

公 告 本

申請日期	89.8.26
案 號	87114063
類 別	Co ₂ F ₂ 100%, Co ₂ F ₂ 100%, Co ₂ F ₂ 100%

A4
C4

533216

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	有機硼酸鹽之安定劑及含它之光敏組成物
	英 文	STABILIZER FOR ORGANIC BORATE SALTS AND PHTO-SENSITIVE COMPOSITION CONTAINING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	1. 緒方智成 4. 新井範英 2. 加藤 剛 5. 岡野朋樹 3. 植松共榮
	國 籍	1-5 皆屬日本
	住、居所	1. 神奈川縣川崎市川崎區扇町5番1號 昭和電工株式會社 總合研究所 川崎研究室內 2-3 同上所 4. 大分縣大分市大字中の洲2 昭和電工株式會社 大分工場內 5. 東京都世田谷區駒澤5丁目23番7號
三、申請人	姓 名 (名稱)	昭和電工股份有限公司 (昭和電工株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都港區芝大門一丁目13番9號
	代 表 人 姓 名	大橋光夫

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號：，☒有 ☐無主張優先權
日 本
① 1997年 8月 26日 特 願 平 9-229376號（主張 優先權）
② 1998年 7月 14日 特 願 平 9-199080號（主張 優先權）

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關於防止熱分解或有機硼酸鹽用安定劑，一包含安定劑及有機硼酸鹽之光敏組成物，一含有乙烯化不飽和鍵之單體添加在光敏組成物之可聚合組成物，具有優異之熱安定性及老化安定性，避免聚合反應性受到損害，即使在有氧氣之存在下光聚合引發劑可顯示有良好之可聚合性，同時聚合組成物包含有光聚合引發劑者。

本案係以日本專利申請案平9-229376號及平10-199080號為基礎，可佐以其內容備供參考。

相關技藝之說明

先前已有眾多之學者曾對以有機硼酸鹽做為光聚合組成物之重要組成要素進行研究。其實施例包括有機陽離子染料之有機硼化合物陰離子（參照JP-A-62-143044（其中“JP-A”係指“未經審查之日本公開專利案”），JP-A-64-13141和JP-A-2-3052）以及添加有機陽離子染料和有機硼酸鹽分離之體系但所加入之添加物並不形成絡合物（參照JP-A-2-4804及JP-A-5-194619）。在任一之公開案中，並沒有揭示添加具有乙烯化不飽和鍵之單體於有機硼酸鹽期以獲得高度光敏性之光聚合組成物。

再者，此光聚合組成物所含有有機硼酸鹽並不具有相當高之熱安定性。例如，在含有有機硼酸鹽之光聚合組成物中，有機硼酸鹽在0℃或以上時則逐漸分解而在較高之溫度下則更加速分解。至於有機硼酸鹽分解之結果，則會減低光聚合組成物之可光聚合法，即使經充分量

五、發明說明(2)

之曝光亦不能被熟化。

在光聚合組成物中不但分解有機硼酸鹽而且在黑暗之地方不能進行聚合反應。亦即，光聚合組成物在曝光前被聚合而不能再予使用。再者，因增加光聚合組成物之酸性，故今有極端地減低有機硼酸鹽之熱安定性，且在儲存中會引起嚴重之分解。

為克服此等問題，曾嘗試藉由控制有機硼酸鹽之構造，敏化劑之構造或組成物或以具有乙烯化不飽和鍵之單體，或組成物酸性之中和作用，期以獲致安定化作用。惟迄今尚未能獲得令人滿意之效果。

關於含有乙烯化不飽和鍵單體和光聚合引發劑體系，二茂鈦化合物和敏化劑之光聚合組成物，另含有雜環硫醇化合物，可達成安定化作用之二茂鈦化合物之光聚合組成物係屬習知（參照 JP-A-9-5996）。又二茂鈦化合物之增進安定化效果則尚未令人滿意。

另一方面，使用輻能一敏化聚合引發劑之輻能聚合作用已在不同之領域中使用，如半導體之相關業，印刷用油墨，印刷板，塗料，黏結劑以及液晶顯示。輻射作用包括高能量輻射，如超紫外線，可視光線和紅外線，輻射作用係利用裝置（燈泡），依其使用目的而發射代表性光線。高能量輻射係因其高能量而有引發高聚合之可能性惟其缺點為需要有完善之設備或方法，又大量使用能量對於環境或操作者均有不良之影響。又，因傾向使用以低能量輻射如超紫外線，可視光線或紅外線產生急進

五、發明說明(3)

聚合之光聚合引發劑則鮮少需要有危險性之高能量輻射。尤其是光游離基聚合引發劑則時常使用以低能量達成高敏化性和高速方式聚合乙烯系單體。

再者，已知如在氧之存在下促進游離基之聚合時，游離基因和氧結合而轉換成相當穩定之過氧游離基而不具有引發聚合可能性，亦即聚合作用被抑制而有不充分之聚合結果。此現象在光聚合組成物之表面與空氣或薄膜接觸時最為顯著。

為克服此問題，即在聚合組成物表面形成一保護層薄膜防止氧之作用阻擋氧之方法，將聚合材料置於氮氛圍中而進行聚合之方法，添加大量之光聚合引發劑保持敏化性之方法，加入第三級胺基化合物從安定化之過氧基產生活化游離基使之進行聚合之方法，使用光陽離子聚合引發劑而不依預先前所提游離基之方法。

又，上述方法旨在於克服聚合抑制作用之問題，因氧之缺失而導致增加原料成本，方法及設備，且因複雜之方法而降低敏化性，並減少生產性，同時聚合後產生有聚合組成物之安定性或臭味之其他問題。

是以，該等方法即受到使用領域或處理上之限制。

發明之概要

本發明曾做成所需之令人滿意之方法而解決以上之問題。

本發明之第一目的在於提供一種可對有機硼酸鹽賦予熱安定性之優異安定劑。

五、發明說明(4)

本發明之第二目的在於提供一種包含此安定劑及有機硼酸鹽或包含此安定劑，有機硼酸鹽及敏化染料之光敏組成物。

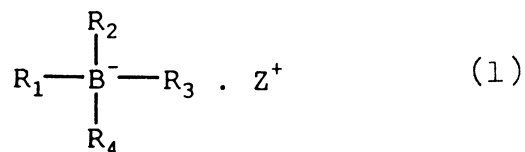
本發明之第三目的在於提供一種於具有乙烯化不飽和鍵單體添加以含有上述之光敏組成物，有優異之熱安定性及老化安定性以及避免聚合反應性之損害者。

本發明之第四目的在於提供一種高敏化性之光敏組成物即使在氧之存在下亦能引發有效之光聚合作用者。

本發明者旨在於解決此問題經由潛心研究結果發現使用具有特定分子構造之安定劑即能達成上述之目的，不但顯著改善由式(1)所代表具有低熱安定性有機硼酸鹽之安定性而且防止含有有機硼酸鹽聚合組成物之光反應損害，又光敏組成物另含有本發明以外之安定劑，即具有1或2個含氮5-或6-員雜環，環中具有雙鍵之化合物或具有硫醇基及由式(1)所代表之有機硼酸鹽之化合物，即使在氧之存在下可有效引發光聚合作用之高敏化光敏組成物。本發明係基於該些發現而完成者。

尤其是，本發明係提供：

1)由式(1)所代表有機硼酸鹽熱安定用之安定劑，包含在環內雙鍵中具有1或2個含氮之5-或6-員雜環化合物，此化合物有第一，第二或第三胺基，或具有硫醇基之化合物：



五、發明說明(5)

(式中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 各自獨立代表烷基, 芳基, 烯丙基, 芳烷基, 烯基, 炔基, 烷氧基, 甲矽烷基, 脂環基, 雜環基, 氫原子或鹵素原子, 而 Z^+ 則代表季銨陽離子, 季吡啶鎘陽離子, 季喹啉鎘陽離子, 鎘陽離子, 銨陽離子, 水合氫離子, 碘鎢陽離子, 金屬陽離子或在超紫外線及/或可視光線區域具有吸收作用之陽離子性染料)。

2) 由式(1)所代表供有機硼酸鹽熱安定之安定劑, 包含在環中具有雙鍵及1或2個含氮之5-或6-員雜環之化合物, 一具有第一, 第二或第三級氨基之化合物, 或具有硫醇基之化合物:



(式中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 各自獨立代表烷基, 芳基, 烯丙基, 芳烷基, 烯基, 炔基, 烷氧基, 甲矽烷基, 雜環基, 氫原子或鹵素原子, 而 Z^+ 則代表季銨陽離子, 季吡啶鎘陽離子, 季喹啉鎘陽離子, 鎘陽離子, 銨陽離子, 水合氫離子, 碘鎢陽離子, 金屬陽離子或在超紫外線及/或可視光線區域具有吸收作用之陽離子性染料)。

3) 以上第1)和2)項所述之安定劑, 其中在環內雙鍵中具有1或2個含氮之5-或6-員雜環之化合物係具有選自三唑, 吡啶, 嘧啶, 吡嗪, 哌嗪, 四唑, 呋喃, 腺嘌呤, 苯並噻唑, 三嗪, 噻二唑, 咪唑, 苯咪唑, 噻唑啉,

五、發明說明(6)

吡啶及咪唑之1或以上雜環基之化合物。

4)如以上第1)和2)項所述之安定劑，其中具有第一，第二或第三級胺基之化合物係由式(2)所代表之胺：



(式中 R_5 ， R_6 和 R_7 係各自獨立代表氫，烷基，芳基，烯丙基，芳烷基，烯基，炔基，雜環基，脂環基，惟其中， R_5 ， R_6 和 R_7 當中之至少一個不是氫。 R_5 ， R_6 和 R_7 之2個或3個可相結合形成一環狀構造)。

5)如以上第1)或2)項所述之安定劑，其中具有硫醇基之化合物係由式(3)所代表之硫醇：



(式中 R_8 代表烷基，芳烷基，芳烷基，烯基，炔基，脂環基或雜環基，而X為鈉或氫)。

6)一種光敏組成物係包含以上第1)或2)項所述之安定劑和由式(1)所代表之有機硼酸鹽者。

7)一種光敏組成物係包含以上第1)或2)項所述之安定劑，由式(1)所代表之有機硼酸鹽和敏化染料。

8)如以上第6)和7)項所述之光敏組成物，其中安定劑係在環內具有雙鍵及1或2個含氮之5-或6員雜環之化合物或具有硫醇之化合物。

9)如以上第8)項所述之光敏組成物其中安定劑係至少選自巰基咪唑，巰基苯咪唑，巰基苯並噻唑，三噻三硫醇，巰基三唑，巰基噻咪唑，巰基噻二唑和巰基四唑之一種。

五、發明說明(7)

10) 如以上第8)和9)項所述之光敏組成物，其係另外含有一雙咪唑化合物。

11) 一種由光或熱所聚合之可聚合組成物，包含於具有以上第6)至10)項中任何一項所述之光敏組成物至少添加以具有1或2個乙烯化不飽和鍵之一種單體。

12) 一種可聚合之組成物包含以上第6)至10)項中任何一項所述之光敏組成物添加具有1個或以上乙烯化不飽和鍵之至少一種單體和一高分子聚體。

13) 一種可聚合之組成物包含以上第6)至10)項中任何一項所述之光敏組成物添加具有1個或以上乙烯化不飽和鍵之至少一種單體，色素和高分子聚體。

14) 如以上第12)和13)項所述之可聚合組成物，其中高分子聚體的酸性值為20至800mgKOH/g者。

15) 一種使用以上第11)至14)項中之任何一項可聚合組成物在被用物上面形成有色之花紋者。

最佳具體例之說明：

本發明安定劑之代表性實例包含於環中具有雙鍵及1或2個含氮之5-或6-員雜環化合物，其所包括之化合物具有一雜環如三唑，吡啶，嘧啶，吡唑，咪唑，四唑，吡嗪，腺嘌呤，苯並噻唑，三嗪，噻二唑，咪唑，苯咪唑，噻唑啉，吡啶滿或咪唑啉。

本發明安定劑之特例包括有1,2,4-三唑，3-氨基-1,2,4-三唑(化合物1)，巰基-1,2,4-三唑(化合物2)，3-氨基-5-羧基-1,2,4-三唑，2,6-二甲醇吡啶(化合物3)

五、發明說明(8)

， 4-二甲胺基吡啶(化合物4)， 巰基嘧啶(化合物5)， 2-氨基苯並[1,2]噻唑， 苯並噻唑， 2-巰基苯並噻唑(化合物6)， 2-胺基苯並噻唑， 2-胺基-1,3,4-噻二唑(化合物7)， 2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑， 5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇， 2,4,6-三胺基-1,3,5-三嗪(化合物8)， 1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇， 3-巰基-4-甲基-4H-1,2,4-噻唑， 5-巰基-1-甲基四唑， 1-苯基-5-巰基-1H-四唑， 5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇， 巰基噻唑， 巰基四唑， 2-巰基苯並噁唑， 2-巰基苯並噻唑鈉鹽， 糠硫醇， 巰基咪唑， 1-乙醯咪唑， 2-巰基-1-甲基咪唑(化合物9)， N-甲基咪唑(化合物10)， 1,2-二甲基咪唑， 2-胺基苯咪唑， 2-巰基苯咪唑(化合物11)， 2-巰基噻唑啉(表1：化合物12)， 吡啶， 1-(2-胺乙基)哌嗪， 5-氨基-1H-四唑， 3,5-二甲基吡唑和吩噻嗪。

安定劑之實例包含由式(2)所代表之胺包括式(2)中之化合物， R_5 ， R_6 和 R_7 各自獨立代表氫， 烷基， 烯丙基， 芳基， 芳烷基， 烯基， 炔基， 脂環基或雜環基， 或2或3個 R_5 ， R_6 和 R_7 係相連形成一環狀構造(但 R_5 ， R_6 和 R_7 之至少一個係選自不同於氫之基團)。

尤其是由 R_5 ， R_6 或 R_7 所代表之烷基係具有1至20碳原子之取代或非取代之直鏈或分枝鏈烷基， 其例子包括有甲基， 乙基， 丙基， 異丙基， 丁基， 異丁基， 第二丁基， 戊基， 己基， 庚基， 辛基， 3-甲氧丙基， 4-氯丁基或2-二乙胺乙基。

五、發明說明(9)

烯丙基為取代或非取代之烯丙基，其特例包括有2-甲
烯丙基和3-氯烯丙基。

芳基為取代或非取代之芳基而其特例包括有苯基，甲
苯基，二甲苯基，4-乙苯基，4-第三丁苯基，4-甲氧苯
基，4-二乙胺基苯基，2-甲苯基，2-甲氧苯基，萘基和
4-甲萘基。

芳烷基為取代或非取代之芳烷基，其特例包括有苄基
，苯乙基，丙苯基， α -萘甲基， β -萘甲基及對甲氧苄
基。

烯基宜為具有2至12碳原子之取代或非取代烯基其
特例包括有乙烯基，丙烯基，丁烯基，戊烯基，己烯基
，庚烯基，辛炔基，十二烯基及異戊二烯基。

炔基宜為具有4至12碳原子之取代或非取代炔基，其
特例包括有丁炔基，戊炔基，己炔基和辛炔基。

脂環基為取代或非取代之脂環基，其特例包括環己基
4-甲環己基，環戊基及環庚基。

雜環基為取代或非取代之雜環基而其特例包括有吡
啶基，喹啉基，甲吡啶基，吡嗪基，咪唑基及三氨基。

此安定劑之特例包括有己胺，二正丁胺(化合物14)，
二丙胺三乙胺，二乙二胺，N,N,N',N'-四乙甲撐二胺
(化合物15)，2-乙胺基乙醇，3-二乙胺基-1-丙醇，三
丁胺，苯胺，萘胺，苄胺，二烯丙基胺 苯撐二胺，辛
烯基胺，環己胺，3-氨基吡啶，氨基咪唑，六甲撐四胺
，N-甲嗎啉(化合物13)和三乙烯二胺(化合物16)。

五、發明說明 (10)

安定劑包含由本發明式 (3) 所代表之硫醇化合物，其中烷基，芳基，芳烷基，烯基，炔基，脂環基或雜環基與硫醇基結合或其鈉鹽，其實例包括有式 (3) 之化合物， R_8 為烷基，烯丙基，芳烷基，烯基，脂環基或雜環基，而 X 為鈉或氫。

尤其是，烷基為具有 1 至 20 碳原子之取代或非取代之直鏈或分枝鏈烷基，其實例包括甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，異丁基，第二丁基，戊基，己基，庚基，辛基，3-甲氧丙基，4-氯丁基及 2-二乙胺基乙基。

芳基為取代或非取代之芳基，其特例包括苯基，甲苯基，二甲苯基，4-乙苯基，4-第三丁苯基，4-甲氧苯基，4-二乙胺基苯基，2-甲苯基，2-甲氧苯基，萘基及 4-甲萘基。

芳烷基為取代或非取代之芳烷基，其特徵例包括有苄基，苯乙基，丙苯基， α -萘甲基， β -萘甲基及對甲氧苄基。

烯基宜為具有 2 至 12 碳原子之取代或非取代烯基，其特例包括有乙烯基，丙烯基，丁烯基，戊烯基，己烯基，庚烯基，辛烯基，十二烯基以及異戊二烯基。

炔基宜為具有 4 至 12 碳原子之取代或非取代炔基，其特例包括有丁炔基，戊炔基，己炔基及辛炔基。

脂環基為取代或非取代之脂環基，其特例包括有環己基，4-甲環己基，環戊基及環庚基。

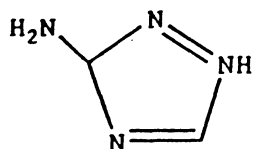
雜環基為取代或非取代之雜環基，其特例包括有有吡

五、發明說明(一)

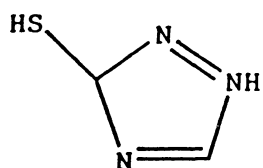
啉基，噁啉基，甲吡啉基，吡啶基，咪唑基及三氮基。

此種安定劑之特例包括有丙硫醇，辛硫醇，癸硫醇(化合物17)，十二烷硫醇(化合物18)，苯硫醇，甲苯硫醇，萘硫醇，巯乙醇，乙基-2-巯基酯酸酯，環戊硫醇，2-苯咪唑硫醇及1,2,4-三唑-3-硫醇。

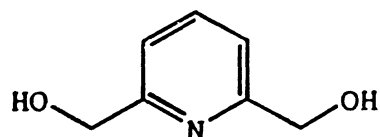
上述安定劑當中，在環內含有第三氮原子之雜環化合物對熱安定化作用特別有用。



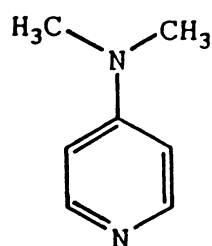
(化合物1)



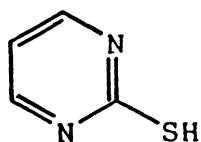
(化合物2)



(化合物3)



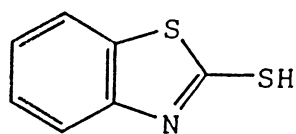
(化合物4)



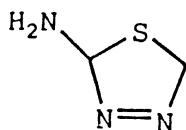
(化合物5)

五、發明說明 (12)

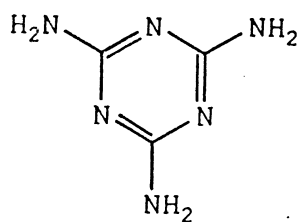
18



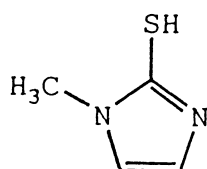
(化 合 物 6)



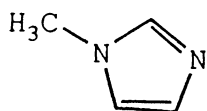
(化 合 物 7)



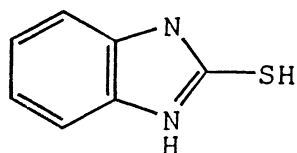
(化 合 物 8)



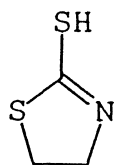
(化 合 物 9)



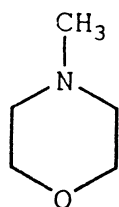
(化 合 物 10)



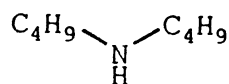
(化 合 物 11)



(化 合 物 12)



(化 合 物 13)



(化 合 物 14)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

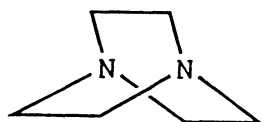
訂

線

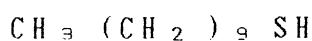
五、發明說明(13)



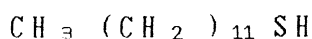
(化合物 15)



(化合物 16)



(化合物 17)



(化合物 18)

在本發明中由式(1)所代表有機硼酸鹽陰離子部分之特例則包括有正丁基三苯基硼酸鹽，正辛基三苯基硼酸鹽，正癸基三苯基硼酸鹽，第二丁基三苯基硼酸鹽，第三丁基三苯基硼酸鹽，三苯基硼酸苄酯，正丁基縮苯胺基硼酸酯，三丁基硼酸乙酯，三甲基硼酸苯乙酯，三異丁基硼酸苯酯，正戊基三(4-甲氧苯基)硼酸酯，正丁基三(6-甲氧-2-萘基)硼酸酯，甲基三(1-萘基)硼酸酯，正丁基三萘基硼酸酯，正丁基三(4-甲萘基)硼酸酯及三苊基硼酸乙酯。

在本發明中所使用由式(1)所代表有機硼酸鹽陽離子部分之特例則包括有四甲銨，四乙銨，四正丁基銨，四正辛基銨，甲基喹啉，甲基吡啶，四甲基鏷，四丁基鏷，三甲基銻，三苯基銻，三甲基氧代銻，二苯基碘嗪，二(4-第三丁苯基)碘嗪，(2-羥乙基)三甲銨，鋰，鉀，鈉，花青染料陽離子，亞甲胺染料陽離子，咕噸染料陽離子以及白色染料陽離子。

以上組成有機硼酸鹽陰離子及陽離子部分可使用於本

五、發明說明(14)

發明，本發明並不受其限制。

在本發明中，添加安定劑於由式(1)所代表之有機硼酸鹽並無特別之限制，又，本發明之安定劑溶解在溶劑中其中有機硼酸鹽係被溶解，其安定性可抑制熱化及老化。於室溫至溶劑沸點之溫度或低於熔點之溫度或有機硼酸鹽本身之分解點下溶解安定劑，則溫度越低則越能防止有機硼酸鹽之分解，比較不添加本發明安定劑之案例其高安定性可以抑制熱化及老化。

於由式(1)所代表有機硼酸鹽之加熱反應，在彼此相互作用當中使用本發明之安定劑認為有安定化之功效。由此事實顯示當於有機硼酸鹽主要成分添加極少量本發明安定劑時則能達成相當高之效果，而此效果比較在體系內僅將酸性物質中和者有較高之效果。

本發明之安定劑即使在光反應時添加過量時，亦具有不抑止有用反應之特性。

因添加本發明之安定劑，可使有機硼酸鹽具有熱安定性。在製造中於組成物之混合物連續應用或使用添加本發明之安定劑時則能使有機硼酸鹽賦與有熱安定性和老化安定性，如有需要，得於介質或溶劑採用溶解，分散，捏和，乳化等一種或以上方式。

如上述，如將本發明之安定劑做為有效之有機硼酸鹽之安定劑及使安定劑與有機硼酸鹽結合，則所形成之組成物可用做為光敏組成物。

本發明安定劑對所用有機硼酸鹽之比率可任意擇取，

五、發明說明(18)

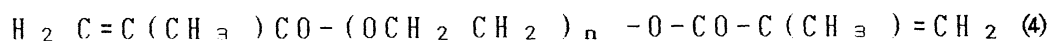
至 100wt%。

本發明中所用具有 1 個或以上乙烯化不飽和鍵之單體包括有(甲基)丙烯酸及其酯，例如有(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸苄酯，(甲基)丙烯酸苯乙酯，(甲基)丙烯酸異冰片酯，(甲基)丙烯酸環己酯，(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸 2-羥-3-苯氧丙酯，(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺乙酯，縮水甘油(甲基)丙烯酸酯以及異氰酸甲基丙烯醯氧乙酯。(甲基)丙烯醯胺及其取代生成物，如 N-甲基(甲基)丙烯醯胺，N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺，N-丁氧甲基丙烯醯胺，異丁氧甲基丙烯醯胺，以及(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙醯胺和其鈉鹽均可使用。

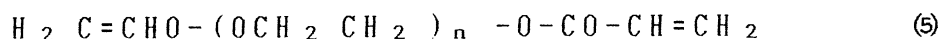
本發明所使用具有 1 個或以上乙烯化不飽和鍵單體之他例包括具有 N-乙烯醯胺構造如 N-乙烯乙醯胺，N-乙烯丙醯胺和 N-乙烯丁醯胺；由不飽和羧酸或多元羧酸與多羥化合物之酯化作用所獲得之多元醇(甲基)丙烯酸酯，如苯氧乙二氧基(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯，2,2-雙[4-(甲基)丙烯醯氧聚乙氧苯基]丙烷，羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯，二(甲基)丙烯酸甘油酯，三(甲基)丙烯酸甘油酯，三甲基奧萊唐二(甲基)丙烯酸酸，三乙醇丙烷二(甲基)丙烯酸酯，三甲醇丙烷三(甲基)丙烯酸酯，異氰酸三赤蘇醇三(甲基)丙烯酸酯，五赤蘇醇二(甲基)丙烯酸酯，五赤蘇

五、發明說明(19)

醇四(甲基)丙烯酸酯，二戊赤蘇醇三(甲基)丙烯酸酯，二戊赤蘇醇四(甲基)丙烯酸酯，三戊赤蘇醇五(甲基)丙烯酸酯，二戊赤蘇醇六(甲基)丙烯酸酯，以及由式(4)和(5)所代表之化合物，其中 $n=1$ 至 9；環氧(甲基)丙烯酸酯；以及與(甲基)丙烯酸酯氧異氰酸酯反應所獲得之氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。



(式中 n 為 1 至 9 之整數)；



(式中 n 為 1 至 9 之整數)。

其中所用“(甲基)丙烯基”用語係指“甲基丙烯基”和“丙烯基”之意義。

在可聚合組成物中所使用乙烯化不飽和鍵之化合物所含有任意組合之有機硼酸鹽和安定劑其添加量為每 1 份重光敏組成物為 1 至 5,000 份重，宜為 30 至 2,000 份重。如添加二種以上具有 1 種以上乙烯化不飽和鍵化合物時，則本發明之安定劑可達到增加熱安定性效果，即使在有氧之存在下可聚合組成物亦能顯示有很高之敏化性。又，安定劑可使用在含有有機硼酸鹽，不同於本發明可聚合聚合物。

茲將本發明所用高分子聚體詳述如下。高分子聚體宜為含有一種或以上選自(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸酯，N-乙烯醯胺，(甲基)丙烯醯胺，N-取代之(甲基)丙烯醯胺，N-二取代之(甲基)丙烯醯胺，苯乙烯，烷基取代

五、發明說明(17)

物具有安定性。

如組成物含有本發明之安定劑和有機硼酸鹽或於含有本發明安定劑之組成物添加以具有一種以上額外之可聚合乙烯化不飽和鍵之至少一種化合物，有機硼酸鹽及敏化染料時則本發明之安定劑可達成防止熱分解或反應之效果。

在此情形下如無有安定劑時，則有機硼酸鹽因熱分解或反應，產生活性品類而引起具有乙烯化不飽和鍵化合物雙鍵之鏈反應，而形成非所預期之額外聚合作用。又，含有本發明安定劑，有機硼酸鹽之可聚合組成物，因組成物具有老化安定性故在儲藏中可避免產生熱分解或反應並可抑制不可預期之熱聚合反應。

從在環內之雙鍵中具有1個或2個含氮雜環之化合物，或本發明安定劑以外，由式(3)所代表具有硫醇之化合物，以及由式(1)所代表之有機硼酸鹽可獲得光敏化組成物。而此光敏化組成物可另含有上述之敏化染料。此光敏化組成物即使在氧的存在下亦能有效地達成原先之光聚合作用。

在本發明所使用之雙咪唑化合物係從具有二個咪唑環連結在任何部位所形成之基之化合物，其特例包括有2,2'-雙(4,5-'二甲基咪唑)和2,2'-雙(正氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-雙咪唑。從安定劑選擇之化合物可用在光敏組成物，以其任意結合所獲得之光敏組成物為計，有機硼酸鹽之適宜使用量為10至200wt%，而較佳者為20

五、發明說明(18)

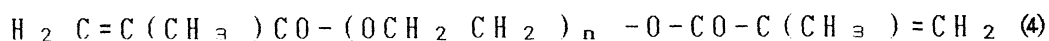
至 100wt%。

本發明中所用具有 1 個或以上乙烯化不飽和鍵之單體包括有(甲基)丙烯酸及其酯，例如有(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸苄酯，(甲基)丙烯酸苯乙酯，(甲基)丙烯酸異冰片酯，(甲基)丙烯酸環己酯，(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸 2-羥-3-苯氧丙酯，(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺乙酯，縮水甘油(甲基)丙烯酸酯以及異氰酸甲基丙烯酸酯氧乙酯。(甲基)丙烯酸醯胺及其取代生成物，如 N-甲基(甲基)丙烯酸醯胺，N,N-二乙基(甲基)丙烯酸醯胺，N-丁氧甲基丙烯酸醯胺，異丁氧甲基丙烯酸醯胺，以及(甲基)丙烯酸醯胺-2-甲基丙醯胺和其鈉鹽均可使用。

本發明所使用具有 1 個或以上乙烯化不飽和鍵單體之他例包括具有 N-乙烯醯胺構造如 N-乙烯乙醯胺，N-乙烯丙醯胺和 N-乙烯丁醯胺；由不飽和羧酸或多元羧酸與多羥化合物之酯化作用所獲得之多元醇(甲基)丙烯酸酯，如苯氧乙二氧基(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯，1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯，2,2-雙[4-(甲基)丙烯酸酯氧聚乙氧苯基]丙烷，羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯，二(甲基)丙烯酸甘油酯，三(甲基)丙烯酸甘油酯，三甲基奧萊唐二(甲基)丙烯酸酸，三乙醇丙烷二(甲基)丙烯酸酯，三甲醇丙烷三(甲基)丙烯酸酯，異氰酸三赤蘇醇三(甲基)丙烯酸酯，五赤蘇醇二(甲基)丙烯酸酯，五赤蘇

五、發明說明(19)

醇四(甲基)丙烯酸酯，二戊赤蘇醇三(甲基)丙烯酸酯，二戊赤蘇醇四(甲基)丙烯酸酯，三戊赤蘇醇五(甲基)丙烯酸酯，二戊赤蘇醇六(甲基)丙烯酸酯，以及由式(4)和(5)所代表之化合物，其中 $n=1$ 至 9；環氧(甲基)丙烯酸酯；以及與(甲基)丙烯醯氧異氰酸酯反應所獲得之氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。



(式中 n 為 1 至 9 之整數)；



(式中 n 為 1 至 9 之整數)。

其中所用“(甲基)丙烯基”用語係指“甲基丙烯基”和“丙烯基”之意義。

在可聚合組成物中所使用乙烯化不飽和鍵之化合物所含有任意組合之有機硼酸鹽和安定劑其添加量為每 1 份重光敏組成物為 1 至 5,000 份重，宜為 30 至 2,000 份重。如添加二種以上具有 1 種以上乙烯化不飽和鍵化合物時，則本發明之安定劑可達到增加熱安定性效果，即使在有氧之存在下可聚合組成物亦能顯示有很高之敏化性。又，安定劑可使用在含有有機硼酸鹽，不同於本發明可聚合聚合物。

茲將本發明所用高分子聚體詳述如下。高分子聚體宜為含有一種或以上選自(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸酯，N-乙烯醯胺，(甲基)丙烯醯胺，N-取代之(甲基)丙烯醯胺，N-二取代之(甲基)丙烯醯胺，苯乙烯，烷基取代

五、發明說明(20)

之苯乙烯，氯代甲苯乙烯，乙烯酚及烷基取代之乙烯酚單體之直鏈聚體，所具有之分子量為1,000至500,000，宜為5,000至100,000。並調整此高分子聚體之酸性值為5mgKOH/g或低些，而可獲得溶解在鹼性水溶液之高分子聚體。另一方面，如將酸性值調整至20至800mgKOH/g，宜為30至500mgKOH/g時則可獲得溶解在鹼性水溶液之高分子聚體。

當可聚合組成物係做為阻礙劑使用時，在本發明所用之高分子聚體則需溶解在溶劑中，而宜包含一具有唯一可聚合基之單體。其中所使用單體之例子包括有(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸苯乙酯，(甲基)丙烯酸異冰片酯，(甲基)丙烯酸環己酯，(甲基)丙烯酸2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸2-羥丙酯，2-羥基-3-苯氧丙基(甲基)丙烯酸酯，N,N-二甲胺基乙基(甲基)丙烯酸酯，縮水甘油基，(甲基)丙烯酸酯，甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯，N-乙烯乙醯胺，(甲基)丙烯醯胺，N-甲基(甲基)丙烯醯胺，N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺，正丁氧甲基丙烯醯胺，異丁氧甲基丙烯醯胺，N-羥甲基丙烯醯胺，(甲基)丙烯醯胺-二甲丙基磺酸，N-乙烯吡咯烷酮，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，對氯代甲基苯乙烯及對乙烯酚。

本發明之高分子聚合物宜以(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯之共聚物為主要組份。其實例包括有甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯共聚物，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸苄酯

五、發明說明(21)

共聚物，丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸異冰片酯共聚物，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸2-羥乙酯-甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸2-羥乙酯-苯乙烯共聚物，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚物，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸環己酯-苯乙烯共聚物，甲基丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物及甲基丙烯酸-丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物。組成物和共聚物的組成比例並無特別限制而以任何組成比例混配所獲得之共聚物混合物均能使用。以包含有機硼酸鹽和安定劑之任何組成之光敏組成物為計，高分子聚體之添加量為0.5至200份重，宜為1至100份重。

本發明所用色素之例子，包括以比色指數表示，有C.I.黃色素12, 13, 14, 17, 20, 24, 55, 83, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 139, 147, 148, 153, 166及168, C.I.橙色素36, 43, 51, 55, 59和61, C.I.紅色素9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228和240, C.I.紫色素19, 23, 29, 30, 37, 40和50, C.I.藍色素15, 15:1, 15:6, 22, 61和64, C.I.綠色素7和36, C.I.棕色素23, 25和26, 以及C.I.黑色素7, 並另包括有碳黑, 表面以樹脂處理之碳黑, 鈦黑, 苯胺黑, 鈦白, 滑石, 氧化鋁和氧化鐵。

五、發明說明(22)

色素可分散在可聚合組成物中使用，如有需要可用適量之分散劑。色素之使用量以包含在環中之雙鍵具有1個或以上含氮5-或6-員雜環之化合物或由式(3)所代表之具有硫醇基之化合物，除本發明之安定劑外，尚包括由式(1)所代表之有機硼酸鹽所結合組成之光敏組成物添加以具有1個或以上乙烯化不飽和鍵單體所獲得之可聚合組成物為計為0.05至80重量份，宜為1至50重量份。可組合使用二種或以上該等化合物達成適當之色調和遮光率，在此情況下，本發明之可聚合組成物顯示有高敏化性。

在含有有機硼酸鹽，安定劑及敏化染料之光敏組成物添加以具有1個或以上乙烯化不飽和鍵之化合物而獲得可聚合之組成物，可聚合組成物另包含有高分子聚體，並依最終之使用目標復包含有每一色素所用之溶劑。

溶劑之例子包括環己烷，異佛爾酮，二乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，四氫呋喃，二甲苯，乙苯，乙基溶纖素，丁基溶纖素，溶纖素醋酸甲酯，溶纖素醋酸乙酯，丙酮，環己酮，甲乙酮，甲異丁酮，甲正戊基酮，二乙二醇單甲醚，二乙二醇單乙醚，二乙二醇二甲醚，丙二醇單甲醚醋酸酯，醋酸乙酯，醋酸異戊酯，乳酸乙酯，和二氯乙烷。此等溶劑可單獨使用或併合二種或以上使用。以可聚合之組成物為計溶劑之添加量為0.05至100份重。溶劑在聚合之前宜經由蒸發而去除。

可聚合之組成物係塗覆在被用物上面，將溶劑蒸發，

五、發明說明(23)

並將所獲得之防染薄膜經由紋樣掩膜用光照射。結果，曝露在光線中之光敏組成物被激化產生自由基，即乙烯化不飽和鍵引起鏈反應而彼此結合形成聚合作用。不曝露於光之部分即不進行聚合，使用多餘之適當溶劑，如甲醇，乙醇，異丙醇，環己醇，異佛爾酮，溶纖素醋酸酯，二乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，二甲苯，乙苯，乙基溶纖素，丁基溶纖素，丙酮，環己酮，甲乙酮，甲異丁基酮，甲基正戊基酮，丙二醇單甲醚醋酸酯，醋酸乙酯，醋酸異戊酯，乳酸乙酯或二氯乙烷將此剖分去除，在被用物上面留置曝光部分，而依所添加之色素形成有色花紋。

此時，當含有高分子聚體之可聚合組成物具有高酸性值(20至800mgKOH/g)時，未曝光部分可使用上述有機溶劑和額外之鹼性水溶液(pH=9至12)加以去除。可供使用之鹼性水溶液係於水溶液含有1個或以上之氫氧化鈉，氫氧化鉀，碳酸鈉，碳酸鉀和三烷基胺。

在此情況下，光敏組成物於環內雙鍵中含有1個或以上含氮之5-或6員雜環之化合物或由式(3)所代表之具有硫醇之化合物以及本發明之由式(1)所代表之有機硼酸鹽之化合物，即使在氧之存在下，不管塗覆在被用物上而可聚合組成物之薄膜有無全面塗設有阻氧物亦顯示有良好之光聚合啟發能力，而可形成同樣之有色花紋。

以下由實施例及比較例詳細說明本發明，在不改變本發明之範圍下，並不受此組成之限制。

五、發明說明(24)

有機硼酸鹽之定量測定係使用高效液相層析法(HPLC)遂行(管柱: SHODEX C8-5B; 移動相: 含4mM 四辛基銨溴之乙腈混合物: 水為85:15; 偵查器: SPD-10AD 島津製作所製造)。

本發明安定劑之功效係由實施例1至8和比較例1至5而獲得證實。

實施例1

在100份重之 γ -丁內酯溶解0.1份重巯基苯並噻唑之本發明安定劑以及3份重四丁基銨正丁基三(4-甲基苯)硼酸鹽為有機硼酸鹽製備成組成物。將此組成物在90℃下攪置5小時, 有機硼酸鹽之殘餘率為98%。

實施例2

在100份重之 γ -丁內酯溶解0.1份重之3-胺基-1,2,4-三唑之本發明安定劑以及3份重四丁基銨正丁基三苯基硼酸鹽為有機硼酸鹽製備成組成物。所獲得之組成物在90℃下攪置5小時, 有機硼酸鹽之殘餘率為99%。

實施例3

在100份重之 γ -丁內酯溶解0.2份重2,4,6-三胺基-1,3,5-三嗪之本發明安定劑以及3份重1,1,5,5-四個對二乙胺苯基-2,4-戊二烯正丁基三苯基硼酸鹽為有機硼酸鹽製備成組成物。將所得之組成物在90℃下攪置5小時, 此時有機硼酸鹽之殘餘率為90%。

實施例4

在100份重之 γ -丁內酯溶解0.1份重N,N,N',N'-四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

甲 乙 烯 二 胺 為 本 發 明 之 安 定 劑 ， 3 份 重 之 四 丁 銨 正 丁 基 三 (對 乙 氧 苯 基) 硼 酸 鹽 為 有 機 硼 酸 鹽 ， 以 及 0.5 份 重 結 晶 紫 之 敏 化 染 料 製 備 成 本 發 明 之 光 敏 組 成 物 。 將 所 得 之 成 物 在 90℃ 保 持 5 小 時 ， 此 時 有 機 硼 酸 鹽 之 殘 餘 率 為 82% 。

實 施 例 5

於 100 份 重 醋 酸 乙 酯 添 加 100 份 重 酸 性 度 為 70 (mg KOH /g) 之 丙 烯 酸 環 氧 酯 ， 2 份 重 四 丁 銨 正 丁 三 苯 基 硼 酸 酯 及 0.15 份 重 之 巰 基 咪 唑 之 本 發 明 安 定 劑 製 備 本 發 明 之 可 聚 合 組 成 物 。 將 所 得 之 組 成 物 在 55℃ 下 儲 存 48 小 時 ， 經 測 定 其 有 機 硼 酸 鹽 之 殘 餘 率 為 72% 。

實 施 例 6

於 100 份 重 醋 酸 乙 酯 添 加 100 份 重 之 酸 性 值 為 70 (mg KOH/g) 之 丙 烯 酸 環 氧 酯 ， 2 份 重 四 丁 銨 丁 基 (4 乙 苯 基) 硼 酸 鹽 及 0.15 份 重 二 巰 基 咪 二 唑 之 本 發 明 安 定 劑 製 備 成 本 發 明 之 可 聚 合 組 成 物 。 將 所 得 組 成 物 在 55℃ 下 儲 存 48 小 時 ， 此 時 有 機 硼 酸 鹽 之 殘 餘 率 為 86% 。

實 施 例 7

混 合 100 份 重 丙 二 醇 單 甲 基 醋 酸 酸 ， 100 份 重 酸 性 值 為 60 (mg KOH/g) 之 丙 烯 酸 鹽 單 體 ， 2 份 重 四 丁 銨 丁 三 苯 基 硼 酸 鹽 ， 1 份 重 鹼 性 紅 1 及 0.5 份 量 之 2,6-二 甲 醇 吡 啶 之 本 發 明 安 定 劑 製 備 成 本 發 明 之 可 聚 合 組 成 物 。

測 定 所 製 備 可 聚 合 組 成 物 之 敏 化 度 ， 將 可 聚 合 組 成 物 塗 覆 在 聚 乙 烯 對 苯 酸 鹽 薄 膜 在 遮 光 之 條 件 下 具 有 5 μ m 之

五、發明說明(26)

乾厚度，然後在室溫下蒸發溶劑。聚合及熟化本發明可聚合組成物所需之曝光量使用小曲面之UV燈為光源加以測計並以所得之能量用做為敏化性用指數（數值愈小，敏化度愈高）。以上所製備可聚合組成物有 5.6 mJ/cm^2 之敏化度。將可聚合之組成物於 80°C 下儲放在暗處3小時，做為有機硼酸鹽之四丁銨丁基三苯基硼酸鹽之殘餘率為95%。以如上之相同方法所測定之敏化度為 5.6 mJ/cm^2 。

實施例 8

混合100份重二氯甲烷，100份重五赤蘇醇四丙烯酸酯，100份重酸性值為70(mg KOH/g)之丙烯酸環氧酯，1份重四丁銨丁基三(6-甲氧- β -苯基)硼酸酯，1份重勝利純藍BOH和2份重巰基吡啶之本發明安定劑製備本發明之可聚合組成物。

仿實施例7相同方法測定所製備可聚合組成物之敏光度 5.6 mJ/cm^2 ，將可聚合組成物儲放在 80°C 暗處歷3小時，則做為有機硼酸鹽之四丁銨基三(6-甲氧- β -苯基)硼酸鹽之殘餘率為98%。同以上方法所測定之敏化度為 5.6 mJ/cm^2 。

比較例 1

除免用以實施例1相同方法所評估組成物之安定劑外仿實施例1相同方法製備組成物。在 90°C 下儲存5小時後，四丁銨正丁基三(4-甲苯基)硼酸鹽的殘餘率為45%。

比較例 2

五、發明說明 (27)

除組成物免用安定劑外仿實施例 2 相同方法製備成組成物並在 90℃ 下儲存 5 小時，則四丁銨正丁基三苯基硼酸鹽之殘餘率為 55%。

比較例 3

除組成物免用安定劑外仿實施例 3 相同方法製備成組成物並在 90℃ 下儲存 5 小時，則 1,1,5,5,-四個(對二乙胺苯基)-2,4-戊二烯正丁基三苯基苯酸鹽之殘餘率為 50%。

比較例 4

除免用組成物之安定劑外仿實施例 4 相同方法製備成組成物並在 90℃ 下儲存 5 小時。則四丁銨正丁基三(對乙氧苯基)硼酸鹽之殘餘率為 55%。

比較例 5

除免用可聚合組成物之安定劑外仿實施例 7 相同方法製備成可聚合組成物。製備後立刻依實施例 7 相同方法測定可聚合組成物之敏化度。組成物熟化用所需之曝光量為 5.6 mJ/cm²，在 80℃ 下儲存 3 小時後，四丁銨丁基三苯基硼酸鹽之自由基比率為 50% 而敏化度為 56.2 mJ/cm²。

由實施例 1 和比較例 1，實施例 2 和比較例 2，實施例 3 和比較例 3，以及實施例 4 和比較例 4 之間相資比較顯然可由本發明之安定劑防止有機硼酸鹽之熱分解。又，比較實施例 7 和比較例 5 可知本發明之安定劑在儲存中可避免分解維持敏化度。

本發明可聚合組成物之光熟化度在有無氧之存在下所

五、發明說明(28)

具有之功效可參照實施例9, 10, 14和15和比較例6之敘述。在該等實施例中, 所製備之可聚合組成物係被認為形成一保護層。在此等實施例中, 以有色液晶顯示用黑色矩陣之製法形成鹼性顯像型黑色保護層, 尤其是應用一般之色素分散方法從薄膜在氧的存在下之光聚合作用看來當為一項簡單之製法。

在該等實施例中所用高分子聚體, 在溶解於鹼性水溶高分子聚體的合成例則如下所述。在以下之合成例除非另有指明否則"份"係表示"份重"之意思。

高分子聚體之合成例

將含有350份環己酮, 26.2份苯乙烯, 23.3份2-羥乙基丙烯酸酯, 35份甲基丙烯酸, 20.5份甲基丙烯酸甲酯及70份甲基丙烯酸丁酯之混合溶液在90℃下加熱並使之反應3小時, 並漸次滴加以290份環己酮, 26.2份苯乙烯, 23.3份2-羥乙基丙烯酸酯, 35份甲基丙烯酸, 20.5份甲基丙烯酸甲酯, 70份甲基丙烯酸丁酯及1.75份偶氮雙異丁腈之溶解生成物。另外溶解以10份環己酮並加入0.70份偶氮雙異丁腈再將混合溶液另行反應1小時。所生成之高分子聚體溶液在90℃真空下加熱60分鐘並計算非揮發性物質。加入環己酮將非揮發性物質調整至25%而得高分子聚體溶液。此聚體之平均分子量為約50,000而酸性值為120mgKOH/g。

五、發明說明(29)

黑色保護層之製備

高分子聚體溶液	34份
碳黑(FW200, Degussa KK公司製造)	8.0份
分散劑(HOMOGENOL L-18, 花王公司產品)	0.8份
環己酮	29份

將此組份混合分散在球磨機歷360分鐘並用 $0.7\mu m$ 濾器加以過濾製備成黑色素分散溶液。隨後在容器內充分混合下列組份。

黑色素分散液	56份
三甲醇丙烷三丙烯酸酯	4.15份
化合物A	1.00份
化合物B	0.20份
化合物C	1.00份
環己酮	37.3份

經由 $1.0-\mu m$ 濾器過濾所生成之混合液製備非揮發性含量約20%之黑色保護層1。

在實施例中，化合物A指四烷基銨有機硼酸鹽，化合物B為敏化染料而含有疏醇之化合物為化合物C併合如下述。

實施例9

化合物A：四丁基銨丁基三苯基硼酸酯

化合物B：3-碳乙氧基-7-(二乙胺基)香豆素

化合物C：2-巰基苯並噁唑

實施例10

五、發明說明 (30)

化合物 A: 四丁基銨甲三苯基硼酸酯

化合物 B: 鹼性黃 21

化合物 C: 巰基苯並噻唑

雙咪唑化合物: 2,2'-雙(正氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-雙咪唑

實施例 11

化合物 A: 四丁基銨丁基三(4-第三丁苯基)硼酸酯

化合物 B: 鹼性黃 21

化合物 C: 2-巰基噻唑啉

實施例 12

化合物 A: 四丁基銨丁基三(4-甲苯基)硼酸酯

化合物 B: 鹼性黃 13

化合物 C: 5-甲基-1,3,4-噻二唯-2-硫醇

實施例 13

化合物 A: 四丁基銨丁基三(4-甲苯基)硼酸酯

化合物 B: 鹼性黃 21

化合物 C: 3-巰基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑

將每一保護層溶液旋轉塗覆在厚度 1mm 而大小為 10cm × 10cm 之清潔玻璃板上並在室溫乾燥 30 分鐘，然後在 70℃ 下加熱 20 分鐘形成 2μm 厚度之保護層薄膜。將塗覆有保護層薄膜之玻璃板做為玻璃板 (A)。將玻璃板 (A) 放置在照射分光燈 (JASCO CT-25CP 型，日本 Bunko 公司製造) 予以曝光，俾以測定光譜敏化性。使用 150w 氙燈為光源。曝光後形成保護薄膜，用水充分清洗及乾燥得

五、發明說明 (31)

光譜圖像。最大階數則如表 1 所示，其中保護層薄膜並不能由 i-光線 (365nm)，h-光線 (405nm) 或 g-光線 (436nm) 顯譜溶解。階數愈大，則敏化度愈高。

實施例 14

以相同方法將實施例 9 所獲得之保護層塗設在玻璃底層並在室溫乾燥 30 分鐘再於 70℃ 下乾燥 20 分鐘。並在襯底層上面形成保護塗層，由旋轉塗覆機塗抹以 5% 之聚乙烯醇水溶液 (聚合度：約 1,000，皂化度：約 98%) 而具有 1.2 至 1.3 μm 之乾厚度在 70℃ 熱氣烘爐乾燥 20 分鐘形成一阻氧薄膜。隨後以實施例 9 相同方法測定光譜之敏化性。

比較例 6

除使用巰基苯並噁唑做為化合物 C 不添加實施例 9 之保護層組成物外作實施例 9 相同方法製備保護層。並依實施例 9 相同方法將所獲得之保護層塗覆在玻璃底層上而並令其乾燥製成保護層薄膜。並由實施例 9 之相同方法測定所保護層薄膜之光譜敏化性。

實施例 15

使用實施例 10 所獲得之保護層仿實施例 14 之相同方法在玻璃底層上面形成具有阻氧膜之保護層膜並仿實施例 9 之相同方法測定其光譜敏化性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

表 1

	光 譜 敏 化 性		
	g	h	i
實 施 例 9	4	6	6
實 施 例 10	9	5	6
實 施 例 11	6	9	4
實 施 例 12	8	7	6
實 施 例 13	11	11	8
實 施 例 14	4	6	6
比 較 例 6	2	3	3
實 施 例 15	9	3	6

從表 1 之結果顯然可知，比較實施例 9 和比較例 6 當不添加本發明之具有硫醇之有機化合物時則顯示有較低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(33)

之敏化性，比較實施例9和實施例14因添加具有硫醇基之有機化合物而在形成有阻氧薄膜之情形下顯示有相等之敏化性，而比較實施例10和實施例15比形成有阻氧薄膜者顯示有不低之敏化性，因此縱然在氧的存在下本發明之可聚合組成物亦顯示有高敏化性。

於有機硼酸鹽添加本發明之安定劑，則有機硼酸鹽可顯著改善熱安定性及老化穩定性。

在含有有機硼酸鹽之安定劑，有機硼酸鹽和敏化染料之光敏化組成物中，有機硼酸鹽可顯著增進熱安定性及老化穩定性。

再者，於可聚合之組成物中包含添加以具有乙烯化不飽和鍵單體之本發明光敏化組成物，有機硼酸鹽可改善熱安定性及老化穩定性，同時不損害及於組成物之可聚合性。

本發明之光敏組成物即使在氧的存在下亦顯示有高敏化性，同時於所獲得之可聚合組成物由於在光敏化組成物添加以具有乙烯化不飽和鍵之單體及高分子聚體，因此在氧之存在下亦能有效地進行聚合作用。

本發明係由其特定之具體做詳細之說明，惟熟嫻於技藝者在不脫離本案之精神及範圍下可做各種變異與修飾，惟此當應包括在本發明之範圍之內。

四、中文發明摘要(發明之名稱:有機硼酸鹽之安定劑及含它之光敏)

組成物

揭示一種由式(1)所代表有機硼酸鹽熱安定用之安定劑包含在環內雙鍵中具有1或2個含氮之5-或6-員雜環之化合物,具有第一,第二或第三胺基之化合物或具有硫醇基之化合物。並揭示一種光敏組成物,係包含有安定劑,有機硼酸鹽以及如有需要時可加入安定性染料或一雙咪唑化合物;一可聚合之組成物包含於光敏組成物加入具有1個或以上之乙烯化不飽和鍵之至少一種單體,如有需要時可另外添加以一高分子聚體或色素;以及利用可聚合組成物形成有色花紋者。

英文發明摘要(發明之名稱:STABILIZER FOR ORGANIC BORATE SALTS AND)
PHOTOSENSITIVE COMPOSITION CONTAINING
THE SAME

A stabilizer for thermally stabilizing an organic borate salt represented by formula (1) is disclosed, comprising a compound having one or two nitrogen-containing 5- or 6-membered heterocyclic ring having a double bond within the ring, a compound having a primary, secondary or tertiary amino group, or a compound having a thiol group. Also disclosed are a photosensitive composition comprising the stabilizer, an organic borate salt and if desired, a sensitizing dye or further a bisimidazole compound; a polymerizable composition comprising the photosensitive composition having added thereto at least one monomer having one or more ethylenically unsaturated bond and if desired, a high molecular polymer or further a pigment; and a colored pattern formed by using the polymerizable composition.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

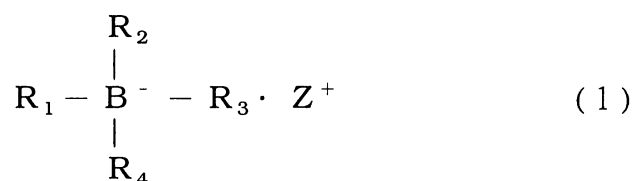
線

第 87114063 號「有機硼酸鹽之安定劑及含它之光敏組成物」專利案

(91 年 8 月 9 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種由式 (1) 所代表的有機硼酸鹽熱安定用的安定劑，



(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立代表一具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 6 個碳原子的烷基或具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代或非取代之苯基或萘基，而 Z^+ 代表季銨陽離子或在紫外線及／或可見光線區域具有吸收作用之花青染料陽離子)，

其包括一種在環內具有雙鍵之具有 1 或 2 個含氮之 5-或 6-員雜環之化合物，選自於 1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、巰基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-羧基-1,2,4-三唑、2,6-二羥甲基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、苯並噁唑、2-巰基苯並噁唑、2-胺基苯並噁唑、2-胺基-1,3,4-噁二唑、2,5-二巰基-1,3,4-噁二唑、5-胺基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、2,4,6-三胺基-1,3,5-三嗪、1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇、3-巰基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、5-甲基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、巰基噁唑、2-巰基苯並噁唑、2-胺基苯並咪唑、2-巰基苯並咪唑、2-巰基噁唑啉，

一種式(2)所代表之具有第一、第二或第三胺基之化合物：



(式中 R_5 、 R_6 和 R_7 各獨立地代表氫；一具有 1 至 6 個碳原子的非取代之直鏈或支鏈烷基或具有 1 至 6 個碳原子的經胺基或羥基所取代之直鏈或支鏈烷基；或一取代或非取代之雜環基，選自於三唑基及三胺基； R_5 、 R_6 和 R_7 中至少一者不是氫；及 R_5 、 R_6 和 R_7 中的二或三個可結合形成一種環狀結構)；或

一種具有硫醇基之化合物係由式(3)所代表硫醇：



(式中 R_8 代表一具有 6 至 18 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；或一取代或非取代之雜環基，選自於苯並噻唑基、苯並咪唑基、噻二唑基、嘧啶基、苯並噁唑基、咪唑基、三胺基、噻唑基及三唑基；且 X 代表氫原子)。

2. 一種光敏組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項中所述之安定劑及有機硼酸鹽，其中安定劑對有機硼酸鹽的重量比係 0.03 至 2。
3. 如申請專利範圍第 2 項之光敏組成物，其更包含敏化染料。
4. 如申請專利範圍第 2 項之光敏組成物，其更含有雙咪唑化合物者。
5. 一種光或熱可聚合之可聚合組成物，包括如申請專

利範圍第 2 項之光敏組成物，其已經加有至少一個單體（多個乙烯性不飽和鍵）。

6. 如申請專利範圍第 5 項之可聚合組成物，其更包含高分子聚合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之可聚合組成物，其更包含色素。

8. 如申請專利範圍第 6 項之可聚合組成物，其中高分子聚合物係具有 20 至 80mgKOH/g 之酸值。

9. 一種使用如申請專利範圍第 5 項之可聚合組成物在基材上形成的有色圖案。