

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/253283 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 209/86 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C07D 209/56 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
C07D 333/10 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) *C08F 4/00* (2006.01)

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/079714

(22) 国际申请日: 2020年3月17日(17.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910540381.5 2019年6月21日(21.06.2019) CN

(71) 申请人: 江苏英力科技发展有限公司(INSIGHT HIGH TECHNOLOGY (JIANGSU) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南通市海门市三厂镇大庆路18号, Jiangsu 226121 (CN)。

(72) 发明人: 赵文超(ZHAO, Wenchao); 中国江苏省南通市海门市三厂镇大庆路18号, Jiangsu 226121 (CN)。 李家齐(LI, Jiaqi); 中国江苏省南通市海门市三厂镇大庆路18号, Jiangsu 226121 (CN)。 麻忠利(MA, Zhongli); 中国江苏省南通市海门市三厂镇大庆路18号, Jiangsu 226121 (CN)。 王辰龙(WANG, Chenlong); 中国江苏省南通市海门市三厂镇大庆路18号, Jiangsu 226121 (CN)。 王永林(WANG, Yonglin); 中国江苏省南通市海门市三厂镇大庆路18号, Jiangsu 226121 (CN)。

(74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有限公司(SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY INTERNATIONAL CO., LTD.); 中国北京市海淀区海淀南路甲21号中关村知识产权大厦A座5层503, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: NOVEL DIAROYL CARBAZOLE COMPOUND AND USE THEREOF AS SENSITISING AGENT

(54) 发明名称: 一种新的二芳酰基咪唑化合物及其作为增感剂的应用

(57) Abstract: Provided in the present invention is a novel diaroyl carbazole compound, used together with a carbazolyl oxime ester photoinitiator to show a significant synergistic initiation effect in a photoresist composition; the best sensitising effect is shown when the molar ratio of the diaroyl carbazole compound and the carbazolyl oxime ester photoinitiator is 0.1-1.4.

(57) 摘要: 本发明提供一种新的二芳酰基咪唑化合物, 其与咪唑基脲酯光引发剂一起使用在光刻胶组合物中显示了显著的协同引发作用, 当二芳酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比在0.1-1.4之间显示了最佳的增感效果。



WO 2020/253283 A1

一种新的二芳酰基咪唑化合物及其作为增感剂的应用

技术领域：

本发明属于有机化学及光固化技术领域，具体涉及一种新的二芳酰基咪唑化合物，其作为高活性增感剂与咪唑基脞酯一起构成光引发剂组合物，应用在光固化组合物中，尤其是用于制造光刻胶，显示出高感度特性。

背景技术：

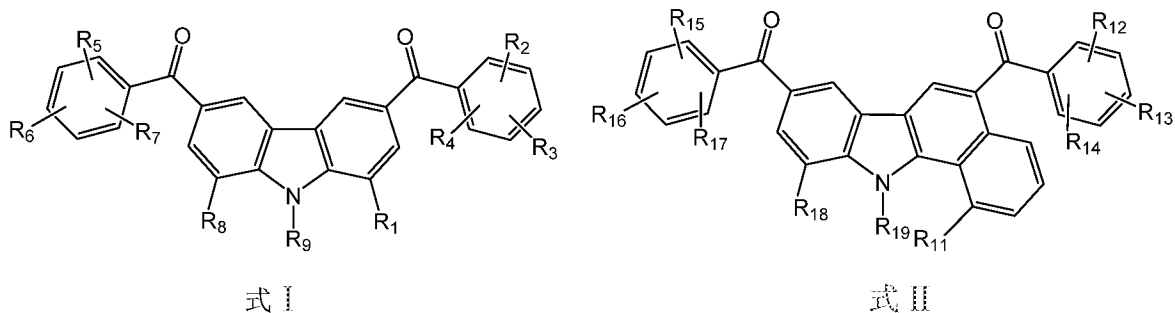
光固化技术自 70 年代出现后得到了广泛应用，例如在涂料、印刷油墨、电子器件制造领域普遍采用了 UV 光固化技术，其中，影响固化效率的关键因素是光引发剂及与之配合使用的助引发剂成分，例如增感剂。咪唑基脞酯是脞酯类光引发剂中的重要一类，由于其具有相对较高的感度被本领域的技术人员所熟知和研究及使用，如专利公开号或公告号为 CN1922142A（三菱化学）、CN100528838C（02）、CN101528694A（831）、CN101528693A、CN101508744A（304）、CN103153952A（03）、CN103492948A、CN107793502A 的专利申请文件公开了具有各种不同取代基的咪唑基脞酯化合物，用在彩色滤光片、黑色矩阵、光间隔物、液晶分割取向等材料或器件方面。为提高色彩饱和度或遮盖力的需要，光固化配方中的颜料含量越来越高，尤其是高颜料含量的黑色光刻胶，固化过程中的光能利用率也因颜料的吸收而变小，需要开发有更高感度的光引发剂或光引发剂组合物，对现有光引发剂的增感也是提高感度的方法之一。现有技术中描述的增感剂如专利 CN100528838C 中公开的有二苯甲酮及其衍生物、硫杂蒽酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、香豆素衍生物、樟脑醌、吩噻嗪及其衍生物、3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、绕丹宁及其衍生物、曙红、罗丹明、吡啶、花青素、部花青染料、叔胺化合物；其中优选了二苯甲酮及其衍生物、硫杂蒽酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、香豆素衍生物。实验证明，这些增感剂在与咪唑基脞酯的混合使用时，并没有表现出令人满意的增感效果，有的化合物因含有酚羟基或苯胺基基团例如曙红、花青素、吩噻嗪而使光固化组合物配方光固化效率降低；在优选的四类化合物中，虽然它们自身也是光引发剂，但与咪唑基脞酯化合物比，光引发效率要低许多，与咪唑基脞酯混合使用时也没有表现出协同增感作用。所以实际上现有技术中并没有较理想的增感剂。

但是技术人员对提高曝光感度、解像力、热稳定性等性能的追求永远没有止境，现有产品和配方技术不断面临着新的挑战。

发明内容

发明人合成出如式 I 和式 II 所示的一类新的二芳酰基咪唑化合物，意外发现，它们在与咪唑基脞酯例如 Irgacure® OXE 03 按特定比例一起使用时可以起到显著的增感作用，增感效率显著高于现有技术所公开的那些化合物，由此提出一种含有上述二芳酰基咪唑化合物和咪唑基脞酯的光引发剂组合物及该光引发剂组合物在光固化组合物中的应用，特别是在光刻胶中的应用。

第一方面，提供一种二芳酰基咪唑化合物，结构如式 I 或式 II 所示，



其中,

R_1, R_8, R_{11}, R_{18} 各自独立地是 H, 卤素原子, C1-C8 烷基, C1-C8 烷氧基, CN;

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}$ 各自独立地是 H, F, Cl, $COOR_{20}$, C1-C12 直链或支链烷基, C1-C12 直链或支链烷氧基, 其中所述 C1-C12 直链或支链烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、F、Cl、 $COOR_{21}$ 、 OR_{21} 、 SR_{21} 、 $PO(OC_nH_{2n+1})_2$ 、 $Si(C_nH_{2n+1})_3$, n 为 1-4 的整数;

条件是, 每个苯甲酰基的苯环上至少有一个取代基是氟原子或含有氟代烷基的基团; R_9, R_{19} 各自独立地是 C1-C12 直链或支链烷基, C2-C12 烯基, C3-C12 烯基烷基, 其中的碳原子上的氢未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、卤素、 $COOR_{20}$ 、 OR_{20} 、 SR_{20} 、 $PO(OC_nH_{2n+1})_2$ 、 $Si(C_nH_{2n+1})_3$, n 为 1-4 的整数; 或者 C3-C12 烯基烷基被一个或多个 O、S、SO、 SO_2 、CO、COO 间隔;

或 R_9, R_{19} 各自独立地是 C3-C12 烷基, 其烷基链经一个或多个 O、S、SO、 SO_2 、CO 间隔;

或 R_9, R_{19} 各自独立地是苯基, 苯基未经取代或经一个或多个 C1-C8 烷基、卤素原子、 OR_{20} 、 SR_{20} 、 COR_{20} 、CN、COOH 取代;

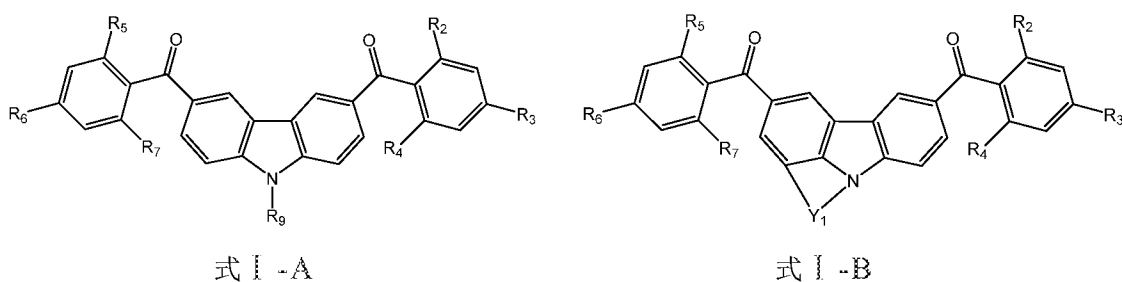
或 R_9 可与取代基 R_1 一起, 或 R_9 可与取代基 R_8 一起构成 C4-C6 杂环结构;

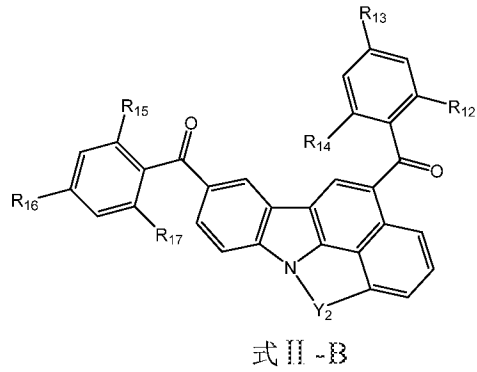
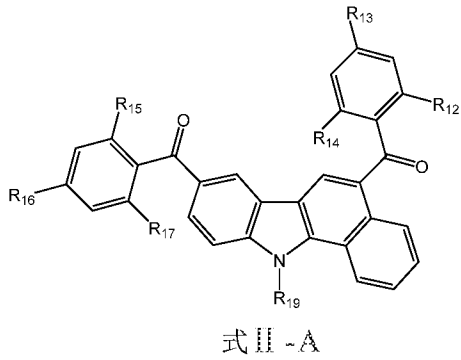
或 R_{19} 可与取代基 R_{11} 一起, 或 R_{19} 可与取代基 R_{18} 一起构成 C4-C6 杂环结构;

R_{20} 是 C1-C12 烷基或苯基, 其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、F、Cl、 OR_{21} 、 SR_{21} ;

R_{21} 是 C1-C12 烷基。

优选地, 式 I 所示的化合物选自如式 I -A 和式 I -B 所示化合物; 式 II 所示的化合物选自如 II -A 和 II -B 所示化合物:





其中，

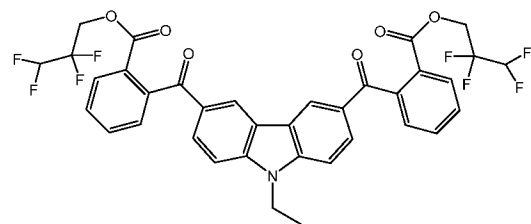
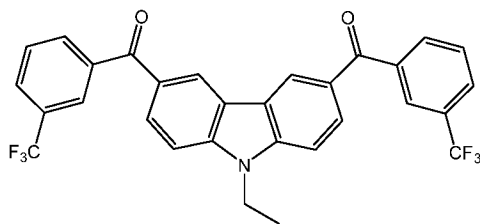
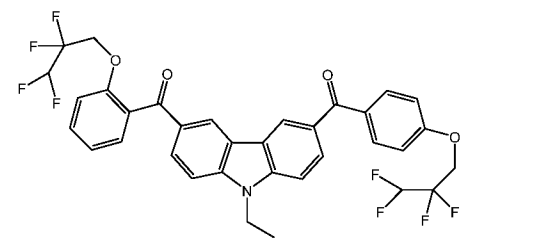
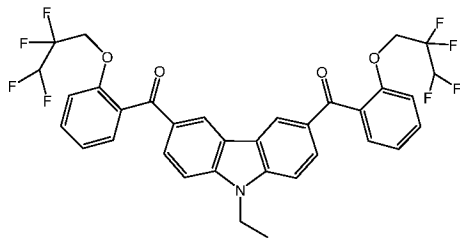
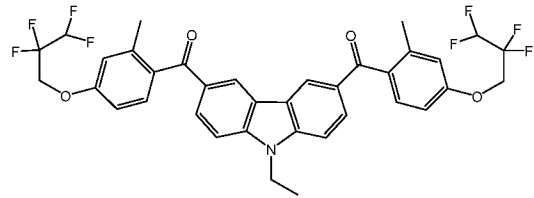
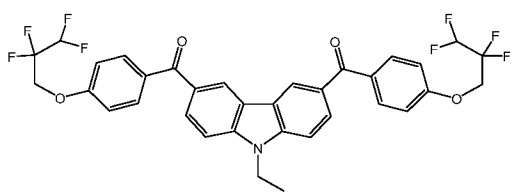
R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇各自独立地是 H, F, Cl, COOR₂₀, C1-C12 直链或支链烷基, C1-C12 直链或支链烷氧基, 其中 C1-C12 直链或支链烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、F、Cl、COOR₂₁、OR₂₁、SR₂₁、PO(OC_nH_{2n+1})₂、Si(C_nH_{2n+1})₃, n 为 1-4 的整数;

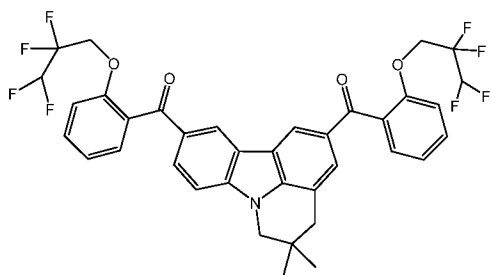
条件是, 每个苯甲酰基的苯环上至少有一个取代基是氟原子或含有氟代烷基的基团;

R₉, R₁₉ 的定义如上所述。

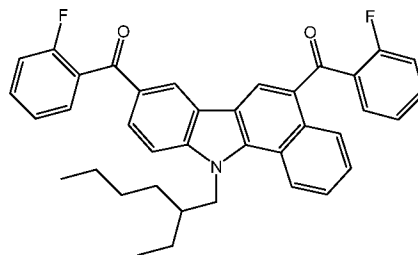
Y₁, Y₂ 各自独立地是 C2-C8 直链或支链烷基, 链可以被 O、S、NR₂₁ 或羰基插入, 或碳上的氢被 OH、卤素原子取代。

优选地, 式 I -A 和 I -B 所示的二芳酰基咪唑化合物的实例有:

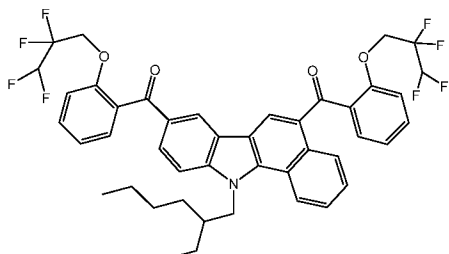




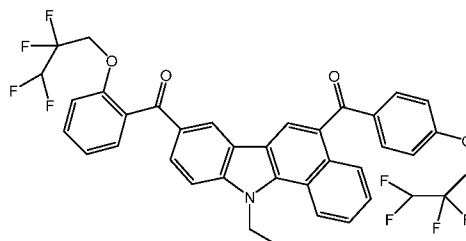
式 I - 7,



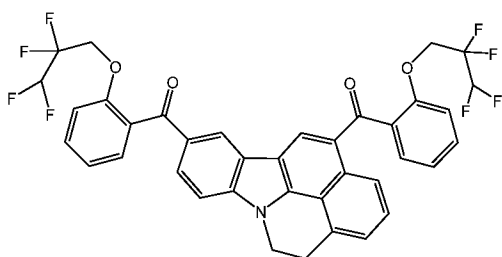
式 II - 1 ,



式 II - 2 ,

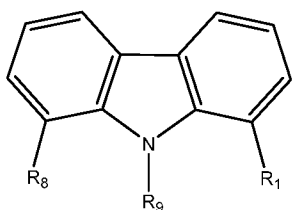


式 II - 3 ,

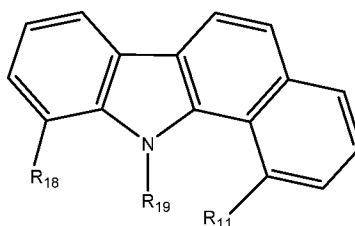


式 II-4.

第二方面, 提供式 I 或式 II 所示的二芳酰基咪唑化合物的制备方法: 以式 III-A 或式 III-B 所示的化合物为原料, 与对应的酰基化试剂如取代芳酰氯或酸酐经一步或两步傅克酰基化反应得到对称或不对称的二芳酰基化合物; 如任一芳基上含有羧基或含有具有再被取代活性的卤素原子时, 可再与 $R_{20}OH$ 醇类化合物进行酯化反应或者醚化反应, 得到式 I 或式 II 所示的二芳酰基咪唑化合物。



III-A



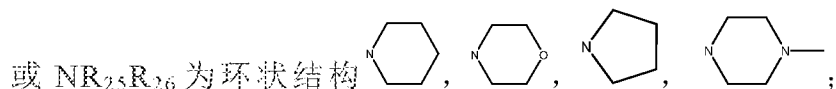
III-B

其中的 R_1 , R_8 , R_9 , R_{11} , R_{18} , R_{19} 定义如上所述。

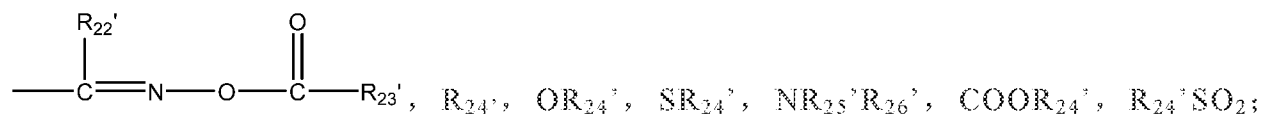
第三方面, 本发明还提供了一种光引发剂组合物, 包含至少一种上述二芳酰基咪唑化合物和至少一种咪唑基脲酯光引发剂, 其中所述咪唑基脲酯光引发剂是指至

少一个脲酯基团 ($\text{---C}(\text{R}_{22})=\text{N---O---C}(=\text{O})\text{---R}_{23}$) 直接或通过一个羰基连接在 N-取代咪唑母体结构上; 其中 R_{22} 为 C1-C12 烷基, 其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素原子、 OR_{24} 、 SR_{24} 、C3-C8 环烷基、苯基、C4-C20 杂芳基、 $COOR_{24}$; 或 R_{22} 为 C6-C20 芳基或 C4-C20 杂芳基, 其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素原子、C1-C20 烷基、被一个或多个氟原子取代的 C1-C8 烷基、CN、 OR_{24} 、 SR_{24} 、 $NR_{25}R_{26}$; 或 R_{22} 为 C6-C20 芳酰基, C4-C20 杂芳酰基; R_{23} 选自 C1-C12 烷

基, C6-C20 芳基, C1-C4 烷氧基; R_{24} 为 H, C1-C8 烷基, 任意被一个或多个 C3-C8 杂环基、F、乙酰氧基取代的 C1-C8 烷基, 苯基, C1-C20 烷基苯基; R_{25} , R_{26} 各自为 C1-C4 烷基, 经 OR_{24} 取代的 C2-C4 烷基,

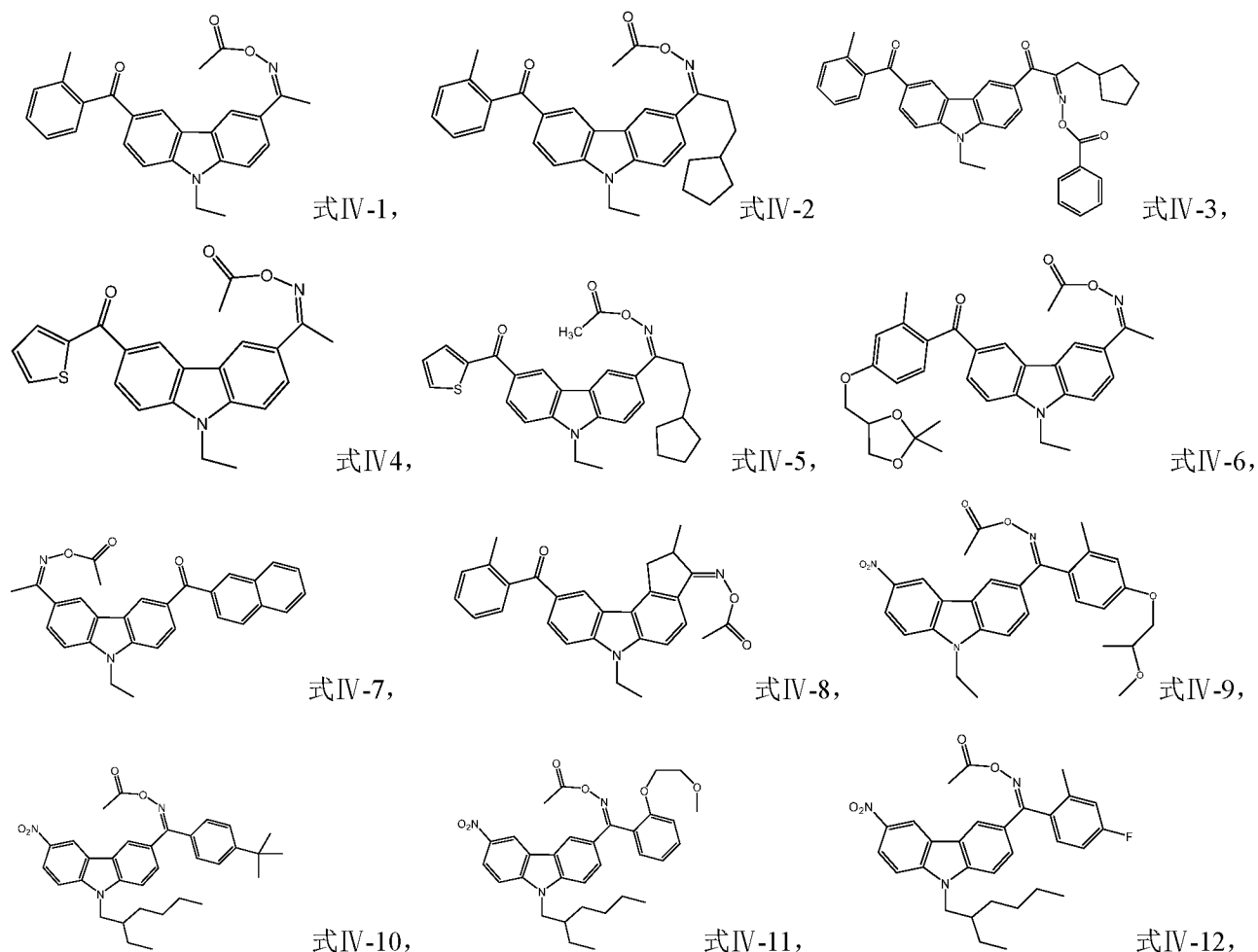


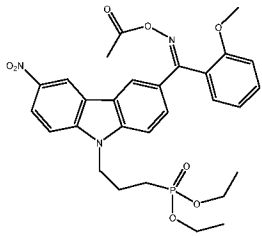
所述咪唑母体结构选自咪唑、苯并咪唑、二苯并咪唑, 母体结构上氢原子除被上述脲酯基团或连接着脲酯基团的羰基取代基外, 还可以被以下一个或多个基团取代: C1-C20 烷基, 卤素, NO_2 , CN, OR_{27} , C6-C20 芳酰基, C4-C20 杂芳酰基, 4,5-二苯基咪唑-2 基, 母体结构上的取代基在空间上相邻时可以构成新的五元到七元环状结构; 其中的 C1-C20 烷基未经取代或被以下一个或多个基团取代: 卤素、C3-C8 环烷基、C3-C8 杂环烷基、苯基、 $COOR_{27}$ 、 OR_{27} 、 $PO(OC_nH_{2n+1})_2$ 、 $Si(C_nH_{2n+1})_3$, n 为 1-4 的整数, 或者碳原子数大于 3 时被一个或多个氧原子插入; R_{27} 为 C1-C8 烷基, 被 C3-C8 杂环烷基取代的 C1-C8 烷基; C6-C20 芳酰基, C4-C20 杂芳酰基中的芳基或杂芳基未经取代或被以下一个或多个基团取代: 卤素原子, CN,



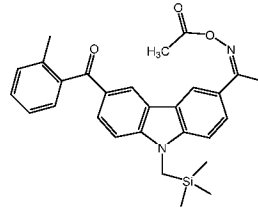
R_{22}' , R_{23}' , R_{24}' , $NR_{25}'R_{26}'$ 的定义与对应的 R_{22} , R_{23} , R_{24} , $NR_{25}R_{26}$ 相同。

优选地, 所述咪唑基脲酯光引发剂选自以下化合物或者它们的任意混合物:

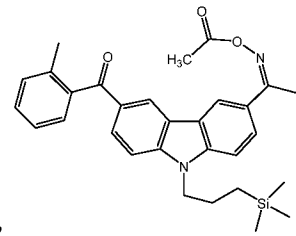




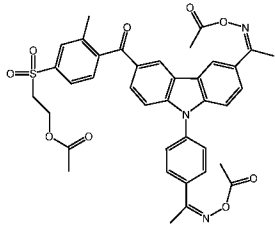
式IV-13,



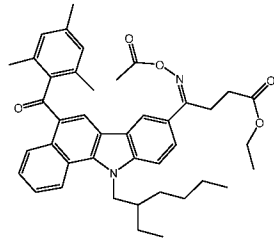
式IV-14,



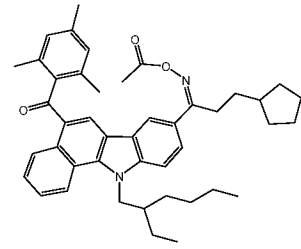
式IV-15,



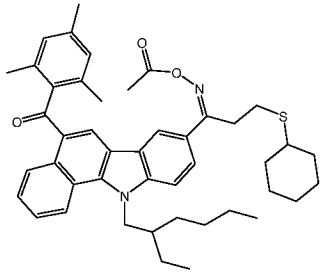
式IV-16,



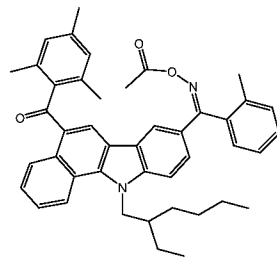
式IV-17,



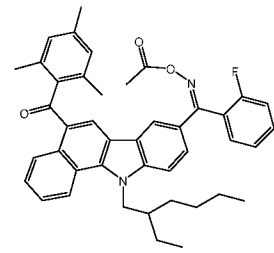
式IV-18,



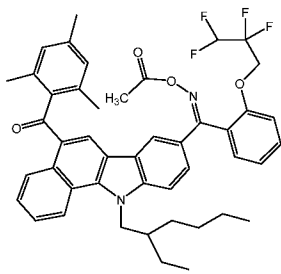
式IV-19,



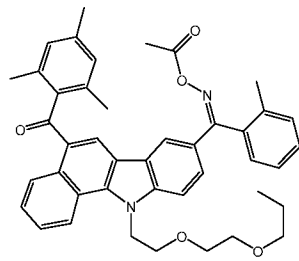
式IV-20,



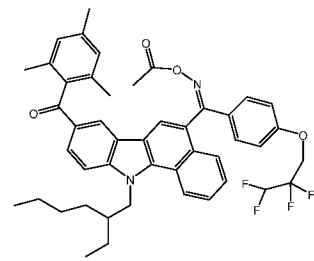
式IV-21,



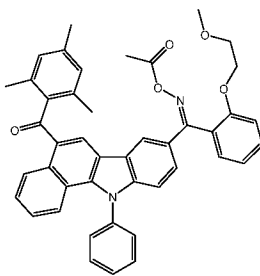
式IV-22,



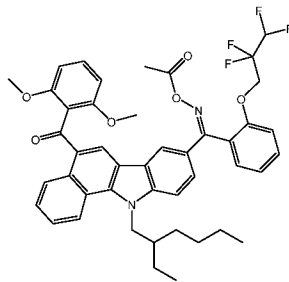
式IV-23,



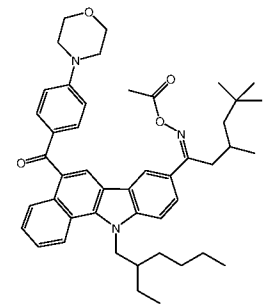
式IV-24,



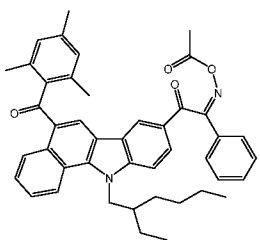
式IV-25,



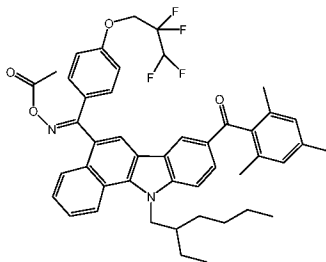
式IV-26,



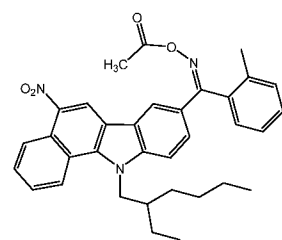
式IV-27,



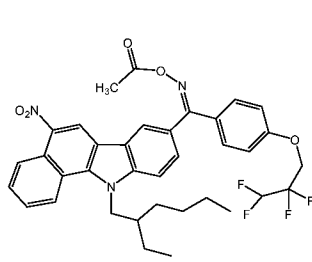
式IV-28,



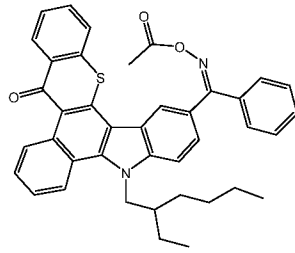
式IV-29,



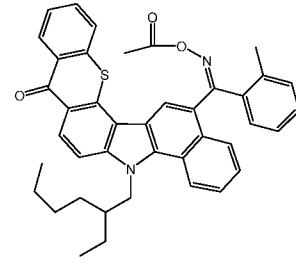
式IV-30,



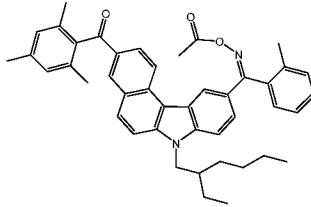
式IV-31



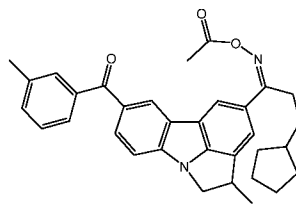
式IV-32,



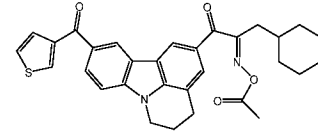
式IV-33,



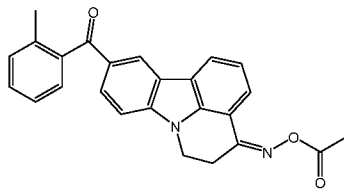
式IV-34,



式IV-35,



式IV-36 ,



式IV-37。

咪唑基脲酯的制备方法之一是以相应的酰基咪唑母体化合物为原料，经过脲化、酯化得到咪唑基脲酯，与此有关的现有技术很多可以参考，例如CN103153952A。

优选地，光引发剂组合物的制备方法包括：取一种增感剂化合物例如式 I -1 化合物 0.1 摩尔量，取一种咪唑基脲酯例如式 IV-22 化合物 0.1 摩尔量，混合均匀即得到光引发剂组合物。或者在光固化组合物制备中直接将一种或多种增感剂化合物和一种或多种咪唑基脲酯与其他组分混合，但增感剂的合计摩尔量与咪唑基脲酯的合计摩尔量之比不大于 2:1，优选 0.1: 1~1.4: 1，更优选为 0.22:1~1.16:1。

第四方面，本发明还提供一种光固化组合物，含有：

a. 光引发剂组合物，含有至少一种式 I、式 II A 和 II B 所示的增感剂和至少一种式 IV1-IV37 所示的咪唑基脲酯化合物；可选地，组分 a 的质量占配方全部固体质量的比例为 1-10%，优选 1-8%。

b. 至少一种可自由基聚合的化合物，可选地，所述可自由基聚合的化合物选自丙烯酸酯类化合物，甲基丙烯酸酯类化合物、含有丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团的树脂或它们的任意混合物。

可自由基聚合的化合物中，低分子量的化合物实例有丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷基酯、丙烯酸羟烷基酯、二烷基氨基烷基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷基酯、甲基丙烯酸羟烷基酯、二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸乙酯、聚硅氧烷丙烯酸酯；其他实例有丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮。含有两个或更多双键的化合物实例有乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇的二丙烯酸酯，三羟基甲烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、疫氰脲酸三烯丙酯等。较高分子量的双键化合物实例有通称为低聚物的一大类物质，例如丙烯酸化的环氧树

脂、丙烯酸化的聚酯树脂不饱和聚酯树脂、丙烯酸化的聚醚树脂、丙烯酸化的聚氨酯树脂，一般分子量在 500-3000。

第五方面，本发明还提供一种油墨或涂料，除含有上述光固化组合物外，还可根据油墨颜色，印刷用途等性能要求添加其他必要成分。该油墨或涂料可以用于图案印刷，3D 打印、PCB 阻焊层，液体或干膜抗蚀材料，基材保护涂层等。

第六方面，本发明还提供一种粘合剂，除含有上述光固化组合物外，还可根据粘合剂的性能要求添加其他必要成分。该粘合剂可以用于粘合玻璃、塑料、金属构件等。

除此处举例外，本领域技术人员很容易根据现有技术和光固化组合物的用途需要添加其它必要成分，例如稳定剂、表面活性剂、流平剂、分散剂。

第七方面，本发明还提供一种光刻胶，含有：

- a. 至少一种上述光引发剂组合物，可选地，其质量占配方全部固体质量的比例为 0.2-10%，优选 1-8%；
- b. 至少一种可自由基聚合的化合物，例如多官能丙烯酸酯单体；
- c. 碱溶性树脂；
- d. 颜料；
- e. 溶剂。

组分 b 中的多官能丙烯酸酯的实例有二月戊四醇六丙烯酸酯，季戊四醇丙烯酸酯；组分 c 碱溶性树脂的实例是具有羧酸基团的聚丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸等与常见单体按需要比例进行共聚得到的共聚物，常见单体例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、丁二烯、马来酸酐等；共聚物的实例优选为甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸与苯乙烯共聚物。

组分 d 的颜料实例如 C.I.颜料红 177、C.I.颜料绿 7、C.I.颜料蓝 15:6、溶剂蓝 25、炭黑、钛黑、C.I.颜料黑 1。

有关组分 b，组分 c，组分 d 和组分 e 的现有文献很多例如 CN103153952A，本领域技术人员可以根据需要选择。

除组分 a 作为光引发剂外，还可以加入其它现有商品化或现有技术中已有的光引发剂或助引发剂，只要有利于光固化组合物尤其是光刻胶的性能。例如 Omnirad BDK、Omnirad 369、Omnirad 379、Omnirad 389、Omnirad TPO、Omnirad 819、Omnirad ITX、Omnirad DETX、Omnirad 784。Omnirad 为 IGM 树脂公司商品。

除上述组分外，还可添加其他树脂的实例有聚甲基丙烯酸烷基酯、乙基纤维素、羧甲基纤维素、线型酚醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚醋酸乙烯酯、聚酯、聚酰亚胺。

第八方面，提供一种黑色光刻胶，当上述光刻胶中颜料是经良好分散的黑色颜料例如炭黑或钛黑时，就成为一种黑色光刻胶。用黑色光刻胶可以制造黑色矩阵、单元间隔（Cell gap）的间隔物、微透镜。

第九方面，使用本发明的光刻胶和/或黑色光刻胶为原料经由彩色滤光片的加工过程可以得到彩色滤光片器件，是彩色显示屏的重要部件。

使用含有本发明的光引发剂组合物的任一材料例如油墨、涂料、粘合剂、光刻胶、黑色光刻胶作为原料，经必要工序加工得到的任何物品例如彩色滤光片、彩色显示屏。

具体实施方式

以下实施例和对比例能更详细地阐述本发明。

光源设备：

365nm LED 面光源，蓝天特灯发展有限公司；

测试设备：

体视显微镜，COVS-50G，广州市明美光电技术有限公司，线宽单位为 μm 。

实验材料：

式 I -1 化合物：来自化合物制备例 1；

式 II -2 化合物：来自化合物制备例 2；

Omnirad DETX：IGM 树脂公司光引发剂产品；

Esacure 3644：IGM 树脂公司光引发剂产品；

Omnirad EMK：IGM 树脂公司光引发剂产品；

OXE 02：式 IV -1 化合物，BASF 公司光引发剂产品；

OXE 03：式 IV -22 化合物，BASF 公司光引发剂产品；

NCI 831：式 IV -9 化合物，日本 ADEKA 株式会社产品；

PBG 304：式 IV -2 化合物，常州强力电子新材料股份有限公司产品；

Photomer 6010：脂肪族聚氨酯三丙烯酸酯，IGM 树脂公司产品；

DPHA：二季戊四醇五、六丙烯酸酯，天津天骄化工有限公司产品；

HPMA：聚马来酸，美国阿拉丁工业公司产品。

化合物制备例 二芳酰基咪唑化合物的制备

制备例 1 9-乙基-3,6-二[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯甲酰基]咪唑的制备（式 I -1 化合物）的制备

1a. 制备 9-乙基-3,6-二(4-氟苯甲酰基)咪唑

将 N-乙基咪唑 19.5g，加入 250ml 二氯乙烷中溶解，再加入 34g 三氯化铝，保持 0~-5℃，向溶液中滴加对氟苯甲酰氯 40g，然后保持反应液 0-5℃ 反应 15 小时。将反应液分批加入 0℃ 的 100ml 10% HCl 溶液中，加完搅拌 30min。静置 30 分钟后分液，二氯乙烷相用 50ml 2% 氢氧化钠溶液洗涤 30min，分出二氯乙烷相。减压蒸馏二氯乙烷溶液并回收二氯乙烷，剩余物中加入 80ml 乙酸乙酯结晶，得产物 30.5g，白色粉末含量 98.5%，收率 69.5%。

1b. 制备 9-乙基-3,6-二[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯甲酰基]咪唑

将步骤 1a 制备的 9-乙基-3,6-二(4-氟苯甲酰基)咪唑 30g，2,2,3,3-四氟丙醇 25g，氢氧化钠 8g，溶于 200ml 吡啶中，70℃ 反应 18h。减压蒸馏，蒸出吡啶及多余的 2,2,3,3-四氟丙醇。剩余物中加入 100ml 水，250ml 二氯乙烷，搅拌 1h。分离水相，二氯乙烷溶液用 100ml 水洗涤 2 次。减压蒸馏回收二氯乙烷，在剩余物中加入 150ml 乙酸乙酯和 2g 活性炭，加热回流 1 小时，过滤活性炭，滤液被减压蒸馏去除约 100ml 乙酸乙酯后，降温结晶，过滤后干燥滤饼得 27.8g，浅黄色粉末，含量 98.5%，收

率 61.4%。经 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 证实该结构, δ [ppm]: 1.512(t, 3H), 4.425-4.483(m, 6H), 5.949-6.277(m, 2H), 7.016-7.045(m, 4H), 7.496-7.517(d, 2H), 7.844-7.868(d, 4H), 7.990-8.011(d, 2H), 8.534(s, 2H)。

制备例 2 11-(2-乙基己基)-5,8 二[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯甲酰基]-11H-苯并[a]咪唑 (式 II-2 化合物) 的制备

2a. 制备 11-(2-乙基己基)-5,8 二(4-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咪唑

在 50ml 单口瓶中加入 B03D 2.0g, 加入二氯乙烷 20ml 溶解, 加入氯化锌 0.2g, 邻氟苯甲酰氯 2.3g, 80°C 搅拌反应 10 小时。降温后反应液用 20ml 水洗涤两次, 将二氯乙烷溶液减压浓缩至干, 得到棕色粘稠状物 4.0g, 不经纯化用于 2b 的反应中。

2b. 制备 11-(2-乙基己基)-5,8 二[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯甲酰基]-11H-苯并[a]咪唑

将步骤 2a 的产物 11-(2-乙基己基)-5,8 二(4-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咪唑 4.0g 用吡啶 20ml 溶解在 50ml 单口瓶中, 再加入四氟丙醇 2.2g, 氢氧化钠 1.2g, 升温至 80°C 搅拌 5 小时。将反应液滴加到 100ml 水中, 然后用 100ml 二氯乙烷搅拌 1h 后静置分层。分出的二氯乙烷溶液被减压浓缩至干, 得到咖啡色固体 4.7g。此固体用 20ml 乙酸乙酯和 20ml 乙醇混合溶剂加热溶解, 加入 0.25g 活性炭回流 1 小时, 热过滤, 滤液降温后析出黄色结晶, 干燥后称重 2.5g, 两步反应合计收率 51.3%, 含量 98.51%。经 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 证实该结构, δ [ppm]: 0.754-0.789(m, 6H), 1.126-1.328(m, 8H), 2.113 (s, 1H), 4.369-4.452(t, 2H), 4.513-4.599(t, 2H), 4.928 (m, 2H), 4.994-5.342(m, 1H), 5.537-5.885(m, 1H), 7.251-7.272(m, 4H), 7.430-7.455 (d, 1H), 7.566-7.811(m, 6H), 7.950-7.979(d, 1H), 8.430(s, 1H), 8.571(s, 1H), 8.668-8.695(d, 1H), 8.736-8.764(d, 1H)。

光引发剂组合物制备

组合物制备例 1:

取式 II-2 所示化合物 12g、OXE-02 28g 放入研钵中研磨混合, 得到 40g 组合物, 酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比为 0.22。

组合物制备例 2:

取式 I-1 所示化合物 12g、OXE-02 28g 放入研钵中研磨混合, 得到 40g 组合物, 酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比为 0.27。

组合物制备例 3:

取式 I-1 所示化合物 12g、OXE-03 12g 放入研钵中研磨混合, 得到 24g 组合物, 酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比为 1.16。

组合物制备例 4:

取式 II-2 所示化合物 12g、OXE-03 28g 放入研钵中研磨混合, 得到 40g 组合物, 酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比为 0.41。

碱溶性树脂制备

在 1L 将甲基丙烯酸苄酯 18g、甲基丙烯酸 6g、甲基丙烯酸羟乙酯 6g、偶氮二异丁腈 1.5g、十二硫醇 0.6g、甲苯 200ml 放入恒压滴液漏斗, 在 500ml 四口瓶中放

入 100ml 甲苯，氮气置换，升温至 80℃，滴加漏斗中溶液，反应 6h 后降温滤出，得到 24g 白色碱溶性树脂。

光刻胶组合物实施例及对比例

按表 1~4 中所述各组分配制各实施例及对比例。引发剂和增感剂可使用组合物制备例中的组合物或按表中比例混合在溶解于 PMA 中，再将组合物溶液与黑色色浆按比例混合。将各组分混合均匀后，使用 10 μ m 线棒在载玻片上涂膜，90℃ 烘箱烘干 5min，使用 365nm 光源配合 120 μ m 掩膜板进行固化，使用 1% NaOH 溶液 25℃ 进行显影，并用纯净水浸泡清洗 10s，90℃ 烘箱烘干 30min 后测量显影图像线宽，线宽单位为 μ m。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
式 I-1 所示化合物	0.024	0.04	0.024	0.04	0	0.08	0.056	0.056	0
OXE 02	0.056	0.04	0	0	0.08	0	0.024	0	0
OXE 03	0	0	0.056	0.04	0	0	0	0.024	0.08
PMA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
黑色色浆	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
增感剂/引发剂摩尔比	0.32	0.75	0.49	1.16	0	0	1.74	2.69	0

表 2

	实施例 5	实施例 6	对比例 6	对比例 7
式 I-1 所示化合物	0.024	0.024	0	0
NCI 831	0.056	0	0.08	0
PBG 304	0	0.056	0	0.08
PMA	2	2	2	2
黑色色浆	4.5	4.5	4.5	4.5
增感剂/引发剂摩尔比	0.27	0.23	0	0

表 3

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 5	对比例 8	对比例 9
式 II-2 所示化合物	0.024	0.04	0.024	0	0	0.056	0.08
OXE 02	0	0	0.056	0.08	0	0	0
OXE 03	0.056	0.04	0	0	0.08	0.024	0
PMA	2	2	2	2	2	2	2
黑色色浆	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
增感剂/引发剂摩尔比	0.41	0.96	0.27	0	0	2.24	0

表 4

	对比例 10	对比例 11	对比例 12
Omnirad DETX	0.024	0	0
ESacure 3644	0	0.024	0

Omnirad EMK	0	0	0.024
OXE 02	0.056	0.056	0.056
PMA	2	2	2
黑色色浆	4.5	4.5	4.5
增感剂/引发剂摩尔比	0.79	0.25	0.65

表 1、表 2 及表 4 中实施例及对比例经过涂布、固化、显影、测量，数据如表 5、表 6、表 7、表 8 所示，结果显示：在使用 I -1 作为增感剂搭配多种不同咪唑基脲酯，其使用比例在本发明要求的范围内的实施例显影效果明显好于未使用增感剂、单独使用增感剂或增感剂用量在本发明要求范围值以外的对比例，特别是对比例 2 的结果表明，式 I -1 所示化合物单独不能形成显影图案，几乎没有引发聚合的作用。对比表 4 配方和表 8 数据显示，使用 I -1 作为增感剂其增感效果明显优于硫杂蒽酮、香豆素、四乙基米氏酮，后三者的显影线宽甚至小于单用脲酯对比例 1 配方。

表 3 中实施例及对比例经过涂布、固化、显影、测量，数据如表 7 所示，结果显示：在使用 II -2 作为增感剂搭配多种不同咪唑基脲酯，其使用比例在本发明要求的范围内的实施例显影效果明显好于未使用增感剂、单独使用增感剂或增感剂用量在本发明要求范围值以外的对比例，特别是对比例 9 的结果表明，式 II -2 所示化合物单独使用不能形成显影图案，几乎没有引发聚合的作用。对比表 4 配方和表 8 数据显示，使用 II -2 作为增感剂的增感效果显著高于硫杂蒽酮、香豆素、四乙基米氏酮。

表 5

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
显影点/s	20	20	34	34	20	20	20	20	35
显影线宽	135.8	127.0	141.8	160.4	119.6	0	104.2	113.3	131.5

表 6

	实施例 5	实施例 6	对比例 6	对比例 7
显影点/s	32	25	30	22
显影线宽	163.0	130.0	138.0	115.0

表 7

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 5	对比例 8	对比例 9
显影点/s	34	30	21	20	35	22	20
显影线宽	143.2	133.6	126.0	119.6	131.5	110.2	0

表 8

	对比例 10	对比例 11	对比例 12
显影点/s	22	25	24
显影线宽	112.0	118.0	109.0

粘合剂实施例

按表 9 各组分配制各实施例及对比例，将各组分混合均匀后，使用 50 μ m 线棒在载玻片上涂膜，使用 365nm 光源配合掩膜板进行固化，固化后测量膜重，然后

在室温下的丙酮中浸泡 36h 后再次测量膜重，计算凝胶转化率。

表 9

	实施例 10	实施例 11	对比例 13
Photomer 6010	5	5	5
HPMA	4.5	4.5	4.5
OXE 02	0	0	0.5
组合物制备例 1	0.5	0	0
组合物制备例 2	0	0.5	0

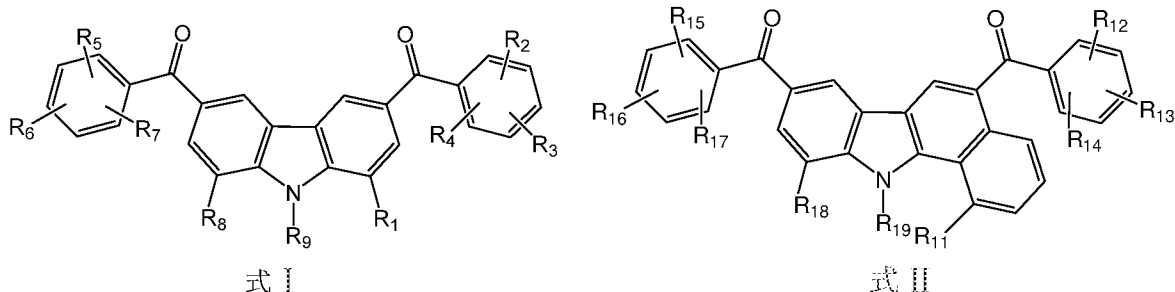
表 9 对比例与实施例测试数据如表 10 所示。由数据可见，实施例 10 和实施例 11 使用本发明提供的光固化组合物的粘合剂光照双键凝胶转化率明显高于单独使用脲酯光引发剂的对比例 13。

表 10

	实施例 10	实施例 11	对比例 13
凝胶转化率	92.5%	92.7%	85.2%

综上所述，本发明提供的新型二芳酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂一起使用在光刻胶组合物或粘合剂中显示了显著的增感作用，当二芳酰基咪唑化合物与咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比在 0.1-1.4 之间显示出了最佳的增感效果。

1. 一种二芳酰基吡唑化合物，结构如式 I 或式 II 所示，



其中，

R_1, R_8, R_{11}, R_{18} 各自独立地是 H, 卤素原子, C1-C8 烷基, C1-C8 烷氧基, CN;

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}$ 各自独立地是 H, F, Cl, COOR₂₀, C1-C12 直链或支链烷基, C1-C12 直链或支链烷氧基, 其中所述 C1-C12 直链或支链烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、F、Cl、COOR₂₁、OR₂₁、SR₂₁、PO(OCH_{2n+1})₂、Si(C_nH_{2n+1})₃, n 为 1-4 的整数;

条件是, 每个苯甲酰基的苯环上至少有一个取代基是氟原子或含有氟代烷基的基团;

R_9, R_{19} 各自独立地是 C1-C12 直链或支链烷基, C2-C12 烯基, C3-C12 烯基烷基, 其中的碳原子上的氢未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C5-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、卤素、COOR₂₀、OR₂₀、SR₂₀、PO(OC_nH_{2n+1})₂、Si(C_nH_{2n+1})₃, n 为 1-4 的整数; 或者 C3-C12 烯基烷基被一个或多个 O、S、SO、SO₂、CO、COO 间隔;

或 R_9, R_{19} 各自独立地是 C3-C12 烷基, 其烷基链经一个或多个 O、S、SO、SO₂、CO 间隔;

或 R_9, R_{19} 各自独立地是苯基, 苯基未经取代或经一个或多个 C1-C8 烷基、卤素原子、OR₂₀、SR₂₀、COR₂₀、CN、COOH 取代;

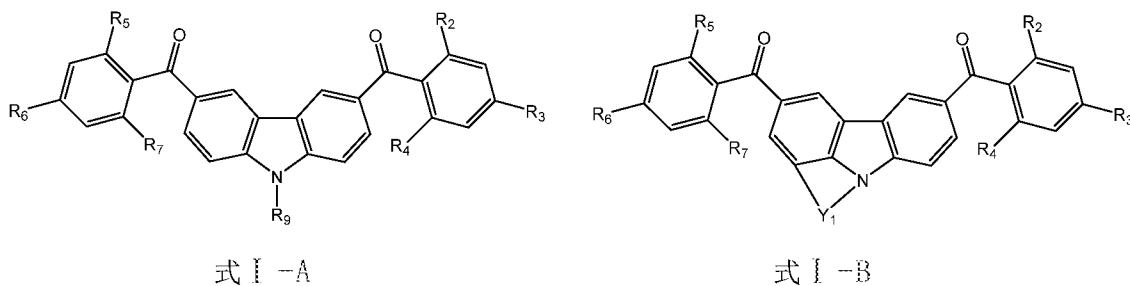
或 R_9 可与取代基 R_1 一起, 或 R_9 可与取代基 R_8 一起构成 C4-C6 杂环结构;

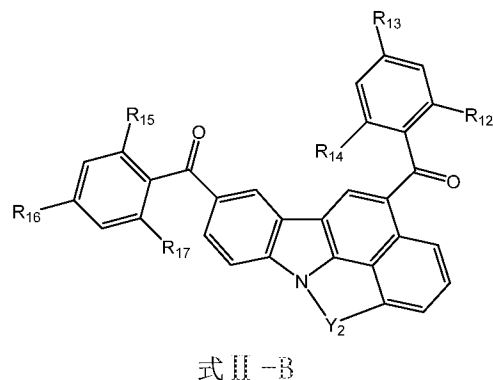
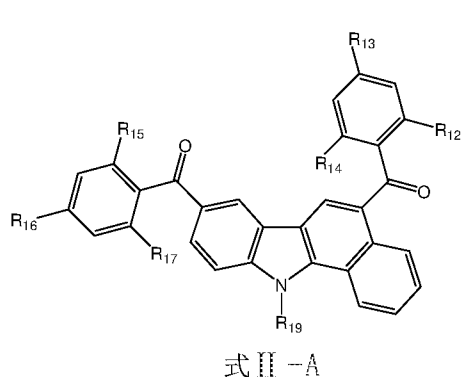
或 R_{19} 可与取代基 R_{11} 一起, 或 R_{19} 可与取代基 R_{18} 一起构成 C4-C6 杂环结构;

R_{20} 是 C1-C12 烷基或苯基, 其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、F、Cl、OR₂₁、SR₂₁;

R_{21} 是 C1-C12 烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的二芳酰基吡唑化合物, 其中式 I 所示的化合物选自如式 I-A 和式 I-B 所示化合物; 式 II 所示的化合物选自如式 II-A 和式 II-B 所示化合物;





其中,

$R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}$ 各自独立地是 H, F, Cl, COOR_{20} , C1-C12 直链或支链烷基, C1-C12 直链或支链烷氧基, 其中 C1-C12 直链或支链烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、F、Cl、 COOR_{21} 、 OR_{21} 、 SR_{21} 、 $\text{PO}(\text{OCH}_{2n+1})_2$ 、 $\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3$, n 为 1-4 的整数;

条件是, 每个苯甲酰基的苯环上至少有一个取代基是氟原子或含有氟代烷基的基团;

R_9, R_{19} 各自独立地是 C1-C12 直链或支链烷基, C2-C12 烯基, C3-C12 烯基烷基, 其中的碳原子上的氢未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C5-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、卤素、 COOR_{20} 、 OR_{20} 、 SR_{20} 、 $\text{PO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ 、 $\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3$, n 为 1-4 的整数; 或者 C3-C12 烯基烷基被一个或多个 O、S、SO、 SO_2 、CO、COO 间隔;

或 R_9, R_{19} 各自独立地是 C3-C12 烷基, 其烷基链经一个或多个 O、S、SO、 SO_2 、CO 间隔;

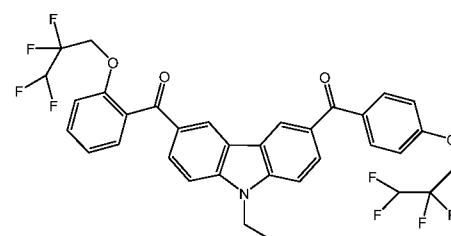
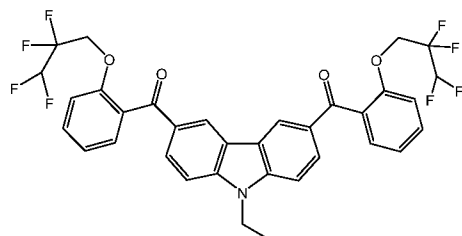
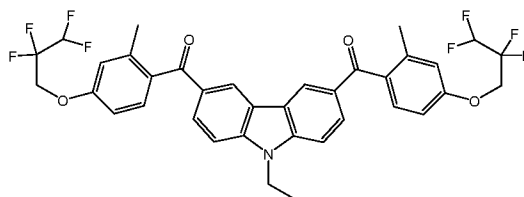
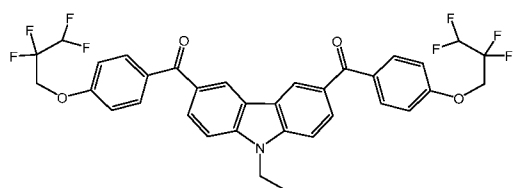
或 R_9, R_{19} 各自独立地是苯基, 苯基未经取代或经一个或多个 C1-C8 烷基、卤素原子、 OR_{20} 、 SR_{20} 、 COR_{20} 、CN、COOH 取代;

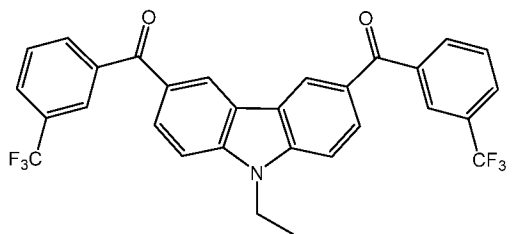
R_{20} 是 C1-C12 烷基, 其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 苯基、C3-C6 环烷基、C3-C6 杂环基、F、Cl、 OR_{21} 、 SR_{21} ;

R_{21} 是 C1-C12 烷基;

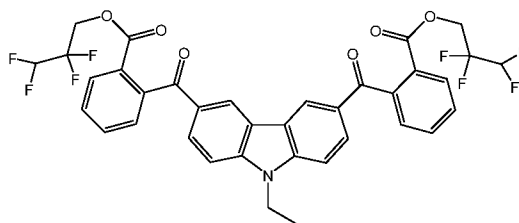
Y_1, Y_2 各自独立地是 C2-C8 直链或支链烷基, 链可以被 O、S、 NR_{21} 或羰基插入, 或碳上的氢被 OH、卤素原子取代。

3. 根据权利要求 1 所述的二芳酰基吡啶化合物, 选自以下化合物之一或者它们的任意混合物:

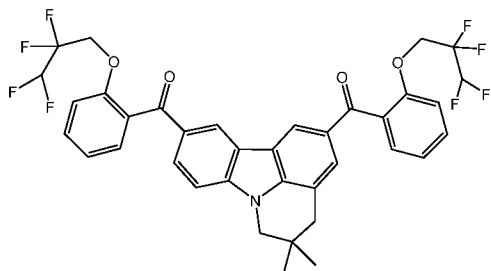




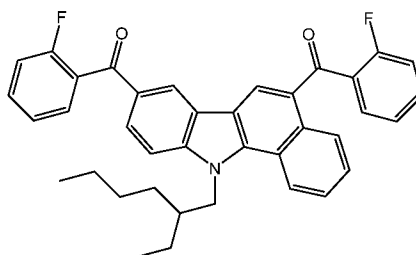
式 I - 5,



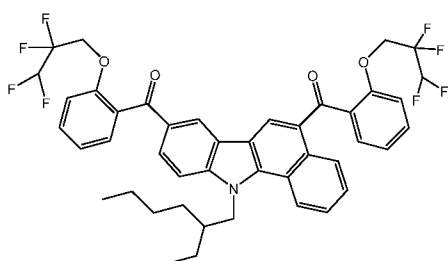
式 I - 6,



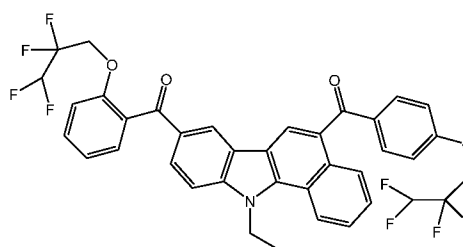
式 I - 7,



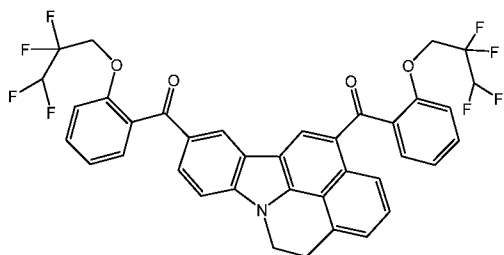
式 II - 1 ,



式 II - 2 ,

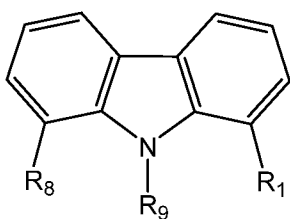


式 II - 3 ,

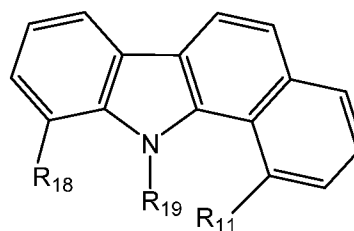


式 II - 4.

4. 权利要求 1 所述二芳酰基咪唑化合物的制备方法,其特征是:以式 III-A 或式 III-B 所示的化合物为原料,用对应的取代芳酰氯或酸酐经一步或两步傅克酰基化反应得到对称或不对称的二芳酰基化合物;如任一芳基上含有羧基或含有卤素原子时,再与 $R_{20}OH$ 醇类化合物进行酯化反应或者醚化反应,得到式 I 或式 II 所示的二芳酰基咪唑化合物。



III-A

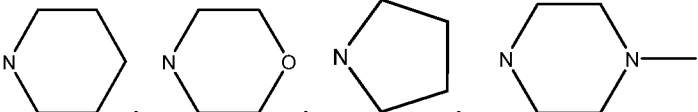


III-B

其中的 R_1 , R_8 , R_9 , R_{11} , R_{18} , R_{19} 定义同权利要求 1。

5. 一种光引发剂组合物,含有至少一种权利要求 1 所述的二芳酰基咪唑化合物和至少一种咪唑基脲酯光引发剂,其中所述咪唑基脲酯光引发剂是指至少一个脲酯基

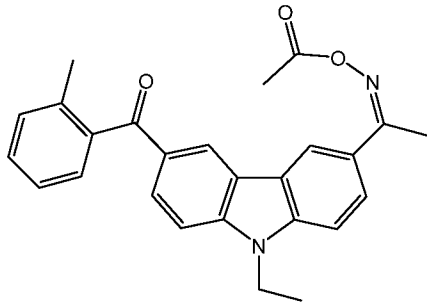
团 ($\text{---C}(\text{R}_{22})=\text{N---O---C}(=\text{O})\text{---R}_{23}$) 直接或通过一个羰基连接在 N-取代咪唑母体结构上；其中 R_{22} 为 C1-C12 烷基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素原子、 OR_{24} 、 SR_{24} 、C3-C8 环烷基、苯基、C4-C20 杂芳基、 COOR_{24} ；或 R_{22} 为 C6-C20 芳基或 C4-C20 杂芳基，其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素原子、C1-C20 烷基、被一个或多个氟原子取代的 C1-C8 烷基、CN、 OR_{24} 、 SR_{24} 、 $\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ ；或 R_{22} 为 C6-C20 芳酰基，C4-C20 杂芳酰基； R_{23} 选自 C1-C12 烷基，C6-C20 芳基，C1-C4 烷氧基； R_{24} 为 H，C1-C8 烷基，任意被一个或多个 C3-C8 杂环基、F、乙酰氧基取代的 C1-C8 烷基，苯基，C1-C20 烷基苯基； R_{25} 、 R_{26} 各自为 C1-C4 烷基，经 OR_{24} 取代的 C2-C4 烷基，

或 $\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ 为环状结构  ;

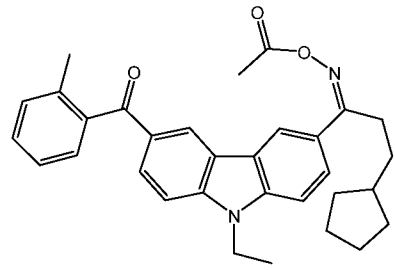
所述咪唑母体结构选自咪唑、苯并咪唑、二苯并咪唑，母体结构上氢原子除被上述脲酯基团或连接着脲酯基团的羰基取代基外，还可以被以下一个或多个基团取代：C1-C20 烷基，卤素， NO_2 ，CN， OR_{27} ，C6-C20 芳酰基，C4-C20 杂芳酰基，4,5-二苯基咪唑-2 基，母体结构上的取代基在空间上相邻时可以构成新的五元到七元环状结构；其中的 C1-C20 烷基未经取代或被以下一个或多个基团取代：卤素、C3-C8 环烷基、C3-C8 杂环基、苯基、 COOR_{27} 、 OR_{27} 、 $\text{PO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ 、 $\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3$ ， n 为 1-4 的整数，或者碳原子数大于 3 时被一个或多个氧原子插入； R_{27} 为 C1-C8 烷基，被 C3-C8 杂环烷基取代的 C1-C8 烷基；C6-C20 芳酰基，C4-C20 杂芳酰基中的芳基或杂芳基未经取代或被以下一个或多个基团取代：卤素原子，CN，

$\text{---C}(\text{R}_{22}')=\text{N---O---C}(=\text{O})\text{---R}_{23}'$ ， R_{24}' ， OR_{24}' ， SR_{24}' ， $\text{NR}_{25}'\text{R}_{26}'$ ， COOR_{24}' ， $\text{R}_{24}'\text{SO}_2$ ； R_{22}' ， R_{23}' ， R_{24}' ， $\text{NR}_{25}'\text{R}_{26}'$ 的定义与对应的 R_{22} ， R_{23} ， R_{24} ， $\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ 相同。

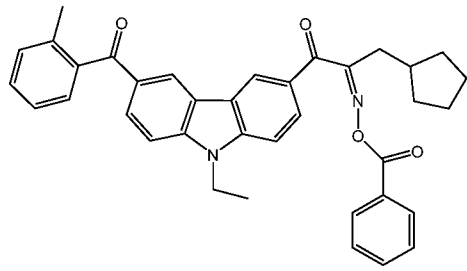
6. 根据权利要求 5 所述的光引发剂组合物，其中所述咪唑基脲酯光引发剂选自以下化合物或者它们的任意混合物：



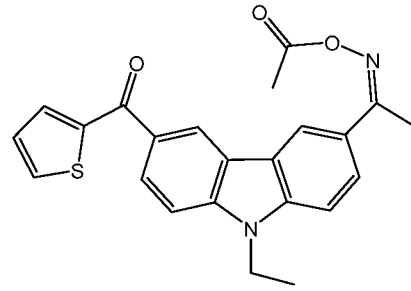
式IV-1,



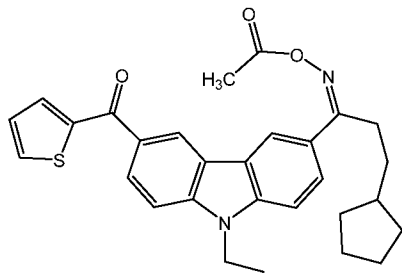
式IV-2,



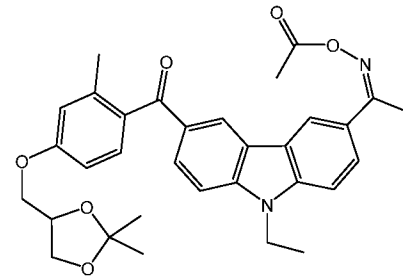
式IV-3,



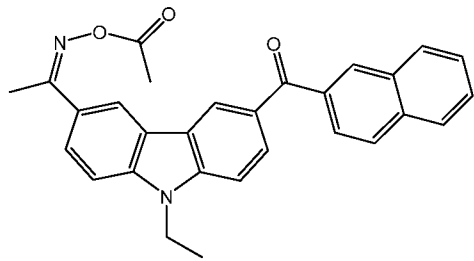
式IV-4,



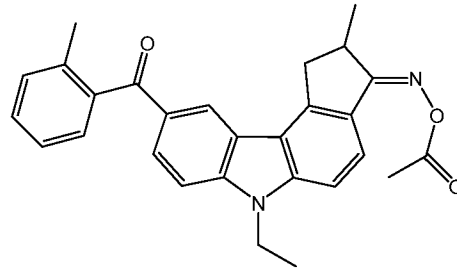
式IV-5,



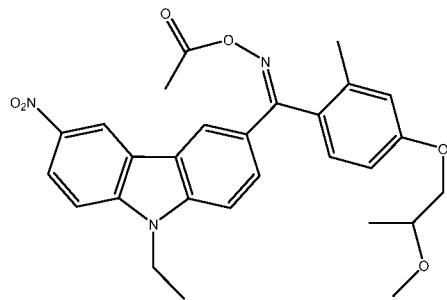
式IV-6,



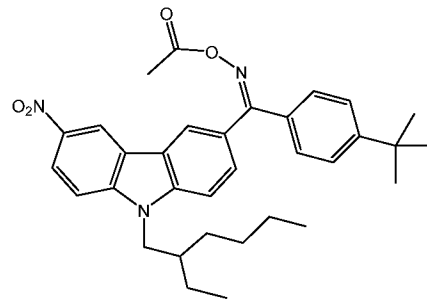
式IV-7,



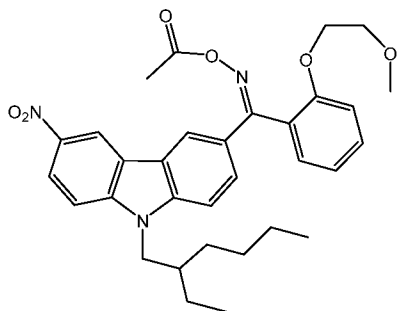
式IV-8,



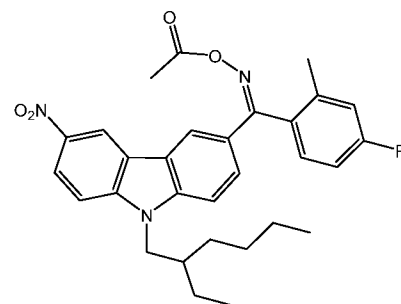
式IV-9,



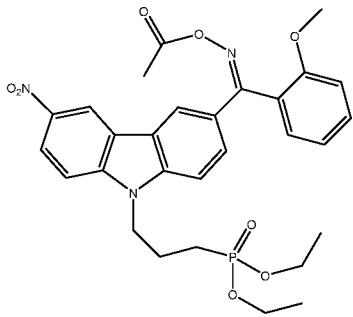
式IV-10,



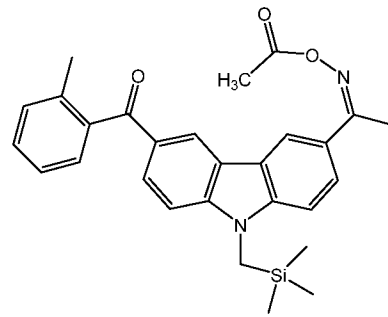
式IV-11,



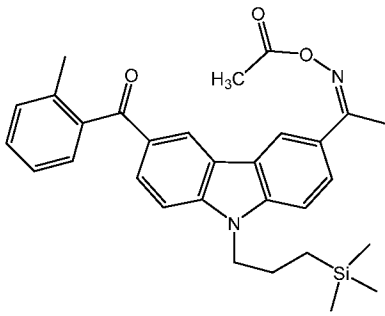
式IV-12,



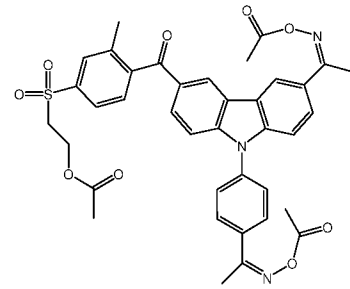
式IV-13,



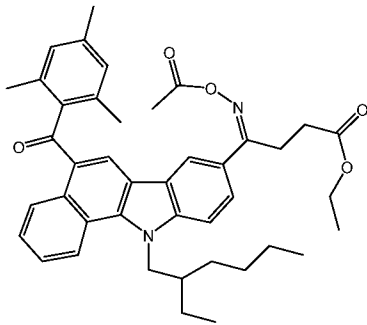
式IV-14,



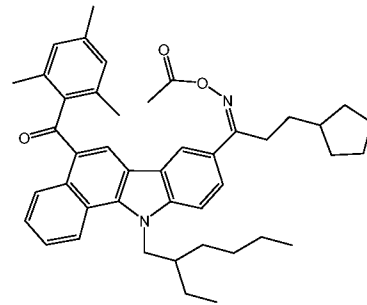
式IV-15,



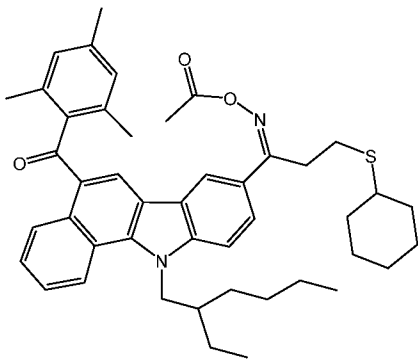
式IV-16,



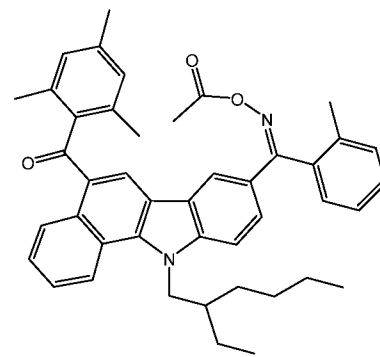
式IV-17,



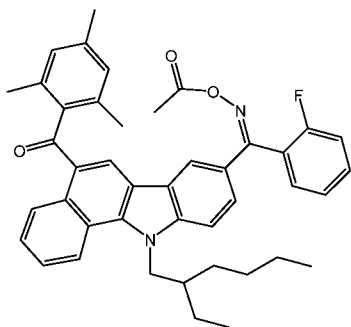
式IV-18,



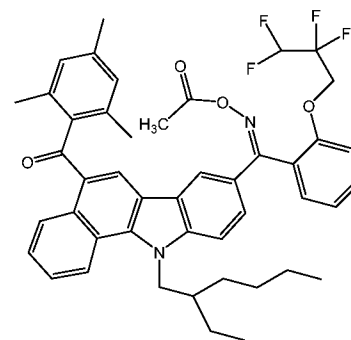
式IV-19,



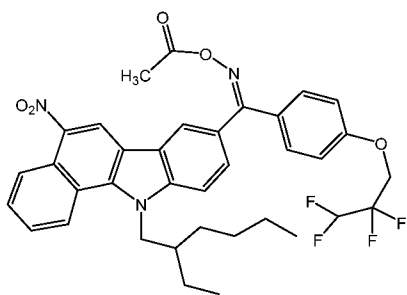
式IV-20,



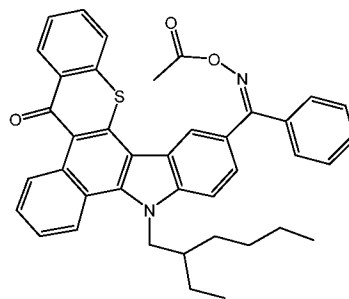
式IV-21,



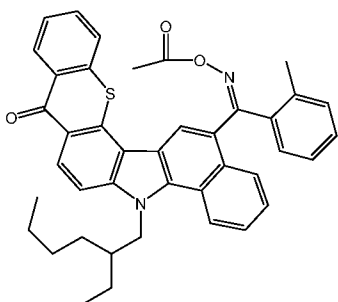
式IV-22,



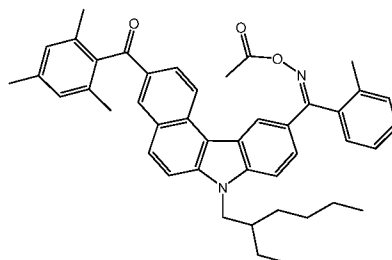
式IV-31,



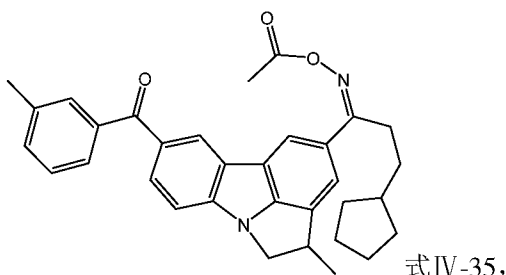
式IV-32,



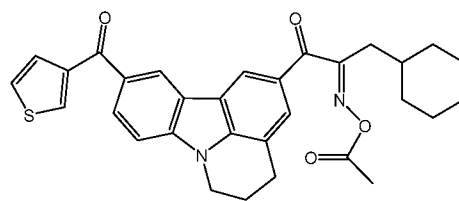
式IV-33,



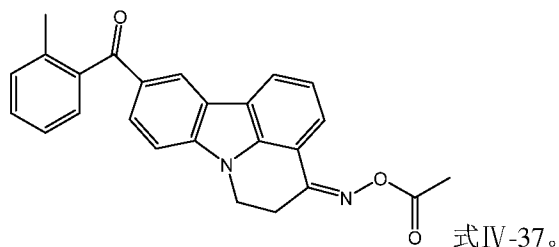
式IV-34,



式IV-35,



式IV-36 ,



式IV-37。

7. 根据权利要求 5 所述的光引发剂组合物, 其中所述权利要求 1 的二芳酰基咪唑化合物与所述咪唑基脲酯光引发剂的摩尔比为 0.1:1~1.4:1, 优选为 0.22:1~1.16:1。

8. 一种光固化组合物, 含有

- a. 至少一种权利要求 5 所述的光引发剂组合物,
- b. 至少一种可自由基聚合的化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的光固化组合物, 其中所述可自由基聚合的化合物选自丙烯酸酯类化合物、甲基丙烯酸酯类化合物、含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的树脂或它们的任意混合物。

10. 根据权利要求 8 所述的光固化组合物, 其中 a 组分在全部固体份中的质量占比为 1-10%。

11. 一种含有权利要求 8-10 中任一项所述的光固化组合物的油墨。

12. 一种含有权利要求 8-10 中任一项所述的光固化组合物的涂料。

13. 一种含有权利要求 8-10 中任一项所述的光固化组合物的粘合剂。

14. 一种光刻胶，含有：
 - a. 至少一种权利要求 5 所述的光引发剂组合物，
 - b. 多官能丙烯酸酯单体，
 - c. 碱溶性树脂，
 - d. 颜料，
 - e. 溶剂。
15. 一种黑色光刻胶，根据权利要求 14 所述的光刻胶，其中颜料是经良好分散的碳黑或钛黑。
16. 一种黑色矩阵，其特征为使用权利要求 15 所述的黑色光刻胶制造。
17. 一种光间隔物，其特征为使用权利要求 15 所述的黑色光刻胶制造。
18. 一种彩色滤光片器件，使用权利要求 14 所述的光刻胶和 15 所述的黑色光刻胶为光刻胶原料经由滤光片的加工过程得到的滤光片器件。
19. 一种物品，使用权利要求 11 所述的油墨、权利要求 12 所述的涂料、权利要求 13 所述的粘合剂、权利要求 14 所述的光刻胶、权利要求 15 所述的黑色光刻胶作为原料，经涂布，光固化及其他必要工序加工得到的。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/079714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07D 209/86(2006.01)i; C07D 209/56(2006.01)i; C07D 333/10(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 4/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D; G03F; C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI, CNABS, SIPOABS, CPRSABS, CNKI, REGISTRY, CAPLUS, 万方数据库; 咔唑, carbazole, 光, photo+, light, 增感剂, 敏化剂, 增敏剂, sensitizer?, 引发剂, initiator?, structure search		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Wang, Feifei et al. "Carbazole-based poly(aryletherketone) containing crosslinkable allyl groups on the side chains: synthesis, characterization and properties" <i>Polymer International</i> , Vol. 64, No. 7, 13 January 2015 (2015-01-13), ISSN: 0959-8103, pp. 858-866	1-2,
X	王菲菲等 (WANG, Feifei et al.). "主链含N-烷基咔唑环结构聚芳醚酮的性能表征 (Properties of Poly (arylene ether ketone) s Containing N-Alkylcarbazole in Main Chains)" <i>Chinese Journal of Applied Chemistry</i> , Vol. 32, No. 4, 30 April 2015 (2015-04-30), ISSN: 1000-0518, pp. 379-385	1-2,
X	CN 102924710 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 February 2013 (2013-02-13) see description, embodiments 1-5	1-2,
X	CN 102924366 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 February 2013 (2013-02-13) see description, embodiments 2-4, 6, description, paragraphs 74-76	1, 2, 4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 May 2020		Date of mailing of the international search report 15 June 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/079714

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007219362 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 30 August 2007 (2007-08-30) see description, paragraphs 1, 16-17, 37-38, 47-48, 56-66, 84, 95-96, tables 1-2, claim 1	1-19
X	JP 2007112930 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 10 May 2007 (2007-05-10) see description, paragraph 1, tables 1-2, claim 1	1-19
X	JP 2005343847 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 15 December 2005 (2005-12-15) see description, paragraphs 1, 36-38, tables 1-2, claim 1	1-19
A	CN 104284888 B (BASF SE) 27 October 2017 (2017-10-27) see entire description	1-19
A	CN 101321727 A (CIBA SC. HOLDING AG) 10 December 2008 (2008-12-10) see entire description	1-19
A	JP 2013001713 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 January 2013 (2013-01-07) see entire description	1-19
A	WO 0049080 A1 (DSM N.V. et al.) 24 August 2000 (2000-08-24) see entire description	1-19
A	CN 105358527 A (BASF SE) 24 February 2016 (2016-02-24) see entire description	1-19
A	CN 107678245 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 09 February 2018 (2018-02-09) see entire description	1-19
PX	"REGISTRY" <i>STN International, Columbus, Ohio, USA</i> , 23 July 2019 (2019-07-23), 2361141-24-2/CAS RN	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/079714

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	102924710	A	13 February 2013	None	
CN	102924366	A	13 February 2013	None	
JP	2007219362	A	30 August 2007	None	
JP	2007112930	A	10 May 2007	None	
JP	2005343847	A	15 December 2005	None	
CN	104284888	B	27 October 2017	KR 20180113642 A	16 October 2018
				JP 2017019766 A	26 January 2017
				KR 20160105951 A	07 September 2016
				EP 3354641 B1	17 July 2019
				TW I603956 B	01 November 2017
				US 10488756 B2	26 November 2019
				EP 2847167 B9	20 February 2019
				US 2020004146 A1	02 January 2020
				US 9864273 B2	09 January 2018
				CN 105294537 A	03 February 2016
				CN 105198793 B	13 August 2019
				US 2020004147 A1	02 January 2020
				TW I633088 B	21 August 2018
				US 2015064624 A1	05 March 2015
				US 2020004148 A1	02 January 2020
				CN 107652222 A	02 February 2018
				CN 105198793 A	30 December 2015
				CN 104284888 A	14 January 2015
				EP 2963014 B1	13 September 2017
				EP 2963015 B1	11 July 2018
				CN 105218429 A	06 January 2016
				EP 3354641 A1	01 August 2018
				TW 201402550 A	16 January 2014
				KR 20180113641 A	16 October 2018
				EP 2963016 B1	11 October 2017
				KR 101947252 B1	12 February 2019
				KR 101968462 B1	11 April 2019
				TW 201730154 A	01 September 2017
				EP 2847167 B1	18 July 2018
				KR 20150004427 A	12 January 2015
				JP 2015523324 A	13 August 2015
				KR 101831798 B1	26 February 2018
				US 2017205710 A1	20 July 2017
				WO 2013167515 A1	14 November 2013
				EP 2963014 A1	06 January 2016
				JP 6095771 B2	15 March 2017
				EP 2963015 A1	06 January 2016
				KR 102013541 B1	22 August 2019
				JP 6263229 B2	17 January 2018
				EP 2847167 A1	18 March 2015
				EP 2963016 A1	06 January 2016
CN	101321727	A	10 December 2008	EP 1957457 A1	20 August 2008
				EP 2172455 A1	07 April 2010
				WO 2007062963 A1	07 June 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/079714

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				TW I415838 B	21 November 2013
				KR 20080083650 A	18 September 2008
				DE 602006019788 D1	03 March 2011
				JP 5680274 B2	04 March 2015
				JP 2009519904 A	21 May 2009
				EP 1957457 B1	27 February 2013
				CN 102093282 B	12 February 2014
				KR 101402636 B1	03 June 2014
				CN 102093282 A	15 June 2011
				EP 2172455 B1	19 January 2011
				TW 200730496 A	16 August 2007
				AT 496027 T	15 February 2011
				CN 101321727 B	27 March 2013
				US 2009087759 A1	02 April 2009
				US 8940464 B2	27 January 2015
JP	2013001713	A	07 January 2013	JP 5821306 B2	24 November 2015
WO	0049080	A1	24 August 2000	JP 2000239309 A	05 September 2000
CN	105358527	A	24 February 2016	JP 2016532675 A	20 October 2016
				WO 2015004565 A1	15 January 2015
				EP 3019473 B1	19 February 2020
				CN 105358527 B	25 September 2018
				TW 201518294 A	16 May 2015
				US 10234761 B2	19 March 2019
				US 2016377977 A1	29 December 2016
				EP 3019473 A1	18 May 2016
				TW I626238 B	11 June 2018
				JP 6469669 B2	13 February 2019
				KR 20160030233 A	16 March 2016
				EP 3019473 A4	21 December 2016
CN	107678245	A	09 February 2018	KR 20180014507 A	09 February 2018
				TW 201816512 A	01 May 2018

A. 主题的分类 C07D 209/86(2006.01)i; C07D 209/56(2006.01)i; C07D 333/10(2006.01)i; C07D 495/04(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 4/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D; G03F; C08F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, CNABS, SIPOABS, CPRSABS, CNKI, REGSTRY, CAPLUS, 万方数据库: 咪唑, carbazole, 光, photo+, light, 增感剂, 敏化剂, 增敏剂, sensitizer?, 引发剂, initiator?, structure search		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Wang, Feifei等. "Carbazole-based poly(aryletherketone) containing crosslinkable allyl groups on the side chains: synthesis, characterization and properties" Polymer International, 第64卷, 第7期, 2015年 1月 13日 (2015 - 01 - 13), ISSN: 0959-8103, 第858-866页	1-2
X	王菲菲 等. "主链含N-烷基咪唑环结构聚芳醚酮的性能表征" 应用化学, 第32卷, 第4期, 2015年 4月 30日 (2015 - 04 - 30), ISSN: 1000-0518, 第379-385页	1-2
X	CN 102924710 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 参见说明书实施例1-5	1-2
X	CN 102924366 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 参见说明书实施例2-4、6, 说明书第74-76段	1-2、4
X	JP 2007219362 A (TOYO INK MFG CO) 2007年 8月 30日 (2007 - 08 - 30) 参见说明书第1、16-17、37-38、47-48、56-66、84、95-96段, 表1-2, 权利要求1	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	
2020年 5月 5日	2020年 6月 15日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员	
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	费嘉 电话号码 (86-10) 62084376	

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JP 2007112930 A (TOYO INK MFG CO) 2007年 5月 10日 (2007 - 05 - 10) 参见说明书第1段, 表1-2, 权利要求1	1-19
X	JP 2005343847 A (TOYO INK MFG CO) 2005年 12月 15日 (2005 - 12 - 15) 参见说明书第1、36-38段, 表1-2, 权利要求1	1-19
A	CN 104284888 B (巴斯夫欧洲公司) 2017年 10月 27日 (2017 - 10 - 27) 参见说明书全文	1-19
A	CN 101321727 A (西巴控股有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 参见说明书全文	1-19
A	JP 2013001713 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 2013年 1月 7日 (2013 - 01 - 07) 参见说明书全文	1-19
A	WO 0049080 A1 (DSM NV等) 2000年 8月 24日 (2000 - 08 - 24) 参见说明书全文	1-19
A	CN 105358527 A (巴斯夫欧洲公司) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 参见说明书全文	1-19
A	CN 107678245 A (东友精细化工有限公司) 2018年 2月 9日 (2018 - 02 - 09) 参见说明书全文	1-19
PX	"REGISTRY" STN International, Columbus, Ohio, USA, 2019年 7月 23日 (2019 - 07 - 23), 2361141-24-2/CAS RN	1-3

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/079714

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102924710	A	2013年 2月 13日	无			
CN	102924366	A	2013年 2月 13日	无			
JP	2007219362	A	2007年 8月 30日	无			
JP	2007112930	A	2007年 5月 10日	无			
JP	2005343847	A	2005年 12月 15日	无			
CN	104284888	B	2017年 10月 27日	KR	20180113642	A	2018年 10月 16日
				JP	2017019766	A	2017年 1月 26日
				KR	20160105951	A	2016年 9月 7日
				EP	3354641	B1	2019年 7月 17日
				TW	1603956	B	2017年 11月 1日
				US	10488756	B2	2019年 11月 26日
				EP	2847167	B9	2019年 2月 20日
				US	2020004146	A1	2020年 1月 2日
				US	9864273	B2	2018年 1月 9日
				CN	105294537	A	2016年 2月 3日
				CN	105198793	B	2019年 8月 13日
				US	2020004147	A1	2020年 1月 2日
				TW	1633088	B	2018年 8月 21日
				US	2015064624	A1	2015年 3月 5日
				US	2020004148	A1	2020年 1月 2日
				CN	107652222	A	2018年 2月 2日
				CN	105198793	A	2015年 12月 30日
				CN	104284888	A	2015年 1月 14日
				EP	2963014	B1	2017年 9月 13日
				EP	2963015	B1	2018年 7月 11日
				CN	105218429	A	2016年 1月 6日
				EP	3354641	A1	2018年 8月 1日
				TW	201402550	A	2014年 1月 16日
				KR	20180113641	A	2018年 10月 16日
				EP	2963016	B1	2017年 10月 11日
				KR	101947252	B1	2019年 2月 12日
				KR	101968462	B1	2019年 4月 11日
				TW	201730154	A	2017年 9月 1日
				EP	2847167	B1	2018年 7月 18日
				KR	20150004427	A	2015年 1月 12日
				JP	2015523324	A	2015年 8月 13日
				KR	101831798	B1	2018年 2月 26日
				US	2017205710	A1	2017年 7月 20日
				WO	2013167515	A1	2013年 11月 14日
				EP	2963014	A1	2016年 1月 6日
				JP	6095771	B2	2017年 3月 15日
				EP	2963015	A1	2016年 1月 6日
				KR	102013541	B1	2019年 8月 22日
				JP	6263229	B2	2018年 1月 17日
				EP	2847167	A1	2015年 3月 18日
				EP	2963016	A1	2016年 1月 6日
CN	101321727	A	2008年 12月 10日	EP	1957457	A1	2008年 8月 20日
				EP	2172455	A1	2010年 4月 7日
				WO	2007062963	A1	2007年 6月 7日

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/079714

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
				TW	1415838	B	2013年 11月 21日
				KR	20080083650	A	2008年 9月 18日
				DE	602006019788	D1	2011年 3月 3日
				JP	5680274	B2	2015年 3月 4日
				JP	2009519904	A	2009年 5月 21日
				EP	1957457	B1	2013年 2月 27日
				CN	102093282	B	2014年 2月 12日
				KR	101402636	B1	2014年 6月 3日
				CN	102093282	A	2011年 6月 15日
				EP	2172455	B1	2011年 1月 19日
				TW	200730496	A	2007年 8月 16日
				AT	496027	T	2011年 2月 15日
				CN	101321727	B	2013年 3月 27日
				US	2009087759	A1	2009年 4月 2日
				US	8940464	B2	2015年 1月 27日
JP	2013001713	A	2013年 1月 7日	JP	5821306	B2	2015年 11月 24日
WO	0049080	A1	2000年 8月 24日	JP	2000239309	A	2000年 9月 5日
CN	105358527	A	2016年 2月 24日	JP	2016532675	A	2016年 10月 20日
				WO	2015004565	A1	2015年 1月 15日
				EP	3019473	B1	2020年 2月 19日
				CN	105358527	B	2018年 9月 25日
				TW	201518294	A	2015年 5月 16日
				US	10234761	B2	2019年 3月 19日
				US	2016377977	A1	2016年 12月 29日
				EP	3019473	A1	2016年 5月 18日
				TW	1626238	B	2018年 6月 11日
				JP	6469669	B2	2019年 2月 13日
				KR	20160030233	A	2016年 3月 16日
				EP	3019473	A4	2016年 12月 21日
CN	107678245	A	2018年 2月 9日	KR	20180014507	A	2018年 2月 9日
				TW	201816512	A	2018年 5月 1日