO-アセテートの合成

【0416】

【化138】



40

【0417】

1.a 1-(4-カルバゾール-9-イル-フェニル)-エタノン
DMSO(50mL)中のカルバゾール(5.02g)に、4-フルオロアセトフェノン(3.45g)およびK₂CO₃(10.4g)を加え、混合物を135℃で一晩攪拌した。混合物を水に注いで沈殿物を得て、それを濾過により単離し、水で洗浄した。このよ

50

うにして得た粗生成物を、T B M E (tert - プチルメチルエーテル) からの再結晶により更に精製して、生成物を明褐色の固体として得た。構造を ^1H - N M R スペクトル (C D C 1₃) により確認した。

【表 1】

δ [ppm]: 2.71 (s, 3H), 7.32 (ddd, 2H), 7.41-7.50 (m, 4H), 7.72 (d, 2H), 8.15 (d, 2H), 8.21 (d, 2H).

1 . b 1 - { 4 - [3 - アセチル - 6 - (4 - フルオロ - ベンゾイル) - カルバゾール - 9 - イル] - フェニル } - エタノン

C H₂ C l₂ (1 5 0 mL) 中の 1 - (4 - カルバゾール - 9 - イル - フェニル) - エタノン (5 . 7 1 g) に、p - フルオロベンゾイルクロリド (3 . 1 7 g) および A l C l₃ (5 . 4 1 g) を 0 度で加えた。室温で一晩攪拌した後、塩化アセチル (1 . 7 3 g) および A l C l₃ (2 . 9 3 g) を 0 度で更に加え、混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、粗生成物を C H₂ C l₂ で 2 回抽出した。合わせた有機層を H₂ O およびブラインで洗浄し、M g S O₄ で乾燥し、濃縮して、残渣を得て、それを高温 T B M E で洗浄することにより精製した。白色の固体として得た生成物の構造を、 ^1H - N M R スペクトル (C D C 1₃) により確認した。

【表 2】

δ [ppm]: 2.73 (s, 3H), 2.75 (s, 3H), 7.23 (t, 2H), 7.48 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.91 (dd, 2H), 7.99 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.28 (d, 2H), 8.66 (s, 1H), 8.80 (s, 1H).

1 . c 1 - { 4 - [3 - アセチル - 6 - (4 - カルバゾール - 9 - イル - ベンゾイル) - カルバゾール - 9 - イル] - フェニル } - エタノン

D M S O (4 0 mL) 中の 1 - { 4 - [3 - アセチル - 6 - (4 - フルオロ - ベンゾイル) - カルバゾール - 9 - イル] - フェニル } - エタノン (4 . 0 g) に、カルバゾール (1 . 7 9 g) および K₂ C O₃ (3 . 6 9 g) を加え、混合物を 1 4 0 度で一晩攪拌した。混合物を水に注ぎ、粗生成物を C H₂ C l₂ で 2 回抽出した。合わせた有機層を H₂ O およびブラインで洗浄し、M g S O₄ で乾燥し、濃縮して、それを高温 T B M E で洗浄することにより精製した。黄色の固体として得た生成物の構造を、 ^1H - N M R スペクトル (C D C 1₃) により確認した。

【表 3】

δ [ppm]: 2.74 (s, 3H), 2.76 (s, 3H), 7.34 (t, 2H), 7.45-7.51 (m, 3H), 7.57 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 8.10-8.19 (m, 6H), 8.29 (d, 2H), 8.81 (s, 1H), 8.87 (s, 1H).

1 . d 1 - { 9 - [4 - (1 - ヒドロキシイミノエチル) - フェニル] - 6 - (4 - カルバゾール - 9 - イル - ベンゾイル) - カルバゾール - 3 - イル } エタノンオキシム

D M A (3 0 mL) 中の 1 - { 4 - [3 - アセチル - 6 - (4 - カルバゾール - 9 - イル - ベンゾイル) - カルバゾール - 9 - イル] - フェニル } - エタノン (2 . 7 5 g) に、水 (4 mL) に溶解したヒドロキシリルアミン塩酸塩 (0 . 7 0 2 g) および酢酸ナトリウム (0 . 9 8 4 g) を加えた。1 0 0 度で 3 時間攪拌した後、反応混合物を水に注いで沈殿物を得て、それを濾過により単離した。このようにして得られた粗生成物を更に精製することなく次の反応に使用した。主要生成物 (1 . d) の構造を ^1H - N M R スペクトル (C D C 1₃) により確認した。

【表4】

δ [ppm]: 2.39 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 7.33 (t, 2H), 7.42-7.52 (m, 4H), 7.58 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.76-7.82 (m, 3H), 7.93 (d, 2H), 8.07 (d, 1H), 8.12 (d, 2H), 8.17 (d, 2H), 8.47 (s, 1H), 8.76 (s, 1H).

1 . e 1 - { 9 - [4 - (1 - アセトキシミノエチル) - フェニル] - 6 - (4 - カルバゾール - 9 - イル - ベンゾイル) - カルバゾール - 3 - イル } エタノンオキシム O - アセテート

THF (30 mL) 中の 1 - { 9 - [4 - (1 - ヒドロキシミノエチル) - フェニル] - 6 - (4 - カルバゾール - 9 - イル - ベンゾイル) - カルバゾール - 3 - イル } - エタノンオキシム (2.72 g) に、トリエチルアミン (1.81 mL) および塩化アセチル (0.92 mL) を 0 度で滴加した。0 度で 3 時間攪拌した後、反応混合物を水に注いだ。生成物を酢酸エチルで 2 回抽出し、合わせた有機層を H₂O で洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、濃縮して残渣を得て、それを、溶離剤としてヘキサン / 酢酸エチル / CH₂Cl₂ = 4 / 3 / 3 ~ 2 / 5 / 3 を用いるシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより精製した。黄色の固体として得た生成物 (1 . e) の構造を、¹H-NMR スペクトル (CDCl₃) により確認した。

【表5】

δ [ppm]: 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 7.33 (t, 2H), 7.43-7.49 (m, 3H), 7.52 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.04-8.18 (m, 7H), 8.61 (s, 1H), 8.78 (s, 1H).

【0418】

実施例 2 ~ 4 :

対応する試薬を使用し、実施例 1 に記載された手順に従って実施例 2 ~ 4 の化合物を調製した。化合物およびその特性を表 1 に記載した。

【0419】

【表6】

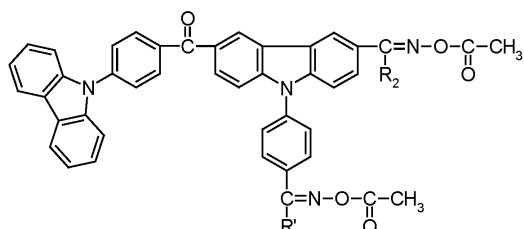


表1

実施例	R ₂ および R' ₂	外観 / ¹ H-NMR (CDCl ₃); δ [ppm]
2	R ₂ = CH ₃ R' ₂ = n-C ₇ H ₁₅	黄色固体 / 0.90 (t, 3H), 1.24-1.50 (m, 8H), 1.63-1.73 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.94 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.53 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.93 (dd, 1H), 8.03 (d, 2H), 8.08-8.18 (m, 5H), 8.61 (s, 1H), 8.78 (s, 1H).
3	R ₂ = n-C ₇ H ₁₅ R' ₂ = CH ₃	黄色固体 / 0.85 (t, 3H), 1.20-1.47 (m, 8H), 1.58-1.68 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.99 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.43-7.49 (m, 3H), 7.52 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.87 (d, 1H), 8.04-8.19 (m, 7H), 8.58 (s, 1H), 8.79 (s, 1H).
4	R ₂ = n-C ₇ H ₁₅ R' ₂ = n-C ₇ H ₁₅	黄色固体 / 0.85 (t, 3H), 0.91 (t, 3H), 1.20-1.50 (m, 16H), 1.59-1.62 (m, 4H), 2.29 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.93-3.02 (m, 4H), 7.34 (t, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.50 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.86 (d, 1H), 8.03 (d, 2H), 8.08 (d, 1H), 8.13 (d, 2H), 8.17 (d, 2H), 8.58 (s, 1H), 8.79 (s, 1H).

10

20

30

50

【0420】

実施例5～22：

対応する試薬を使用し、実施例1および／または実施例8（下記に記載されている）に記載された手順に従って実施例5～22の化合物を調製した。オキシム化反応を、場合により、酢酸ナトリウムの代わりにピリジンの存在下で実施することができる。化合物およびその特性を表2に記載した。

【0421】

実施例8：

8 a . 6 - オクタノイル - 3 - (2 - チエニル) - 9 H - カルバゾール

出発材料として（Bulletin of the Chemical Society of Japan (1981), 54(6), 1897-108）に従って得た）塩化オクタノイル、2 - チオフェンカルボニルクロリドおよび9 - ベンジルカルバゾールを使用し、実施例1 b に記載されたとおりに反応させることによって、窒素原子でベンジル保護のない生成物、すなわち 6 - オクタノイル - 3 - (2 - チエニル) - 9 H - カルバゾールを得た。構造を¹ H - NMRスペクトル (CDCl₃) により確認した。

【表7】

δ [ppm]: 0.88 (t, 3H), 1.22-1.44 (m, 8H), 1.82 (quint, 2H), 3.10 (t, 2H), 7.23 (t, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.76 (d, 2H), 8.07 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 9.04 (bs, 1H).

20

8 b . 1 - { 4 - [6 - オクタノイル - 3 - (2 - チエニル) - カルバゾール - 9 - イル] - フェニル } - エタノン

この変換は、実施例1 c に記載されたものと同様の条件で実施した。構造を¹ H - NMRスペクトル (CDCl₃) により確認した。

【表8】

δ [ppm]: 0.86 (t, 3H), 1.23-1.47 (m, 8H), 1.82 (quint, 2H), 2.73 (s, 3H), 3.15 (t, 2H), 7.24 (dd, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.75-7.77 (m, 2H), 8.06 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.27 (d, 2H), 8.79 (s, 1H), 8.83 (s, 1H).

30

8 c . 1 - { 4 - [6 - アセトキシイミノ - オクチル - 3 - (2 - チエニル) - カルバゾール - 9 - イル] - フェニル } - エタノンオキシム O - アセテート

ケトンから酢酸オキシムへの変換は、実施例1 d および1 e に記載されたとおりに実施した。結果を表2に提示した。

【0422】

【表9】

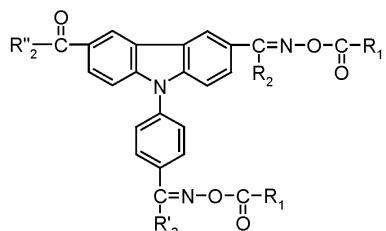


表2

実施例	R ₂ , R' ₂ および R'' ₂	外観 / ¹ H-NMR (CDCl ₃); δ [ppm]
5	R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 2-フリル	ベージュ色の固体 / 2.31 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 6.64 (m, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.77 (m, 1H), 7.92 (d, 1H), 8.04 (d, 2H), 8.18 (d, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.92 (s, 1H)
6	R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 2-フリル	ベージュ色の固体 / 1.24 (t, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.65 (t, 2H), 3.35 (t, 2H), 4.17 (q, 2H), 6.65 (m, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.77 (m, 1H), 7.88 (d, 1H), 8.05 (d, 2H), 8.18 (d, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.91 (s, 1H)
7	R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 2-チエニル	ベージュ色の固体 / 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 7.23 (dd, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.05 (m, 3H), 8.57 (s, 1H), 8.77 (s, 1H)
8	R ₁ = CH ₃ R ₂ = n-C ₇ H ₁₅ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 2-チエニル	ベージュ色の固体 / 0.84 (t, 3H), 1.20-1.48 (m, 8H), 1.60-1.68 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.96 (t, 2H), 7.28 (dd, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.87 (d, 1H), 8.05 (m, 3H), 8.54 (s, 1H), 8.77 (s, 1H)
9	R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃ R' ₂ = iso-C ₄ H ₉ R'' ₂ = 2-チエニル	ベージュ色の固体 / 1.05 (d, 6H), 2.03 (m, 1H), 2.30 (s, 6H), 2.54 (s, 3H), 2.89 (d, 2H), 7.23 (dd, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.92 (d, 1H), 7.95-8.07 (m, 3H), 8.58 (s, 1H), 8.77 (s, 1H)
10	R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 2-チエニル	ベージュ色の固体 / 1.21 (t, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.63 (t, 2H), 3.28 (t, 2H), 4.16 (q, 2H), 7.21 (dd, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.85 (d, 1H), 8.03 (m, 3H), 8.52 (s, 1H), 8.74 (s, 1H)
11	R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 3-チエニル	白色の固体 / 1.24 (t, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.63 (t, 2H), 3.32 (t, 2H), 4.16 (q, 2H), 7.42-7.48 (m, 3H), 7.63-7.67 (m, 3H), 7.88 (d, 1H), 8.00 (m, 1H), 8.05 (m, 3H), 8.54 (s, 1H), 8.73 (s, 1H)
12	R ₁ = OC ₂ H ₅ R ₂ = CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ R' ₂ = CH ₃ R'' ₂ = 2-チエニル	黄色固体 / 1.24 (t, 3H), 1.39-1.44 (m, 6H), 2.52 (s, 3H), 2.66 (t, 2H), 3.31 (t, 2H), 4.13 (q, 2H), 4.35-4.43 (m, 4H), 7.24 (dd, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.74-7.77 (m, 2H), 7.88 (dd, 1H), 8.03-8.08 (m, 3H), 8.56 (s, 1H), 8.77 (s, 1H).

10

20

30

40

実施例	R ₂ , R' ₂ および R'' ₂	外観 / ¹ H-NMR (CDCl ₃); δ [ppm]
13	R ₁ =フェニル R ₂ =CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =2-チエニル	ベージュ色の固体 / 1.24 (t, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.75 (t, 2H), 3.47 (t, 2H), 4.16 (q, 2H), 7.24 (dd, 1H), 7.48-7.56 (m, 6H), 7.62-7.68 (m, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.98 (dd, 1H), 8.08 (dd, 1H), 8.13-8.20 (m, 6H), 8.66 (s, 1H), 8.80 (s, 1H)
14	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =3-メチルチオフェン-2-イル	白色の固体 / 1.23 (t, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 6H), 2.64 (t, 2H), 3.30 (t, 2H), 4.15 (q, 2H), 7.05 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.88 (d, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.05 (d, 2H), 8.52 (s, 1H), 8.71 (s, 1H)
15	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =4-フルオロフェニル	白色の固体 / 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.22 (t, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.87-7.94 (m, 3H), 7.98 (d, 1H), 8.05 (d, 2H), 8.55 (s, 1H), 8.62 (s, 1H)
16	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =2,4-ジクロロフェニル	黄色固体 / 2.29 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 7.38-7.45 (m, 4H), 7.55 (s, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.89 (d, 1H), 8.01-8.06 (m, 3H), 8.53 (s, 2H)
17	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =2-トリル	白色の固体 / 2.29 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 7.29-7.46 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.90 (d, 1H), 8.02-8.06 (m, 3H), 8.49 (s, 1H), 8.58 (s, 1H)
18	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =4-(テトラヒドロフルフリルオキシ)-フェニル	白色の固体 / 1.81 (m, 1H), 1.99 (m, 2H), 2.14 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 3.87 (q, 1H), 3.97 (q, 1H), 4.09 (d, 2H), 4.34 (m, 1H), 7.05 (d, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.92 (dd, 1H), 7.97 (dd, 1H), 8.05 (d, 2H), 8.53 (s, 1H), 8.61 (s, 1H)
19	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃ R' ₂ =n-C ₃ H ₇ R'' ₂ =4-(カルバゾール-9-イル)-フェニル	黄色固体 / 1.05 (t, 3H), 1.70-1.76 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.94 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.53 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.93 (dd, 1H), 8.03 (d, 2H), 8.08-8.18 (m, 5H), 8.61 (s, 1H), 8.78 (s, 1H)
20	R ₁ =CH ₃ R ₂ =n-C ₃ H ₇ R' ₂ =n-C ₃ H ₇ R'' ₂ =4-(カルバゾール-9-イル)-フェニル	黄色固体 / 1.02-1.10 (m, 6H), 1.64-1.77 (m, 4H), 2.29 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.92-3.02 (m, 4H), 7.33 (t, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.53 (d, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.91 (d, 1H), 8.02 (d, 2H), 8.07-8.18 (m, 5H), 8.58 (s, 1H), 8.79 (s, 1H)
21	R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃ R' ₂ =iso-C ₄ H ₉ R'' ₂ =4-(カルバゾール-9-イル)-フェニル	黄色固体 / 1.05 (d, 6H), 2.02-2.26 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.90 (d, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.53 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.93 (dd, 1H), 8.03 (d, 2H), 8.08-8.18 (m, 5H), 8.61 (s, 1H), 8.78 (s, 1H)
22	R ₁ =CH ₃ R ₂ =n-C ₃ H ₇ R' ₂ =CH ₃ R'' ₂ =4-(カルバゾール-9-イル)-フェニル	黄色固体 / 1.03 (t, 3H), 1.70 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.99 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.53 (d, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.88 (dd, 1H), 8.06 (d, 2H), 8.08-8.18 (m, 5H), 8.58 (s, 1H), 8.78 (s, 1H)

【0423】

実施例 23 ~ 37 :

実施例 23 ~ 37 の化合物を、対応する試薬を用いて実施例 1、実施例 8 および / または実施例 34 に記載されたものと同様の反応の組み合わせにより調製した。必要であれば、オキシム化反応を、場合により、酢酸ナトリウムの代わりにピリジンの存在下で実施することができる。化合物およびその特性を表 3、4 および 6 に記載した。

【0424】

10

20

30

40

50

実施例 3 3

3 , 6 - ジアセチル - N - (4 - ジエチルアミノフェニル - カルボニル) - カルバゾールを、J. Org. Chem., 1999, 64, 3671-3678に記載されたように合成した対応する塩化アシルおよび 3 , 6 - ジアセチルカルバゾールを使用して、Tetrahedron, 1989, 45, 5059-5064に記載された手順に従って調製した。構造を ^1H - NMR スペクトル (CDCl₃) により確認した。

【表 1 0】

δ [ppm]: 1.25 (t, 6H), 2.74 (s, 6H), 3.47 (q, 4H), 6.66 (d, 2H), 7.65-7.68 (m, 4H), 8.04 (d, 2H), 8.74 (s, 2H).

10

ケトンから酢酸オキシムへの変換は、前記に記載されたとおりに実施した。結果を表 4 に提示した。

【0 4 2 5】**実施例 3 4****3 4 a . 2 , 7 - ジ (イソブチリル) チオキサンテン**

チオキサンテン、塩化イソブチリルおよび塩化アルミニウムを使用して、実施例 1 b に記載されたとおりに反応させることによって、生成物を得た。構造を、Mass [M = 366] および ^1H - NMR スペクトル (CDCl₃) により確認した。

【表 1 1】

20

δ [ppm]: 0.99 (d, 12H), 2.29 (hept, 2H), 2.82 (d, 4H), 4.00 (s, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.92 (s, 2H).

3 4 b . 2 , 7 - ジ (イソブチリル) チオキサンテン - 9 - オン

ジクロロメタン (24 mL) に溶解した 2 , 7 - ジ (イソブチリル) チオキサンテン (4.0 g) に、テトラ - n - ブチルアンモニウムプロミド (水 24 mL 中 1.76 g) の水溶液および臭素 (1.17 mL) を室温 (r t) で連続して加え、混合物を r t で 2 時間攪拌した。抽出処理およびメタノールからの再結晶化により生成物を得た。構造を、Mass [M = 380] および ^1H - NMR スペクトル (CDCl₃) により確認した。

30

【表 1 2】

δ [ppm]: 1.05 (d, 12H), 2.36 (hept, 2H), 2.99 (d, 4H), 7.70 (d, 2H), 8.26 (d, 2H), 9.15 (s, 2H).

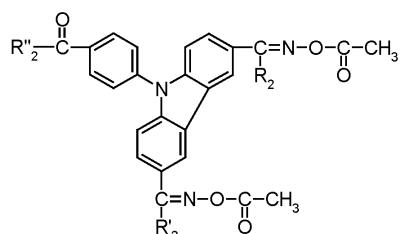
3 4 c . 2 , 7 - ビス - { 1 - (アセトキシイミノ) - 3 - メチル - ブチル } - チオキサンテン - 9 - オン

ケトンから酢酸オキシムへの変換は、前記に記載されたとおりに実施した。結果を表 4 に提示した。

【0 4 2 6】

【表 1 3】

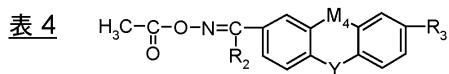
表 3



実施例	R_2, R'_2 および R''_2	外観 / $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ [ppm]	
23	$\text{R}_2 = \text{R}'_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ $\text{R}''_2 = \text{フェニル}$	黄色の粘性油状物 / 0.88 (t, 6H), 1.20-1.50 (m, 16H), 1.64 (m, 4H), 2.30 (s, 6H), 2.99 (t, 4H), 7.51 (d, 2H), 7.56 (t, 2H), 7.66 (t, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.86-7.93 (m, 4H), 8.11 (d, 2H), 8.56 (s, 2H)	10
24	$\text{R}_2 = \text{R}'_2 = \text{CH}_3$ $\text{R}''_2 = N\text{-エチルカルバゾール-3-イル}$	ベージュ色の固体 / 1.51 (t, 3H), 2.32 (s, 6H), 2.56 (s, 6H), 4.44 (q, 2H), 7.33 (t, 1H), 7.47-7.58 (m, 5H), 7.74 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 8.11-8.16 (m, 3H), 8.18 (d, 1H), 8.61 (s, 2H), 8.73 (s, 1H)	
25	$\text{R}_2 = \text{R}'_2 = \text{CH}_3$ $\text{R}''_2 = N\text{-エチル-6-(2-トルオイル)-カルバゾール-3-イル}$	ベージュ色の固体 / 1.57 (t, 3H), 2.32 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.56 (s, 6H), 4.49 (q, 2H), 7.28-7.46 (m, 4H), 7.49-7.59 (m, 4H), 7.74 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 8.07 (d, 1H), 8.11-8.19 (m, 3H), 8.61 (s, 2H), 8.63 (s, 1H), 8.69 (s, 1H)	20
26	$\text{R}_2 = \text{R}'_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ $\text{R}''_2 = N\text{-エチル-6-(1-アセトキシミノエチル)-カルバゾール-3-イル}$	ベージュ色の固体 / 0.88 (t, 6H), 1.22-1.39 (m, 12H), 1.44 (quint, 4H), 1.52 (t, 3H), 1.66 (quint, 4H), 2.29 (s, 3H), 2.31 (s, 6H), 2.53 (s, 3H), 3.02 (t, 4H), 4.47 (q, 2H), 7.49 (d, 1H), 7.54-7.59 (m, 3H), 7.76 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 7.99 (d, 1H), 8.12-8.21 (m, 3H), 8.56 (s, 1H), 8.57 (s, 2H), 8.73 (s, 1H)	
27	$\text{R}_2 = \text{R}'_2 = \text{iso-C}_4\text{H}_9$ $\text{R}''_2 = -\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_3\text{R}'\right)\text{C}=\text{N}-$ $\text{R}'_7 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	黄色固体 / オキシムの異性体混合物として得た。主要な異性体のデータ 1.01 (d, 24H), 2.02 (m, 4H), 2.32 (s, 12H), 2.85 (d, 8H), 7.54 (d, 4H), 7.80 (d, 4H), 7.87 (d, 4H), 8.21 (d, 4H), 8.57 (s, 4H))	30

【0 4 2 7】

【表 1 4】



実施例	構造	外観 / $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ [ppm]
28	$M_4 = \text{直接結合}$ $R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \text{H}$ $Y = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	黄色固体 / 2.30 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 7.34 (t, 1H), 7.39-7.47 (m, 3H), 7.63 (d, 2H), 7.86 (d, 1H), 8.01 (d, 2H), 8.18 (d, 1H), 8.54 (s, 1H)
29	$M_4 = \text{直接結合}$ $R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $Y = \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	白色の固体 / 1.45 (t, 3H), 2.31 (s, 6H), 2.54 (s, 6H), 4.40 (q, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.98 (d, 2H), 8.53 (s, 2H)
30	$M_4 = \text{直接結合}$ $R_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ $R_3 = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $Y = \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	ベージュ色の粘性油状物 / 0.87 (t, 6H), 1.21-1.38 (m, 12H), 1.43 (quint, 4H), 1.46 (t, 3H), 1.64 (quint, 4H), 2.30 (s, 6H), 2.99 (t, 4H), 4.40 (q, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 8.49 (s, 2H)
31	$M_4 = \text{直接結合}$ $R_2 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ $-\text{NR}_{12}\text{R}_{13} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{R}_{12})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $R_3 = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $R''_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ $Y = \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	ベージュ色の固体 / オキシムの異性体混合物として得た: 0.87 (m, 6H), 1.18-1.75 (m, 23H), 2.17-2.33 (m, 12H), 2.53 (s, 3H), 3.02 (m, 4H), 4.44 (m, 2H), 7.43-7.52 (m, 2.8H), 7.54-7.66 (m, 3.3H), 7.68-7.78 (m, 1.8H), 7.81-8.05 (m, 4.3H), 8.12-8.23 (m, 0.7H), 8.43-8.62 (m, 3.1H)
32	$M_4 = \text{直接結合};$ $R_2 = 4\text{-}(\text{カルバゾール-9-yl})\text{フェニル}$ $R_3 = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $Y = \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	黄色固体 / オキシムの異性体混合物として得た: 2.18-2.32 (m, 9H), 2.48-2.54 (m, 6H), 7.20-7.70 (m, 13H), 7.71-7.79 (m, 1H), 7.85-7.95 (m, 2H), 7.98-8.24 (m, 5H), 8.50-8.57 (m, 1H)

10

20

30

40

実施例	構造	外観 / $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ [ppm]
33	$M_4 = \text{直接結合}$ $R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \end{array}$ $Y = \begin{array}{c} \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	白色の固体 / 1.24 (t, 6H), 2.31 (s, 6H), 2.52 (s, 6H), 3.46 (q, 4H), 6.65 (d, 2H), 7.65 (d, 4H), 7.83 (d, 2H), 8.48 (s, 2H)
34	$M_4 = \text{CO}$ $R_2 = \text{iso-C}_4\text{H}_9$ $R_3 = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \end{array}$ $Y = \text{S}$	黄色固体 / 0.99 (d, 12H), 2.01 (hept, 2H), 2.29 (s, 6H), 2.91 (d, 4H), 7.65 (d, 2H), 8.22 (d, 2H), 8.84 (s, 2H)

【0428】

【表15】

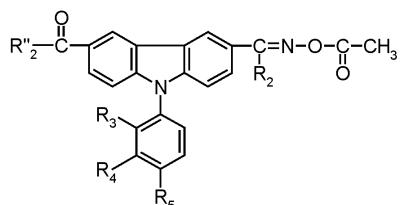


表5

実施例	構造	外観 / $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ [ppm]
35	$R_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ $R''_2 = 2\text{-チエニル}$ $R_3 = \text{Cl}$ $R_4 = \text{H}$ $R_5 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \end{array}$	白色の固体 / 0.87 (t, 3H), 1.20-1.38 (m, 6H), 1.43 (quint, 2H), 1.65 (quint, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.98 (t, 2H), 7.12 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.78 (s, 1H)
36	$R_2 = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ $R''_2 = 2\text{-チエニル}$ $R_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \end{array}$ $R_4 = R_5 = \text{H}$	白色の固体 / 0.87 (t, 3H), 1.20-1.48 (m, 8H), 1.48 (s, 3H), 1.64 (quint, 2H), 2.04 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.98 (m, 2H), 7.23 (t, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.73-7.77 (m, 2H), 7.82 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.77 (d, 1H)
37	$R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $R''_2 = 2\text{-チエニル}$ $R_3 = R_4 = -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ $R_5 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \end{array}$	黄色の粘性油状物 / 1.25 (t, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.66 (t, 2H), 3.32 (t, 2H), 4.13 (q, 2H), 7.03 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.24 (t, 2H), 7.42 (t, 1H), 7.64 (t, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.72-7.82 (m, 4H), 7.99 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.83 (s, 1H)

【0429】

実施例38

実施例(1.e)の手順に従って調製した反応混合物を、溶離剤として CH_2Cl_2 / $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = 4 / 1$ を用いるシリカゲルの短カラムに通した。このようにして得られた生成物を真空下で乾燥した。この分析は、黄色を帯びた固体として得られた生成物が、主に、実施例1の化合物と実施例32の化合物の7/3の比率の混合物であることを示した。

10

20

30

40

50

【0430】

適用例：

ポリ(ベンジルメタクリレート-コ-メタクリル酸)の調製

ベンジルメタクリレート24g、メタクリル酸6gおよびアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.525gを、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート(PGMEA)90mlに溶解した。得られた反応混合物を、80で予熱した油浴の中に置いた。窒素下、80で5時間攪拌した後、得られた粘性溶液を室温に冷却し、更に精製することなく使用した。固形分は約25%であった。

【0431】

実施例A1：感受性試験

10

感受性試験のための光硬化性組成物は、以下の成分を混合して調製した：

上記の実施例で調製した、ベンジルメタクリレートとメタクリル酸(重量に基づいて、ベンジルメタクリレート：メタクリル酸=80:20)のコポリマーの25%プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート(PGMEA)溶液200.0重量部、

ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート((DPHA)、UCB Chemicalsにより提供された)50.0重量部、

光開始剤(または光開始剤混合物)2.0重量部、および

PGMEA 150.0重量部。

全ての操作は、黄色灯の下で実施した。組成物を、巻き線バーを有する電気アプリケーターを使用して、アルミニウムプレートに塗布した。溶媒を、対流式オーブンにより100で2分間加熱して除去した。乾燥膜の厚さは、およそ2μmであった。21段階の異なる光学濃度を有する標準検査ネガティブフィルム(Stoufferステップウェッジ)を、膜とレジストの間のおよそ100μmの空隙に置いた。暴露は、250Wの超高圧水銀灯(USH10、USH-250BY)を15cmの間隔で使用して実施した。試験ネガティブフィルムで光強度測定器(UV-35検出器を有するORC UV Light Measure Model UV-M02)により測定した総暴露線量は、250mJ/cm²であった。暴露の後、暴露された膜を、噴霧型現像液(Walter Lemmen、T21モデル)を使用して1%炭酸ナトリウム水溶液により30で100秒間現像した。使用した開始剤系の感受性は、現像した後に残った(すなわち、重合されている)最高数の段階を示すことによって特徴づけた。段階の数が高いほど、試験した系の感受性が多くなる。結果を表6に提示した。

20

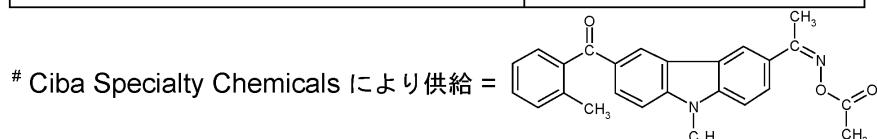
【0432】

30

【表 1 6】

表 6: ステップウェッジ感受性

実施例の化合物	ステップの最高数
1	18
2	18
3	18
4	17
5	18
6	17
7	18
8	18
9	18
10	18
11	17
15	17
19	17
20	17
21	18
22	18
24	18
25	19
26	18
38	17
8 + 21 (75 : 25)	17
8 + 21 (50 : 50)	17
8 + 21 (25 : 75)	18
10 + 25 (75 : 25)	17
10 + 25 (50 : 50)	18
10 + 25 (25 : 75)	18
1 + 34 (75 : 25)	18
1 + 34 (50 : 50)	19
1 + 34 (25 : 75)	18
10 + IRGACURE® OXE02 [#] (75 : 25)	17
10 + IRGACURE® OXE02 [#] (50 : 50)	18
10 + IRGACURE® OXE02 [#] (25 : 75)	17
1 + IRGACURE® OXE02 [#] (75 : 25)	17
1 + IRGACURE® OXE02 [#] (50 : 50)	17
1 + IRGACURE® OXE02 [#] (25 : 75)	17



10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 田辺 潤一
兵庫県尼崎市武庫町 1 - 4 0 - 8 - 4 0 1

(72)発明者 倉 久稔
兵庫県宝塚市宝梅 1 - 1 5 - 3

(72)発明者 大和 真樹
兵庫県神戸市灘区高徳町 1 - 1 - 4

審査官 深谷 良範

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 5 0 6 5 3 (WO , A 1)
特表 2 0 0 4 - 5 3 4 7 9 7 (JP , A)
特開 2 0 0 5 - 0 9 7 1 4 1 (JP , A)
特開 2 0 0 1 - 2 3 5 8 5 8 (JP , A)
Chemical Abstracts , Vol.54 , 21103-4

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07D 209/, 405/, 409/
REGISTRY/CAPLUS(STN)