

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4769461号
(P4769461)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 207/333	(2006.01)	C07D 207/333 C S P
C07D 409/06	(2006.01)	C07D 409/06
C07D 405/06	(2006.01)	C07D 405/06
C07D 409/14	(2006.01)	C07D 409/14
C07D 333/22	(2006.01)	C07D 333/22

請求項の数 10 (全 75 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-556329 (P2004-556329)
 (86) (22) 出願日 平成15年11月24日 (2003.11.24)
 (65) 公表番号 特表2006-516246 (P2006-516246A)
 (43) 公表日 平成18年6月29日 (2006.6.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/050880
 (87) 國際公開番号 WO2004/050653
 (87) 國際公開日 平成16年6月17日 (2004.6.17)
 審査請求日 平成18年11月14日 (2006.11.14)
 (31) 優先権主張番号 02406054.3
 (32) 優先日 平成14年12月3日 (2002.12.3)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 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 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 田辺 潤一
 兵庫県宝塚市泉町28-32
 (72) 発明者 倉 久穂
 兵庫県宝塚市宝梅1-15-3

最終頁に続く

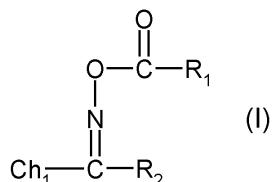
(54) 【発明の名称】ヘテロ芳香族基を有するオキシムエスチル光開始剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の化合物 :

【化 1】

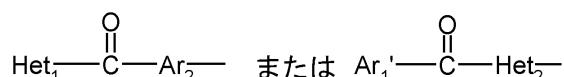


10

{ 式中、

C h 1 は、

【化 8】



であり；

H e t 1 が、2 - チエニル、2 - フリル、N - (C₁ ~ C₄ アルキル) - 2 - ピロリル
 、N - (フェニル) - 2 - ピロリル、4 - ピリジニル、N - (C₁ ~ C₄ アルキル) - 3

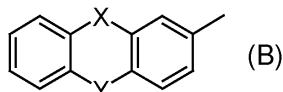
20

- インドリル、またはN - (フェニル) - 3 - インドリルであり；
H e t₂が、2, 5 - チエニレン、2, 5 - フリレン、N - (C₁ ~ C₄ アルキル) - 2, 5 - ピロリレン、N - (フェニル) - 2, 5 - ピロリレン、N - (C₁ ~ C₄ アルキル) インドリレン、N - (C₁ ~ C₄ アルキル) インドリレンカルボニル、5 - チエニレン - 2 - カルボニル、5 - フリレン - 2 - カルボニル、またはN - (C₁ ~ C₄ アルキル) - 5 - ピロリレン - 2 - カルボニルもしくはN - (フェニル) - 5 - ピロリレン - 2 - カルボニルであり；

A r₁'が、フェニル、ナフチル、または基：

【化4】

10

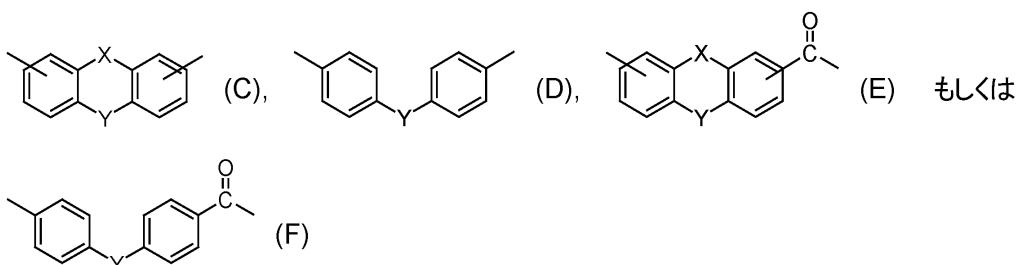


であり；これらの各々が、非置換であるか、またはC₁ ~ C₆ アルキル、ベンゾイル、O R₃、S R₄、N R₅ R₆、モルホリノ、および／もしくはジメチルモルホリノによって1 ~ 7回置換されており；

A r₂は、フェニレン、フェニレンカルボニル、または基：

【化6】

20



であり；これらの各々が、非置換であるか、またはC₁ ~ C₆ アルキル、O R₃、S R₄、もしくはN R₅ R₆によって置換されており；

Xが、直接結合または-C O-であり；

Yが、-S-または-N R₅-であり；

R₁が、C₁ ~ C₃ アルキル、フェニル、またはC₁ ~ C₄ アルコキシであり；

R₂が、水素、C₁ ~ C₈ アルキル、またはフェニルであり；

R₃が、C₁ ~ C₁₂ アルキルであり；

R₄が、C₁ ~ C₁₂ アルキルまたはフェニルであり；そして

R₅およびR₆が、互いに独立して、C₁ ~ C₁₂ アルキルまたはフェニルである。}

。

【請求項2】

光重合性組成物であって、

(a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和光重合性化合物、および

(b) 光開始剤として、請求項1記載の式Iの少なくとも1種の化合物を含む光重合性組成物。

【請求項3】

成分(a)として、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合と少なくとも1個のカルボン酸基とを有する化合物を含む、請求項2記載の光重合性組成物。

【請求項4】

光開始剤(b)に加えて、少なくとも1種の他の開始剤(c)および／または他の添加剤(d)を含む、請求項2記載の光重合性組成物。

【請求項5】

組成物を基準にして、光開始剤(b)、または光開始剤(b)および(c)の0.05

40

50

~ 25重量%を含む、請求項2記載の光重合性組成物。

【請求項6】

さらなる添加剤(d)として、光増感剤を含む、請求項4記載の光重合性組成物。

【請求項7】

更に、バインダーポリマー(e)を含む、請求項2~6のいずれか一項記載の光重合性組成物。

【請求項8】

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って、請求項2~6のいずれか一項記載の組成物に、150~600nmの範囲内の電磁放射線、または電子ビームもしくはX線を照射することを含む方法。 10

【請求項9】

請求項2記載の組成物で少なくとも1つの表面をコーティングされた被覆基体。

【請求項10】

赤、緑、および青の画素ならびに黒色マトリックス(すべて、感光性樹脂および顔料を含む)を透明基体上に提供することと、該基体の表面上またはカラーフィルター層の表面上のどちらかに透明電極を提供することによって製造されるカラーフィルターであって、上記感光性樹脂が多官能性アクリレートモノマー、有機ポリマー・バインダー、ならびに請求項1記載の式Iの化合物を光重合開始剤として含む、カラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のヘテロ芳香族置換基を有する新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これらの使用に関する。

【0002】

米国特許第3,558,309号によると、あるいくつかのオキシムエステル誘導体が光開始剤であることは既知である。米国特許第4,255,513号において、オキシムエステル化合物が開示されている。欧州特許第810595号は、電子供与基を有するいくつかのオキシムエステル化合物について記載している。米国特許出願第2001012596号は、アルドオキシムまたはケトオキシムエステル化合物について記載している。第GB-A-2339571号および米国特許第6,485,885号によって、OR-、SR-、もしくはNR₂-置換基を有するオキシムエステル化合物、ならびに対応する光重合性組成物が既知である。米国特許第4,202,697号は、アクリルアミノ-置換オキシムエステルを開示している。特開平7-140658号、Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3、Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4、Han'guk Somyu Konghakhoechi 1990, 27(9), 672-85、Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7、およびEuropean Polymer Journal, 1970, 933-943において、いく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。 30

【0003】

米国特許第4,590,145号および特開昭61-24558号において、いく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。Chemical Abstract No.96: 52526c, J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4(1964)、J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)41(5)573-8, (1994)、特開昭62-273259号(=Chemical Abstract 109: 83463w)、特開昭62-286961号(=Derwent No.88-025703/04)、特開昭62-201859号(=Derwent No.87-288481/41)、特開昭62-184056号(=Derwent No.87-266739/38)、米国特許第5,019,482号、およびJ. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269(1997)において、いくつかの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。

【0004】

光重合技術には、非常に反応性が高く、調製が容易で、取扱い易い光開始剤へのニーズ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、高いカラー品 50

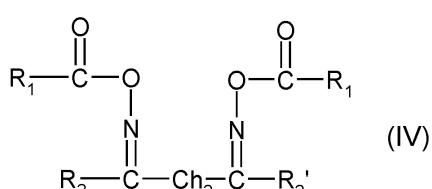
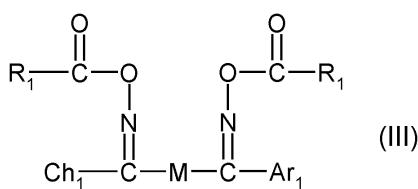
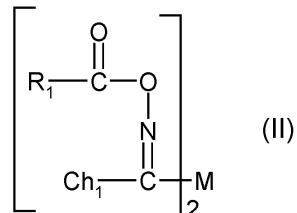
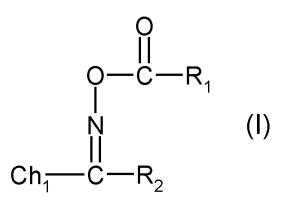
質特性のために、高度着色配合物が要求される。顔料含量の増加とともに、カラーレジストの硬化はより難しくなる。したがって現在の開始系よりも高い感受性を有する光開始剤が必要とされる。更には、このような新しい光開始剤は、例えば熱安定性および貯蔵安定性などの特性に関して、この産業の高い必要条件に合致しなければならない。

【0005】

驚くべきことに、式I、II、III、およびIV：

【0006】

【化16】



【0007】

{式中、

Ch_1 が、

【0008】

【化17】



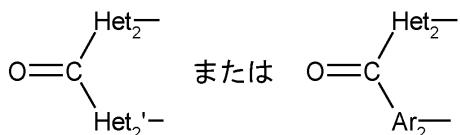
【0009】

であり；

Ch_2 が、

【0010】

【化18】



【0011】

であり；

Het_1 は、フリル、チエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアジニル、2 - もしくは 3 - ベンゾフリル、2 - もしくは 3 - ベンゾチエニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、2 - もしくは 3 - インドリル、インダゾリル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、キノキサリニル、プテリジニル、またはビチエニルであり；

これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{1,2}$ アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル、ベンジル、および / もしくはフェノキシカルボニルによって 1 ~ 7 回置換されているか；

10

20

30

40

50

あるいはこれらの各々は、フェニルによって置換されているか、または場合により1個以上のOR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されたフェニルによって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、1個以上の-O-または-S-によって場合により中断された、C₂～C₁₂アルコキシカルボニルによって置換されており、上記C₂～C₁₂アルコキシカルボニルは場合により1個以上のヒドロキシリ基によって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、1個以上のOR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、および／またはNR₅R₆によって置換されており、ここで、置換基OR₃、SR₄、またはNR₅R₆は、場合により、ヘテロ芳香環上の他の置換基とともに、基R₃、R₄、R₅、および／またはR₆を介して5-または6-員環を形成するか；

あるいはこれらの各々は、C₁～C₈アルカノイルまたはベンゾイル（これらは、非置換であるか、またはOR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、NR₅R₆、モルホリノ、および／もしくはジメチルモルホリノによって置換されている）によって置換されており；

Het₂およびHet₂'は、互いに独立して、フリレン、チエニレン、ピロリレン、イミダゾリレン、ピラゾリレン、チアゾリレン、オキサゾリレン、イソオキサゾリレン、ピリジレン、ピラジニレン、ピリダジニレン、トリアジニレン、ベンゾフリレン、ベンゾチエニレン、ベンゾチアゾリレン、ベンゾチアジアゾリレン、インドリレン、インダゾリレン、キノリレン、イソキノリレン、フタラジニレン、キノキサリニレン、ブテリジニレン、ビチエニレン、フリレンカルボニル、チエニレンカルボニル、ピロリレンカルボニル、イミダゾリレンカルボニル、ピラゾリレン、チアゾリレンカルボニル、オキサゾリレンカルボニル、ピリジレンカルボニル、ピラジニレンカルボニル、ピリダジニレンカルボニル、トリアジニレンカルボニル、ベンゾフリレンカルボニル、ベンゾチエニレンカルボニル、ベンゾチアゾリレンカルボニル、ベンゾチアジアゾリレンカルボニル、インドリレンカルボニル、インダゾリレンカルボニル、キノリレンカルボニル、イソキノリレンカルボニル、フタラジニレンカルボニル、キノキサリニレンカルボニル、ブテリジニレンカルボニル、またはビチエニレンカルボニルであり；

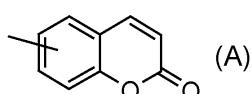
これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、および／もしくはNR₅R₆によって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々は、フェニルまたはナフチルによって置換されており、上記フェニルまたはナフチルは、場合により、1個以上のOR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されており；

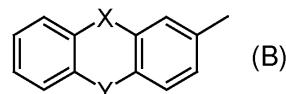
Ar₁およびAr₁'は、互いに独立して、フェニル、ナフチル、ベンゾイル、ナフトイル、または基：

【0012】

【化19】



もしくは



【0013】

であり；

これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、および／もしくはフェノキシカルボニルによって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々は、フェニルによって置換されているか、または1個以上のOR₃、SR₄、NR₅R₆、モルホリノ、および／もしくはジメチルモルホリノによって置換されたフェニルによって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、C₂～C₁₂アルコキシカルボニル（これは、場合により1

10

20

30

40

50

個以上の - O - もしくは - S - によって中断されている、および / または場合により 1 個以上のヒドロキシリル基によって置換されている) によって置換されているか;

あるいはこれらの各々は、1 個以上の OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、NR₅R₆、モルホリノ、および / またはジメチルモルホリノによって置換されているか;

あるいはこれらの各々は、C₁ ~ C₈ アルカノイルまたはベンゾイルによって置換されており、上記 C₁ ~ C₈ アルカノイルまたはベンゾイルは、場合により、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、NR₅R₆、モルホリノ、および / またはジメチルモルホリノによって置換されており、この場合、置換基 OR₃、SR₄、または NR₅R₆ は、場合により、基 R₃、R₄、R₅、および / または R₆ を介してフェニル環上の他の置換基とともに、5 - または 6 - 頁環を形成するが;

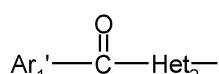
10

ただし、

(i) 式 I において、Ch₁ が、

【0014】

【化 20】



【0015】

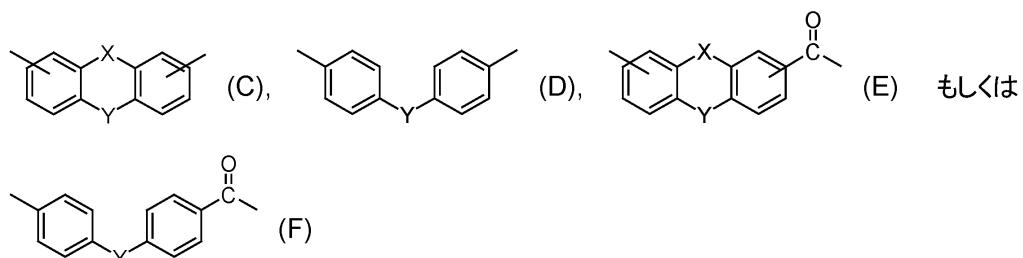
であり、Ar₁' がフェニルであり、Het₂ が 5 - フェニル - 4 , 3 - イソオキサゾリレンであり、R₂ がフェニルであるならば、R₁ はフェニルではなく;

20

Ar₂ は、フェニレン、ナフチレン、フェニレンカルボニル、ナフチレンカルボニル、または基:

【0016】

【化 21】



30

【0017】

であり;

これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、ベンジル、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、および / もしくは NR₅R₆ によって 1 ~ 6 回置換されており;

M は、C₁ ~ C₂₀ アルキレンであるか、または 1 個以上の - O - または - S - によって中断された、C₂ ~ C₂₀ アルキレンであり、上記 C₁ ~ C₂₀ アルキレンおよび C₂ ~ C₂₀ アルキレンは、場合により、1 個以上のハロゲン、OR₃、フェニル、または置換フェニル (OR₃、SR₄、および / または NR₅R₆ によって置換されている) によって置換されているか;

40

あるいは M は、フェニレンまたはナフチレンであり、これらの各々は、非置換であるか、または 1 個以上の C₁ ~ C₆ アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₃、SR₄、および / もしくは NR₅R₆ によって置換されており;

X は、直接結合、- O - 、- S - 、- NR₅ - 、または - CO - であり;

Y は、- O - 、- S - 、- NR₅ - 、- CO - 、または - CH₂ - であり;

R₁ は、水素、C₃ ~ C₈ シクロアルキルであるか；または C₁ ~ C₁₂ アルキル（これは、非置換であるか、または 1 個以上のハロゲン、フェニル、および / もしくは CN によって置換されている）であるか；

50

あるいはR₁は、C₂～C₅アルケニルであるか；またはフェニル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている）であるか；

あるいはR₁は、C₁～C₈アルコキシ、ベンジルオキシであるか；またはフェノキシ（これは、場合により、1個以上のC₁～C₆アルキルおよび／またはハロゲンによって置換されている）であり；

R₂およびR₂'は、互いに独立して、水素であるか；非置換のC₁～C₂₀アルキルであるか、または1個以上のハロゲン、OR₃、フェニル、および／もしくは置換フェニル（OR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されている）によって置換されたC₁～C₂₀アルキルであるか；

あるいはR₂およびR₂'は、C₃～C₈シクロアルキルであるか；

あるいはC₂～C₂₀アルキル〔1個以上の-O-もしくは-S-によって中断されている、および／または場合により1個以上のハロゲン、OR₃、フェニル、および／もしくは置換フェニル（OR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されている）によって置換されている〕であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、フェニル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている）であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、C₂～C₂₀アルカノイルまたはベンゾイル（これらは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている）であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、C₂～C₁₂アルコキシカルボニル（場合により1個以上の-O-もしくは-S-によって中断されている、および／または場合により1個以上のヒドロキシリ基によって置換されている）であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、フェノキシカルボニル（これは、非置換であるか、またはC₁～C₆アルキル、ハロゲン、フェニル、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている）であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、CN、-CONR₅R₆、NO₂、C₁～C₄ハロアルキル、S(O)_m-C₁～C₆アルキル、またはS(O)_m-フェニル（これは場合によりC₁～C₁₂アルキルまたはSO₂-C₁～C₆アルキルによって置換されている）であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、場合によりC₁～C₁₂アルキルによって置換されたSO₂O-フェニルであるか；

あるいはR₂およびR₂'は、フリル、チエニル、ピロリル、またはピリジルであり；mは、1または2であり；

R₃は、水素、C₁～C₂₀アルキル、またはフェニル-C₁～C₃アルキルであるか；

あるいはR₃は、C₁～C₈アルキル（これは、-OH、-SH、-CN、C₃～C₆アルケノキシ、-OCH₂CH₂CN、-OCH₂CH₂(CO)O(C₁～C₄アルキル)、-O(CO)-(C₁～C₄アルキル)、-O(CO)-フェニル、-(CO)OH、および／または-(CO)O(C₁～C₄アルキル)によって置換されている）であるか；

あるいはR₃は、1個以上の-O-または-S-によって中断された、C₂～C₁₂アルキルであるか；

あるいはR₃は、-(CH₂CH₂O)_{n+1}H、-(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁～C₈アルキル)、C₁～C₈アルカノイル、C₂～C₁₂アルケニル、C₃～C₆アルケノイル、C₃～C₈シクロアルキルであるか；

あるいはR₃は、ベンゾイル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、ハロゲン、OH、および／もしくはC₁～C₄アルコキシによって置換されている）であるか；

10

20

30

40

50

あるいはR₃は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、OH、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ、フェノキシ、C₁～C₁₂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、および/もしくはジフェニルアミノによって置換されており；

nは、1～20であり；

R₄は、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₁₂アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、またはフェニル-C₁～C₃アルキルであるか；

あるいはR₄は、C₁～C₈アルキル(これは、-OH、-SH、-CN、C₃～C₆アルケノキシ、-OCH₂CH₂CN、-OCH₂CH₂(CO)O(C₁～C₄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)によって置換されている)であるか；

あるいはR₄は、1個以上の-O-または-S-によって中断された、C₂～C₁₂アルキルであるか；

あるいはR₄は、-(CH₂CH₂O)_{n+1}H、-(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁～C₈アルキル)、C₁～C₈アルカノイル、C₂～C₁₂アルケニル、またはC₃～C₆アルケノイルであるか；

あるいはR₄は、ベンゾイル(これは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、ハロゲン、OH、C₁～C₄アルコキシ、もしくはC₁～C₄アルキルスルファニルによって置換されている)であるか；

あるいはR₄は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₁～C₁₂アルコキシ、フェニル-C₁～C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁～C₁₂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)、-(CO)-C₁～C₈アルキル、もしくは(CO)N(C₁～C₈アルキル)₂によって置換されており；そして

R₅およびR₆は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₄ヒドロキシアルキル、C₂～C₁₀アルコキシアルキル、C₂～C₅アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、フェニル-C₁～C₃アルキル、C₁～C₈アルカノイル、C₃～C₁₂-アルケノイル、またはベンゾイルであるか；

あるいはR₅およびR₆は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはC₁～C₁₂アルキル、ベンゾイル、もしくはC₁～C₁₂アルコキシによって置換されているか；

あるいはR₅およびR₆は一緒にになって、C₂～C₈アルキレン(これは、場合により-O-、-S-、もしくは-NR₃-によって中断されている、および/または場合によりヒドロキシル、C₁～C₄アルコキシ、C₂～C₄アルカノイルオキシ、もしくはベンゾイルオキシによって置換されている)である}の化合物が、光開始剤の個々の構造またはこれらがベースとするその混合物と比較して、光重合反応において予想外の良好な性能を示すことが見出された。

【0018】

置換アリールまたはアリレン基Ar₁、Ar_{1'}、Ar₂、Het₁、Het₂、Het_{2'}、またはMは、それぞれ1～7回、1～6回、または1～4回置換されている。特定のアリール基は、アリール環において遊離位置よりも多くの置換基を有することができないことは明らかである。これらの基は、1～7回、例えば1～6回、または1～4回、特に1回、2回、または3回置換されている。

【0019】

置換されている基フェニルは、例えば、1～4回、例えば1回、2回、または3回、特に2回置換されている。フェニル環上の置換基は、好ましくは、フェニル環上の、4位にあるか、または3,4-、3,4,5-、2,6-、2,4-、もしくは2,4,6-立体配置にある。

【0020】

ナフチルは、1-ナフチルまたは2-ナフチルである。
ナフトイルは、1-ナフトイルまたは2-ナフトイルである。

【0021】

Het₁、Het₂、Het_{2'}についての定義として示されているヘテロアリール基は、当業者には既知である。特許請求の範囲において特定の位置が指定されていないならば、この出願の文脈において基「イル」(すなわち分子の残りへの結合)についてならびに環中のヘテロ原子の位置について、すべての可能な位置を意味する。

【0022】

フリルは

【0023】

【化22】

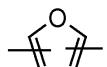


【0024】

であり、フリレンは

【0025】

【化23】



10

【0026】

を意味し、フリレンカルボニルは

【0027】

【化24】



【0028】

を構成する。

30

【0029】

チエニルは

【0030】

【化25】



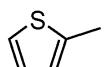
【0031】

例えば2-チエニル

【0032】

【化26】

40

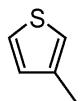


【0033】

または3-チエニル

【0034】

【化27】

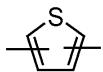


【0035】

であり、チエニレンは、

【0036】

【化28】



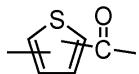
10

【0037】

を意味し、チエニレンカルボニルは、

【0038】

【化29】



【0039】

20

を構成する。

【0040】

これらの結合の定義および位置に関する類似の考察は、他に名前が挙げられたヘテロアリール基にも適用される。

【0041】

C₁ ~ C₂₀ アルキルは、線状または分枝状であり、例えば C₁ ~ C₁₈ -、C₁ ~ C₁₄ -、C₁ ~ C₁₂ -、C₁ ~ C₈ -、C₁ ~ C₆ -、もしくは C₁ ~ C₄ アルキルであるか、または C₄ ~ C₁₂ - もしくは C₄ ~ C₈ アルキルである。これらの例は、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、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、およびイコシルである。C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₂ ~ C₁₂ アルキル、C₁ ~ C₁₁ アルキル、C₁ ~ C₈ アルキル、および C₁ ~ C₆ アルキルは、対応する C 原子の数まで C₁ ~ C₂₀ アルキルについて先に示されたのと同じ意味を有する。

30

【0042】

1 個以上の -O- または -S- によって中断された C₂ ~ C₂₀ アルキルは、例えば、-O- または -S- によって 1 ~ 9 回、1 ~ 5 回、1 ~ 3 回、または 1 回もしくは 2 回中断されている。-O- 原子は、不連続である。例えば 2 個の O- 原子は、少なくとも 2 個のメチレン基、すなわちエチレンによって分離されている。これらのアルキル基は線状または分枝状である。例えば次の構造単位が発生する； -CH₂-CH₂-O-CH₂CH₃、-[CH₂CH₂O]_y-CH₃ (式中、y = 1 ~ 9 である)、-(CH₂-CH₂O)₇-CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃、または -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃、または -CH₂-CH₂-S-CH₂CH₃、-[CH₂CH₂S]_y-CH₃ (式中、y = 1 ~ 9 である)、-(CH₂-CH₂S)₇-CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-S-CH₂-CH₂CH₃、または -CH₂-CH(CH₃)-S-CH₂-CH₃。

40

【0043】

C₁ ~ C₂₀ アルキレンは、線状または分枝状であり、例えば C₁ ~ C₁₆ -、C₁ ~ C₁₂ -、C₁ ~ C₁₀ -、C₁ ~ C₈ -、C₁ ~ C₆ -、もしくは C₁ ~ C₄ アルキレ

50

ンであるか、またはC₄～C₁₂-もしくはC₄～C₈アルキレンである。これらの例は、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、メチルプロピレン、エチルエチレン、1,1-ジメチルエチレン、1,2-ジメチルエチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、2-エチルヘキシレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン、およびイコシレンである。C₁～C₁₀アルキレンは、対応するC原子の数までC₁～C₂₀アルキレンについて先に示されたのと同じ意味を有する。

【0044】

C₂～C₄ヒドロキシアルキルは、1または2個のO-原子によって置換されたC₂～C₄アルキルを意味する。これらのアルキル基は、線状または分枝状である。これらの例は、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシブチル、4-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2,3-ジヒドロキシプロピル、または2,4-ジヒドロキシブチルである。

【0045】

C₃～C₈シクロアルキルは、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、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である。

【0046】

C₁～C₁₂アルコキシは、1個の-O-原子によって置換されたC₁～C₁₂アルキルである。C₁～C₁₂アルキルは、対応するC原子の数までC₁～C₂₀アルキルについて先に示されたのと同じ意味を有する。C₁～C₄アルコキシは、線状または分枝状であり、例えばメトキシ、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-ブチルオキシである。

【0047】

C₁～C₁₂アルキルスルファニルは、1個の-S-原子によって置換されたC₁～C₁₂アルキルである。C₁～C₁₂アルキルは、対応するC原子の数までC₁～C₂₀アルキルについて先に示されたのと同じ意味を有する。C₁～C₄アルキルスルファニルは、線状または分枝状であり、例えばメチルスルファニル、エチルスルファニル、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。

【0048】

C₂～C₁₀アルコキシアルキルは、1個のO-原子によって中断されたC₂～C₁₀アルキルである。C₂～C₁₀アルキルは、対応するC原子の数までC₁～C₂₀アルキルについて先に示されたのと同じ意味を有する。これらの例は、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、プロポキシプロピルである。

【0049】

C₂～C₂₀アルカノイルは、線状または分枝状であり、例えばC₂～C₁₈-、C₂～C₁₄-、C₂～C₁₂-、C₂～C₈-、C₂～C₆-、もしくはC₂～C₄アルカノイルであるか、またはC₄～C₁₂-もしくはC₄～C₈アルカノイルである。これらの例は、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイル、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、ペンタデカノイル、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。C₁～C₈アルカノイルは、対応するC原子の数までC₂～C₂₀アルキルについて先に示されたのと同じ意味を有する。

【0050】

C₂～C₄アルカノイルオキシは、線状または分枝状であり、例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブタノイルオキシ、イソブタノイルオキシ、好ましくはアセチルオキシである。

【0051】

10

20

30

40

50

$C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニルは、線状または分枝状であり、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-ジメタ-イルプロポキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、またはドデシルオキシカルボニル、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。

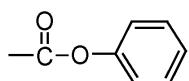
1個以上の-O-または-S-によって中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシカルボニルは、線状または分枝状である。2個のO-原子は、少なくとも2個のメチレン基、すなわちエチレンによって分離されている。
10

【0052】

フェノキシカルボニルは

【0053】

【化30】



【0054】

である。置換フェノキシカルボニル基は、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。フェニル環上の置換基は、好ましくは、フェニル環上の4位にあるか、または3,4-、3,4-,5-、2,6-、2,4-、または2,4,6-位、特に4-または3,4位にある。
20

【0055】

フェニル- $C_1 \sim C_3$ 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、または-, -ジメチルベンジル、特にベンジルである。

【0056】

$C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基は、一または多飽和であってもよく、例えばビニル、アリル、メタリル、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-ペントジエニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、またはドデセニル、特にアリルである。 $C_2 \sim C_5$ アルケニル基は、対応するC原子の数まで $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基について先に示されたのと同じ意味を有する。
30

【0057】

$C_3 \sim C_6$ アルケノキシ基は、一または多飽和であってもよく、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。

【0058】

$C_3 \sim C_{12}$ アルケノイル基は、一または多飽和であってもよく、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。 $C_3 \sim C_6$ アルケノイル基は、対応するC原子の数まで $C_3 \sim C_{12}$ アルケノイル基について先に示されたのと同じ意味を有する。
40

【0059】

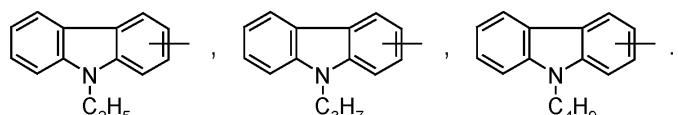
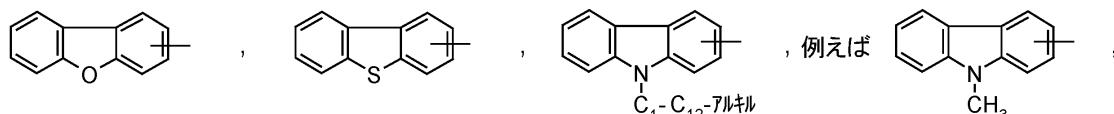
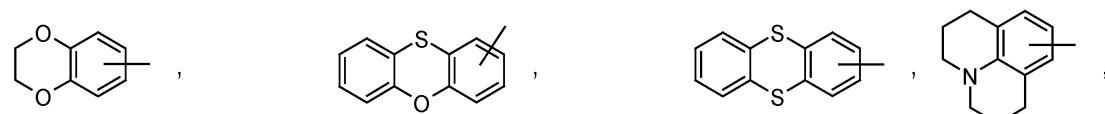
ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素、特にフッ素、塩素、および臭素、好ましくはフッ素および塩素である。

【0060】

ヘテロアリール（例えばHett₁）、アリール（例えばAr₁、Ar_{1'}）環上の置換基OR₃、SR₄、およびNR₅R₆が、対応環上の他の置換基とともに基R₃、R₄、R₅、および/またはR₆を介して5-または6-員環を形成するならば、2または3個の環（対応する環を包含する）を含む構造が得られる。これらの例は、次のとおりである。
50

【0061】

【化31】



【0062】

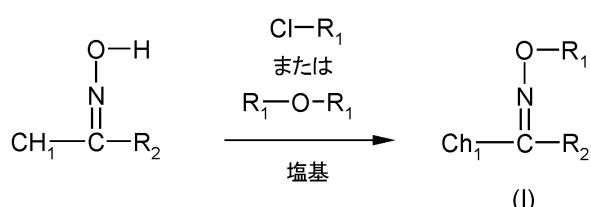
本定義の文脈において、および例から考えて、これらの基は、他の置換基を有してもよいことは明白である。

【0063】

式I、II、III、およびIV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、不活性溶剤、例えばt-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、もしくはジメチルホルムアミド中で、塩基、例えばトリエチルアミンまたはピリジンの存在下、または塩基性溶剤、例えばピリジン中で、対応するオキシムとアシリル塩化物またはアシリル無水物との反応によって調製される。

【0064】

【化32】



【0065】

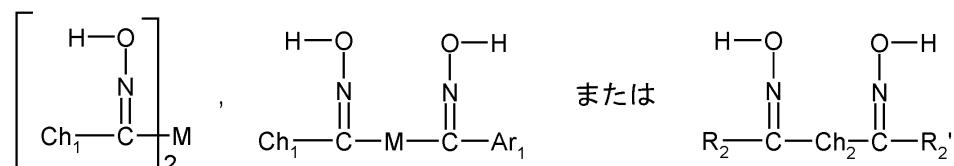
このような反応は、当業者には周知であり、一般に-15~+50、好ましくは0~25の温度で実施される。

【0066】

式II、III、およびIVの化合物は、出発原料として適切なオキシム：

【0067】

【化33】



【0068】

を用いることによって同様な方法で得ることができる。

Ch_1 、 Ch_2 、 Ar_1 、 M 、 R_2 、および R'_2 は、上に示されているのと同じ意味を有する。

【0069】

出発原料として必要とされるオキシムは、標準的な化学の教科書（例えばJ. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992）、または専門的研究論文、例えばS. R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol.3, Academic Pressに記載されている多様な方法によって入手することができる。

【0070】

最も便利な方法の1つは、例えば、極性溶剤、例えばエタノールまたは水性エタノール中のアルデヒドまたはケトンとヒドロキシルアミンまたはその塩との反応である。この場合、塩基、例えばナトリウムアセテートまたはピリジンを、反応混合物のpHを制御するために添加する。反応速度は、pH依存性であることは周知であり、塩基を開始時または反応の間に連続して添加することができる。塩基性溶剤、例えばピリジンも、塩基および/または溶剤もしくは共溶剤として用いることができる。反応温度は、一般に、混合物の還流温度であり、通常約60～120である。10

【0071】

オキシムのもう1つの便利な合成は、亜硝酸または亜硝酸アルキルでの「活性」メチレン基のニトロ化である。例えばOrganic Syntheses coll. Vol.VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988)、p.199およびp.840に記載されているアルカリ条件、および例えばOrganic Synthesis coll. Vol.V. p.32およびp.373、coll. Vol.III, p.191およびp.513、coll. Vol.II, p.202、p.204、およびp.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原料として用いら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成される。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ってもよい。20

【0072】

すべてのオキシムエステル基は、2つの立体配置(Z)または(E)において存在しうる。異性体を従来の方法によって分離することができるが、同様に、光開始種として異性体混合物をそのまま用いることもできる。したがって本発明はまた、式I、II、III、およびIVの化合物の立体配置異性体の混合物にも関する。

【0073】

式I、II、III、およびIVの好ましい化合物は、次のようなものである。すなわち、式中、 H e t_1 が、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル、ピラジニル、ピリダジニル、2-もしくは3-ベンゾフリル、2-もしくは3-ベンゾチエニル、ベンゾチアゾリル、2-もしくは3-インドリル、キノリル、イソキノリル、またはキノキサリニルであり；これらの各々が、非置換であるか、またはハロゲンもしくはC₁～C₁₂アルキルによって1～7回置換されているか；30

あるいはこれらの各々が、フェニルによって置換されているか、または場合により1個以上のOR₃、SR₄、および/もしくはNR₅R₆によって置換されたフェニルによって置換されているか；

あるいはこれらの各々が、OR₃、SR₄、SOR₄、および/またはNR₅R₆によって置換されており、ここで、置換基OR₃、SR₄、またはNR₅R₆が、場合によりヘテロ芳香環上の他の置換基とともに、基R₃、R₄、R₅、および/またはR₆を介して5-または6-員環を形成するか；40

あるいはこれらの各々が、C₁～C₈アルカノイルまたはベンゾイル（これらは、非置換であるか、またはOR₃、SR₄、NR₅R₆、モルホリノ、および/もしくはジメチルモルホリノによって置換されている）によって置換されており；

H₂het₂およびH₂het₂'が、互いに独立して、フリレン、チエニレン、ピロリレン、ベンゾフリレン、ベンゾチエニレン、インドリレン、キノリレン、イソキノリレン、キノキサリニレン、フリレンカルボニル、チエニレンカルボニル、ピロリレンカルボニル、ベンゾフリレンカルボニル、ベンゾチエニレンカルボニル、インドリレンカルボニル、キノリレンカルボニル、イソキノリレンカルボニル、キノキサリニレンカルボニルであり；これらの各々が、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シ50

クロアルキル、ベンジル、 OR_3 、 SR_4 、 SOR_4 、 SO_2R_4 、および／もしくは NR_5R_6 によって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々が、フェニルまたはナフチルによって置換されており、上記フェニルまたはナフチルが、場合により、1個以上の OR_3 、 SR_4 、および／または NR_5R_6 によって置換されており；

A_{r_1} および A_{r_1}' が、互いに独立して、フェニル、ナフチル、または基(B)であり；

これらの各々が、非置換であるか、またはハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 OR_3 、 SR_4 、 NR_5R_6 、モルホリノ、および／もしくはジメチルモルホリノによって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々が、ベンゾイル、フェニル、または置換フェニル(これは、場合により、1個以上の OR_3 、 SR_4 、 NR_5R_6 、モルホリノ、および／またはジメチルモルホリノによって置換されている)によって置換されており；

A_{r_2} が、フェニレン、ナフチレン、フェニレンカルボニル、ナフチレンカルボニル、または基(C)、(D)、(E)、もしくは(F)であり；

これらの各々が、非置換であるか、またはハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、ベンジル、 OR_3 、 SR_4 、 SOR_4 、 SO_2R_4 、および／もしくは NR_5R_6 によって1～6回置換されており；

Mが、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンであるか、または1個以上の-O-もしくは-S-によって中断された、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキレンであり、上記 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレンおよび $C_2 \sim C_{20}$ アルキレンが、場合により、1個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニル、または置換フェニル(OR_3 、 SR_4 、および／または NR_5R_6 によって置換されている)によって置換されているか；

あるいはMが、フェニレンまたはナフチレンであり、これらの各々が、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 、および／もしくは NR_5R_6 によって置換されており；

Xが、直接結合または-CO-であり；

Yが、-O-、-S-、または-NR₅-であり；

R₁が、 $C_1 \sim C_6$ アルキル(これは、非置換であるか、または1個以上のハロゲンもしくはフェニルによって置換されている)であるか；

あるいはR₁が、フェニル(これは、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 、および／もしくは NR_5R_6 によって置換されている)であるか；

あるいはR₁が、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシまたはベンジルオキシであり；

R₂およびR₂'が、互いに独立して、水素であるか；非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、または1個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニル、および／もしくは置換フェニル(OR_3 、 SR_4 、および／または NR_5R_6 によって置換されている)によって置換された $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであるか；

あるいはR₂およびR₂'が、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであるか；または $C_2 \sim C_20$ アルキル[1個以上の-O-によって中断されている、および／または場合により1個以上のハロゲン、 OR_3 、フェニル、および／もしくは置換フェニル(OR_3 、 SR_4 、および／または NR_5R_6 によって置換されている)によって置換されている]であるか；

あるいはR₂およびR₂'が、フェニル(これは、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、ハロゲン、 OR_3 、 SR_4 、および／もしくは NR_5R_6 によって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'が、 $C_2 \sim C_{20}$ アルカノイルまたはベンゾイル(これらは、非置換であるか、または1個以上の $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、 OR_3 、 SR_4 、および／もしくは NR_5R_6 によって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'が、フリル、チエニル、ピロリル、またはピリジルであり；

10

20

30

40

50

R₃ が、水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、またはフェニル - C₁ ~ C₃ アルキルであるか；

あるいはR₃ が、C₁ ~ C₈ アルキル（これはC₃ ~ C₆ アルケノキシ、-O(CO)-（C₁ ~ C₄ アルキル）、または-O(CO)-フェニルによって置換されている）であるか；

あるいはR₃ が、1個以上の-O-によって中断されたC₂ ~ C₁₂ アルキルであるか；

あるいはR₃ が、C₁ ~ C₈ アルカノイルであるか、またはベンゾイル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁ ~ C₆ アルキル、ハロゲン、および／もしくはC₁ ~ C₄ アルコキシによって置換されている）であるか；

あるいはR₃ が、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々が、非置換であるか、またはハロゲン、C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₁ ~ C₁₂ 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、および／もしくはジフェニルアミノによって置換されており；

R₄ が、水素、C₁ ~ C₂₀ アルキルであるか、またはC₁ ~ C₈ アルキル（これは-O(CO)-（C₁ ~ C₄ アルキル）または-O(CO)-フェニルによって置換されている）であるか；

あるいはR₄ が、1個以上の-O-または-S-によって中断された、C₂ ~ C₁₂ アルキルであるか；

あるいはR₄ が、C₁ ~ C₈ アルカノイルであるか、またはベンゾイル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、もしくはC₁ ~ C₄ アルキルスルファニルによって置換されている）であるか；

あるいはR₄ が、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々が、非置換であるか、またはハロゲン、C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₁ ~ C₁₂ アルコキシ、フェニル-C₁ ~ C₃ アルキルオキシ、フェノキシ、C₁ ~ C₁₂ 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、もしくはジフェニルアミノによって置換されており；そして

R₅ およびR₆ が、互いと独立して、水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₄ ヒドロキシアルキル、C₂ ~ C₁₀ アルコキシアルキル、フェニル-C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₈ アルカノイル、C₃ ~ C₁₂ アルケノイル、またはベンゾイルであるか；

あるいはR₅ およびR₆ が、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々が、非置換であるか、またはC₁ ~ C₁₂ アルキル、ベンゾイル、もしくはC₁ ~ C₁₂ アルコキシによって置換されているか；

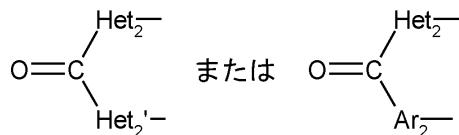
あるいはR₅ およびR₆ が一緒にになってC₂ ~ C₈ アルキレン（これは、場合により-O-もしくは-NR₃-によって中断されているか、および／または場合によりC₁ ~ C₄ アルコキシ、C₂ ~ C₄ アルカノイルオキシ、もしくはベンゾイルオキシによって置換されている）である；化合物である。

【0074】

次のような式I、II、III、およびIVの他の化合物も興味深い。式中、Ch₂ が、

【0075】

【化34】



【0076】

であり；

Het₁ が、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル、2-もしくは3-ベンゾチエニル、または2-もしくは3-インドリルであり；これらの各々が、非置換であるか、また

10

20

30

40

50

は C₁ ~ C_{1~2} アルキルによって置換されており；

Het₂ および Het_{2'} が、互いに独立して、チエニレン、ピロリレン、ベンゾチエニレン、インドリレン、インドリレンカルボニルであり；

これらの各々が、非置換であるか、または C₁ ~ C_{1~2} アルキルによって置換されており；

Ar₁ および Ar_{1'} が、互いに独立して、フェニル、ナフチル、または基 (B) であり；

これらの各々が、非置換であるか、または C₁ ~ C_{1~2} アルキル、OR₃、SR₄、もしくはモルホリノによって置換されており；

Ar₂ が、基 (C)、(D)、または (E) であり；これらの各々が、非置換であるか 10
、または C₁ ~ C_{1~2} アルキルによって置換されており；

M が、C₁ ~ C_{2~0} アルキレンであり；

X が、直接結合であり；

Y が、-O-、-S-、または -NR₅- であり；

R₁ が、C₁ ~ C_{1~2} アルキル、フェニル、または C₁ ~ C₈ アルコキシであり；

R₂ および R_{2'} が、互いに独立して、水素、C₁ ~ C_{2~0} アルキル、またはフェニル 20
であり；

R₃ が、C₁ ~ C_{2~0} アルキルであり；そして

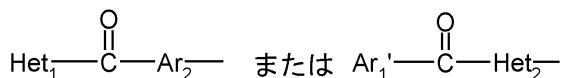
R₄、R₅、および R₆ が、互いに独立して、C₁ ~ C_{2~0} アルキルまたはフェニルで
ある；化合物である。 20

【0077】

更に好ましくは、次のような式 I の化合物である。式中、Ch₁ が、

【0078】

【化35】



【0079】

であり；

Het₁ が、2-チエニル、2-フリル、N-(C₁ ~ C₄ アルキル)-2-ピロリル
、N-(フェニル)-2-ピロリル、4-ピリジル、N-(C₁ ~ C₄ アルキル)-3-
インドリル、または N-(フェニル)-3-インドリルであり；

Het₂ が、2,5-チエニレン、2,5-フリレン、N-(C₁ ~ C₄ アルキル)-
2,5-ピロリレン、N-(フェニル)-2,5-ピロリレン、5-チエニレン-2-カルボニル、
N-(C₁ ~ C₄ アルキル)インドリレン、N-(C₁ ~ C₄ アルキル)イン
ドリレンカルボニル、5-フリレン-2-カルボニル、または N-(C₁ ~ C₄ アルキル)
-5-ピロリレン-2-カルボニルもしくは N-(フェニル)-5-ピロリレン-2-
カルボニルであり；

Ar₁ および Ar_{1'} が、互いに独立して、フェニル、ナフチル、または基 (B) であ
り；これらの各々が、非置換であるか、または C₁ ~ C₆ アルキル、ベンゾイル、OR₃
、SR₄、NR₅R₆、モルホリノ、および / もしくはジメチルモルホリノによって 1 ~
7 回置換されており；

Ar₂ が、フェニレン、フェニレンカルボニル、または基 (C)、(D)、(E)、も
しくは (F) であり；これらの各々が、非置換であるか、または C₁ ~ C₆ アルキル、OR₃
、SR₄、もしくは NR₅R₆ によって 1 ~ 7 回置換されており；

X が、直接結合または -CO- であり；

Y が、-S- または -NR₅- であり；

R₁ が、C₁ ~ C₃ アルキル、フェニル、または C₁ ~ C₄ アルコキシであり；

R₂ が、水素、C₁ ~ C₈ アルキル、またはフェニルであり；

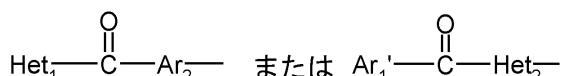
R_3 が、 $C_1 \sim C_{1,2}$ アルキルであり；
 R_4 が、 $C_1 \sim C_{1,2}$ アルキルまたはフェニルであり；そして
 R_5 および R_6 が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{1,2}$ アルキルまたはフェニルである；化合物である。

【0080】

特に好ましくは、次のような式Iの化合物である。式中、 $C_{h,1}$ が、

【0081】

【化36】



10

【0082】

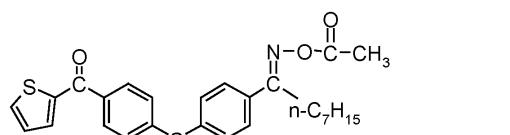
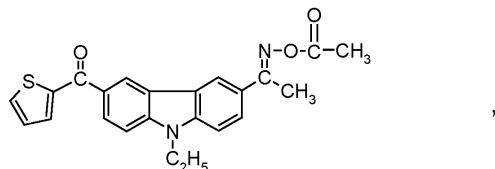
であり；
 Het_1 が、チエニル、特に2-チエニルであり；
 Het_2 が、ピロリレンまたはインドリレンであり、これらの各々が、 $C_1 \sim C_4$ アルキルによって置換されており；
 Ar_1' が、 $C_1 \sim C_4$ アルキルによって置換されたフェニルであり；
 Ar_2 が、基(C)、(D)、または(E)、特に(C)であり；
 X が、直接結合であり；
 Y が、Sまたは- NR_5 -、特に- NR_5 -であり；そして
 R_1 、 R_2 、および R_5 が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである；化合物である。

【0083】

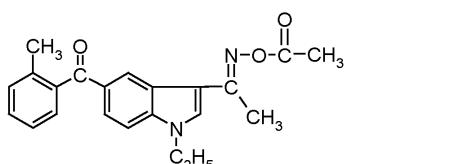
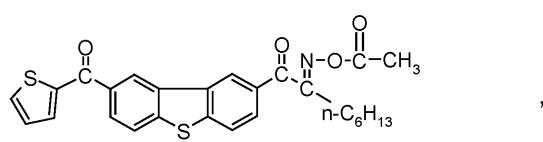
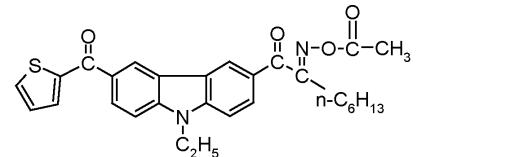
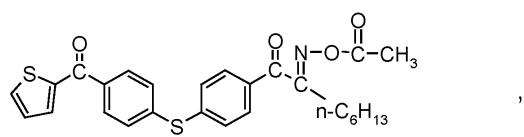
好ましくは次のものである。

【0084】

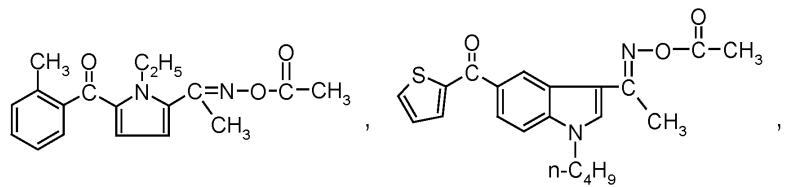
【化37】



30



40



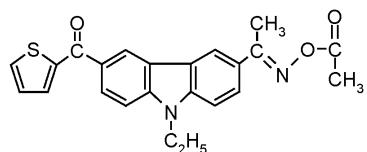
【0085】

特に、次のものである

【0086】

50

【化38】



【0087】

本発明によれば、式I, II、III、およびIVの化合物は、エチレン性不飽和化合物またはこのような化合物を含む混合物の光重合のための光開始剤として用いることができる。

10

【0088】

したがって本発明のもう1つの対象は、次のものを含む光重合性組成物である。

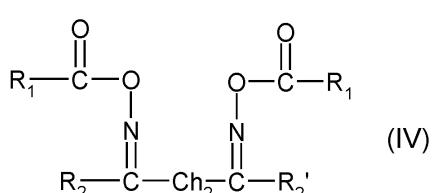
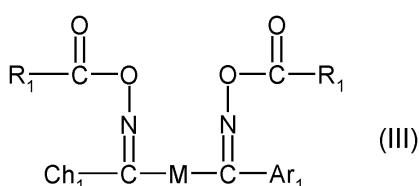
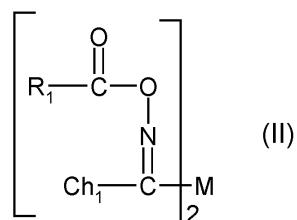
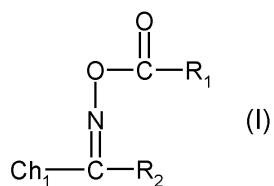
(a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和光重合性化合物、および

(b) 光開始剤として、式I、II、III、および/またはIVの少なくとも1種の化合物

:

【0089】

【化39】



20

30

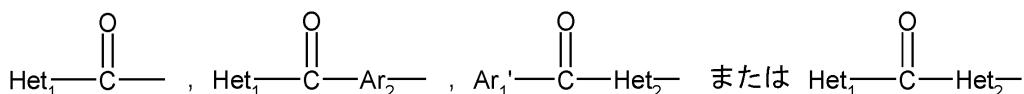
【0090】

{式中、

 C_h_1 は、

【0091】

【化40】



【0092】

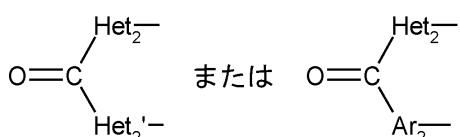
40

であり；

 C_h_2 は、

【0093】

【化41】



【0094】

50

であり；

Het₁は、フリル、チエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアジニル、2-もしくは3-ベンゾフリル、2-もしくは3-ベンゾチエニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、2-もしくは3-インドリル、インダゾリル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、キノキサリニル、プテリジニル、またはビチエニルであり；

これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、および／もしくはフェノキシカルボニルによって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々は、フェニルによって置換されているか、または場合により1個以上のOR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されたフェニルによって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、1個以上の-O-または-S-によって場合により中断された、C₂～C₁₂アルコキシカルボニルによって置換されており、上記C₂～C₁₂アルコキシカルボニルは場合により1個以上のヒドロキシ基によって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、1個以上のOR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、および／またはNR₅R₆によって置換されており、ここで、置換基OR₃、SR₄、またはNR₅R₆は、場合により、ヘテロ芳香環上の他の置換基とともに、基R₃、R₄、R₅、および／またはR₆を介して5-または6-員環を形成するか；

あるいはこれらの各々は、C₁～C₈アルカノイルまたはベンゾイル（これらは、非置換であるか、またはOR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、NR₅R₆、モルホリノ、および／もしくはジメチルモルホリノによって置換されている）によって置換されており；

Het₂およびHet₂'は、互いに独立して、フリレン、チエニレン、ピロリレン、イミダゾリレン、ピラゾリレン、チアゾリレン、オキサゾリレン、イソオキサゾリレン、ピリジレン、ピラジニレン、ピリダジニレン、トリアジニレン、ベンゾフリレン、ベンゾチエニレン、ベンゾチアゾリレン、ベンゾチアジアゾリレン、インドリレン、インダゾリレン、キノリレン、イソキノリレン、フタラジニレン、キノキサリニレン、プテリジニレン、ビチエニレン、フリレンカルボニル、チエニレンカルボニル、ピロリレンカルボニル、イミダゾリレンカルボニル、ピラゾリレン、チアゾリレンカルボニル、オキサゾリレンカルボニル、ピリジレンカルボニル、ピラジニレンカルボニル、ピリダジニレンカルボニル、トリアジニレンカルボニル、ベンゾフリレンカルボニル、ベンゾチエニレンカルボニル、ベンゾチアゾリレンカルボニル、ベンゾチアジアゾリレンカルボニル、インドリレンカルボニル、インダゾリレンカルボニル、キノリレンカルボニル、イソキノリレンカルボニル、フタラジニレンカルボニル、キノキサリニレンカルボニル、プテリジニレンカルボニル、またはビチエニレンカルボニルであり；

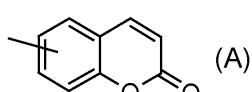
これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、および／もしくはNR₅R₆によって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々は、フェニルまたはナフチルによって置換されており、上記フェニルまたはナフチルは、場合により、1個以上のOR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されており；

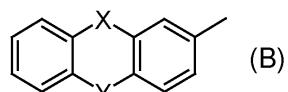
A_r₁およびA_r₁'は、互いに独立して、フェニル、ナフチル、ベンゾイル、ナフトイル、または基：

【0095】

【化42】



もしくは



10

20

30

40

50

【0096】

であり；

これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、および／もしくはフェノキシカルボニルによって1～7回置換されているか；

あるいはこれらの各々は、フェニルによって置換されているか、または1個以上のOR₃、SR₄、NR₅R₆、モルホリノ、および／もしくはジメチルモルホリノによって置換されたフェニルによって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、C₂～C₁₂アルコキシカルボニル（これは、場合により1個以上の-O-もしくは-S-によって中断されている、および／または場合により1個以上のヒドロキシリル基によって置換されている）によって置換されているか；

あるいはこれらの各々は、1個以上のOR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、NR₅R₆、モルホリノ、および／またはジメチルモルホリノによって置換されているか；

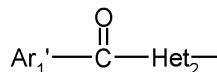
あるいはこれらの各々は、C₁～C₈アルカノイルまたはベンゾイルによって置換されており、上記C₁～C₈アルカノイルまたはベンゾイルは、場合により、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、NR₅R₆、モルホリノ、および／またはジメチルモルホリノによって置換されており、ここで、置換基OR₃、SR₄、またはNR₅R₆は、場合により、基R₃、R₄、R₅、および／またはR₆を介してフェニル環上の他の置換基とともに5-または6-員環を形成するが；

ただし、

(i) 式Iにおいて、Ch₁が、

【0097】

【化43】



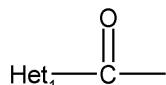
【0098】

であり、Ar₁'がフェニルであり、Het₂が5-フェニル-4,3-イソオキサゾリレンであり、R₂がフェニルであるならば、R₁はフェニルではなく；そして

(ii) 式Iにおいて、Ch₁が

【0099】

【化44】



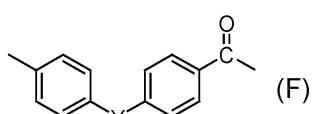
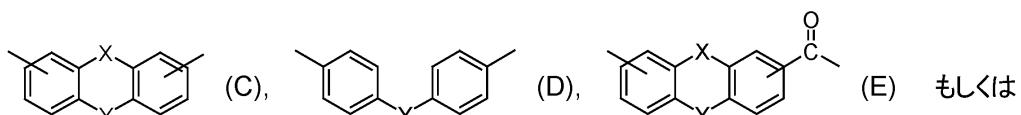
【0100】

であり、Het₁が2-チエニルであり、R₂がフェニルであるならば、R₁はフェニルではなく；

Ar₂は、フェニレン、ナフチレン、フェニレンカルボニル、ナフチレンカルボニル、または基：

【0101】

【化45】



10

20

30

40

50

【0102】

であり；

これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁～C₁₂アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、ベンジル、OR₃、SR₄、SOR₄、SO₂R₄、および／もしくはNR₅R₆によって1～6回置換されており；

Mは、C₁～C₂₀アルキレンであるか、または1個以上の-O-または-S-によって中断された、C₂～C₂₀アルキレンであり、上記C₁～C₂₀アルキレンおよびC₂～C₂₀アルキレンは、場合により、1個以上のハロゲン、OR₃、フェニル、または置換フェニル(OR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されている)によって置換されているか；

あるいはMは、フェニレンまたはナフチレンであり、これらの各々は、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されており；

Xは、直接結合、-O-、-S-、-NR₅-、または-CO-であり；

Yは、-O-、-S-、-NR₅-、-CO-、または-CH₂-であり；

R₁は、水素、C₃～C₈シクロアルキルであるか；またはC₁～C₁₂アルキル(これは、非置換であるか、または1個以上のハロゲン、フェニル、および／もしくはCNによって置換されている)であるか；

あるいはR₁は、C₂～C₆アルケニルであるか；またはフェニル(これは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、ハロゲン、CN、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている)であるか；

あるいはR₁は、C₁～C₈アルコキシ、ベンジルオキシであるか；またはフェノキシ(これは、場合により1個以上のC₁～C₆アルキルおよび／またはハロゲンによって置換されている)であり；

R₂およびR₂'は、互いに独立して、水素であるか；非置換のC₁～C₂₀アルキルであるか、または1個以上のハロゲン、OR₃、フェニル、および／もしくは置換フェニル(OR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されている)によって置換されたC₁～C₂₀アルキルであるか；

あるいはR₂およびR₂'は、C₃～C₈シクロアルキルであるか；またはC₂～C₂₀アルキル〔1個以上の-O-もしくは-S-によって中断されている、および／または場合により1個以上のハロゲン、OR₃、フェニル、および／もしくは置換フェニル(OR₃、SR₄、および／またはNR₅R₆によって置換されている)によって置換されている〕であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、フェニル(これは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、ハロゲン、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、C₂～C₂₀アルカノイルまたはベンゾイル(これらは、非置換であるか、または1個以上のC₁～C₆アルキル、フェニル、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、C₂～C₁₂アルコキシカルボニル(場合により1個以上の-O-もしくは-S-によって中断されている、および／または場合により1個以上のヒドロキシリ基によって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、フェノキシカルボニル(これは、非置換であるか、またはC₁～C₆アルキル、ハロゲン、フェニル、OR₃、SR₄、および／もしくはNR₅R₆によって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、CN、-CONR₅R₆、NO₂、C₁～C₄ハロアルキル、S(O)_m-C₁～C₆アルキル、またはS(O)_m-フェニル(これは場合によりC₁～C₁₂アルキルまたはSO₂-C₁～C₆アルキルによって置換されている)であるか；

あるいはR₂およびR₂'は、場合によりC₁～C₁₂アルキルによって置換されたS

10

20

30

40

50

O_2O - フェニルであるか；

あるいは R_2 および R_2' は、フリル、チエニル、ピロリル、またはピリジルであり；
 m は、1または2であり；

R_3 は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたはフェニル- $C_1 \sim C_3$ アルキルであるか；
 あるいは R_3 は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル（これは、-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、および/または-(CO)O(C₁~C₄アルキル)によって置換されている）であるか；

あるいは R_3 は、1個以上の-O-または-S-によって中断された、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであるか； 10

あるいは R_3 は、-(CH₂CH₂O)_{n+1}H、-(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁~C₈アルキル)、C₁~C₈アルカノイル、C₂~C₁₂アルケニル、C₃~C₆アルケノイル、C₃~C₆シクロアルキルであるか；

あるいは R_3 は、ベンゾイル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁~C₆アルキル、ハロゲン、OH、および/もしくはC₁~C₄アルコキシによって置換されている）であるか；

あるいは R_3 は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、OH、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂アルコキシ、フェノキシ、C₁~C₁₂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、および/もしくはジフェニルアミノによって置換されており； 20

n は、1~20であり；

R_4 は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、C₂~C₁₂アルケニル、C₃~C₈シクロアルキル、またはフェニル-C₁~C₃アルキルであるか；

あるいは R_4 は、C₁~C₈アルキル（これは、-OH、-SH、-CN、C₃~C₆アルケノキシ、-OCH₂CH₂CN、-OCH₂CH₂(CO)O(C₁~C₄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)によって置換されている）であるか；

あるいは R_4 は、1個以上の-O-または-S-によって中断された、C₂~C₁₂アルキルであるか； 30

あるいは R_4 は、-(CH₂CH₂O)_{n+1}H、-(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁~C₈アルキル)、C₁~C₈アルカノイル、C₂~C₁₂アルケニル、またはC₃~C₆アルケノイルであるか；

あるいは R_4 は、ベンゾイル（これは、非置換であるか、または1個以上のC₁~C₆アルキル、ハロゲン、OH、C₁~C₄アルコキシ、もしくはC₁~C₄アルキルスルファニルによって置換されている）であるか；

あるいは R_4 は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはハロゲン、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂アルコキシ、フェニル-C₁~C₃アルキルオキシ、フェノキシ、C₁~C₁₂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)、-(CO)-C₁~C₈アルキル、もしくは(CO)N(C₁~C₈アルキル)₂によって置換されており；そして 40

R_5 および R_6 は、互いに独立して、水素、C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₄ヒドロキシアルキル、C₂~C₁₀アルコキシアルキル、C₂~C₅アルケニル、C₃~C₈シクロアルキル、フェニル-C₁~C₃アルキル、C₁~C₈アルカノイル、C₃~C₁₂-アルケノイル、またはベンゾイルであるか；

あるいは R_5 および R_6 は、フェニルまたはナフチルであり、これらの各々は、非置換であるか、またはC₁~C₁₂アルキル、ベンゾイル、もしくはC₁~C₁₂アルコキシによって置換されているか；

あるいは R_5 および R_6 は一緒にになってC₂~C₈アルキレン（これは、場合により- 50

O - 、 - S - 、もしくは - N R₃ - によって中断されている、および / または場合によりヒドロキシル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₂ ~ C₄ アルカノイルオキシ、もしくはベンゾイルオキシによって置換されている)である}。

【0103】

式 I、II、III、およびIVの好ましい化合物は、先に定義されているとおりである。

【0104】

この組成物は、光開始剤 (b) に加えて、少なくとも 1 種の他の光開始剤 (c)、および / または別の添加剤 (d) を含んでいてもよい。

【0105】

不飽和化合物 (a) は、1 個以上のオレフィン二重結合を含んでいてもよい。これらは 10 、低い (モノマー) または高い (オリゴマー) 分子量のものであってもよい。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、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、もしくはアミノメタクリレート、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、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート、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利である。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、ビニルエステル、例えばビニルアセテート、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル、スチレン、アルキルスチレン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。

20

【0106】

2 個以上の二重結合を含有するモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、もしくはビスフェノール A のジアクリレート、および 4 , 4' - ビス (2 - アクリル - オ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、ペントエリトリトー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、もしくはトリス (2 - アクリロイルエチル) イソシアヌレートである。

【0107】

相対的に高分子量の多不飽和化合物 (オリゴマー) の例は、アクリレート化工ポキシ樹脂 ; 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 ; さらに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他の例は、不飽和ポリエーテル樹脂であり、これらは、通常、マレイン酸、フタル酸、および 1 種以上のジオールから調製され、約 500 ~ 3,000 の分子量を有する。それに加えて、ビニルエーテルモノマーおよびオリゴマーも用いることができ、同様にポリエーテル、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オリゴマーも用いることができる。特に適切であるのは、ビニルエーテル基を有するオリゴマーと、国際公開公報第 90 / 01512 号に記載されているポリマーとの組合せである。しかしながら、ビニルエーテルとマレイン酸官能基化モノマーとのコポリマーも適切である。この種類の不飽和オリゴマーはまた、プレポリマーと呼ぶこともできる。

30

【0108】

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ーテル、および鎖または側基にエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば、不飽和ポリエーテル、ポリアミド、およびポリウレタン、ならびにこれらのコポリマー、側鎖に (メタ) アクリル基を含有するポリマーおよびコポリマー、さらにこのようなポリマーの 1 種以上の混合物である。

40

【0109】

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、および不飽和脂肪酸、例えばリノレン酸またはオレイン酸である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

50

【0110】

適切なポリオールは、芳香族ポリオール、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、さらに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をベースとしているものである。他の適切なポリオールは、ポリマー鎖または側基中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、これらの例は、ポリビニアルコールおよびそのコポリマー、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。適切な他のポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステルである。

10

【0111】

脂肪族および脂環式ポリオールの例は、好ましくは2~12個の炭素原子を有するアルキレンジオール、例えばエチレンギリコール、1,2-もしくは1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-、もしくは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、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、好ましくは分子量200~1,500を有するポリエチレンギリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-、もしくは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である。

20

【0112】

ポリオールは、1種のカルボン酸でまたは様々な不飽和カルボン酸で、部分的にまたは完全にエステル化されてもよく、部分エステルにおいて、遊離ヒドロキシル基は修飾されてもよく、例えばエーテル化または他のカルボン酸でエステル化されてもよい。

【0113】

エステルの例は次のものである。

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、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレンギリコールジメタクリレート、トリエチレンギリコールジメタクリレート、テトラエチレンギ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ヘキサアクリレート、トリベ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、トリベ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イタコネート、ジ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、エチレンギ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アクリレート、ペンタエリトリトール-修飾トリアクリレート、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、分子量200~1,500のポリエチレンギリコールのビスア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である。

30

【0114】

同様に成分(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個、特に2~4個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

40

50

ンとのアミドである。このようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-もしくは1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-、もしくは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、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジ(-アミノエトキシ)-もしくはジ(-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、ポリマーおよびコポリマー、好ましくは側鎖中にさらなるアミノ基を有するポリマーおよびコポリマー、およびアミノ末端基を有するオリゴアミドである。こ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。

【0115】

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。マレイン酸のいくつかを、他のジカルボン酸によって置き換えることができる。これらは、エチレン性不飽和コモノマー、例えばスチレンとともに用いることができる。ポリエステルおよびポリアミドもまた、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誘導してもよく、特に比較的長い鎖、例えば6~20個の炭素原子を有するものから誘導してもよい。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と、不飽和または飽和したジオールとからそれぞれ構成されているものである。

【0116】

側鎖に(メタ)アクリレート基を有するポリマーも同様に既知である。これらは、例えば、ノボラックをベースとするエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であってもよく、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ポリマーもしくはコポリマーであってもよく、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ポリマーもしくはコポリマーであってもよい。

【0117】

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、溶剤可溶性またはアルカリ可溶性ポリイミド前駆体、例えば、主鎖に結合しているかまたは分子中のエステル基に結合しているかのいずれかの光重合性側基を有するポリ(アミン酸エステル)化合物、すなわち欧州特許第624826号によるポリ(アミン酸エステル)化合物である。このようなオリゴマーまたはポリマーは、高感受性ポリイミド前駆体レジストを調製するために、新規光開始剤および任意の反応性希釈剤、例えば多官能性(メタ)アクリレートとともに配合することができる。

【0118】

光重合性化合物は、単独でまたはあらゆる所望の混合物中で用いることができる。ポリオール(メタ)アクリレートの混合物を用いることが好ましい。

【0119】

成分(a)の例もまた、分子構造中に少なくとも2個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル官能基とを有するポリマーまたはオリゴマー、例えば、エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応によって得られた樹脂、例えば、特開平6-1638号および特開平10-301276号に記載されている感光性化合物ならびに市販品、例えば、EB9696、UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025、Nippon Kayaku Co., LTD.、またはカルボキシル基含有樹脂と、-不飽和二重結合およびエポキシ基を有する不飽和化合物との間に形成された付加生成物(例えばACA200M、Daicel Industries, Ltd.)である。

【0120】

10

20

30

40

50

好ましくは、成分(a)として、分子中に少なくとも 2 個のエチレン性不飽和結合と少なくとも 1 個のカルボン酸基とを有する化合物を含む光重合性組成物である。

【 0 1 2 1 】

希釈剤として、一または多官能性エチレン性不飽和化合物または上記化合物のいくつかの混合物は、上記組成物中に、組成物の固形部分を基準にして 70 重量 % まで含まれてもよい。

【 0 1 2 2 】

不飽和化合物(a)はまた、非光重合性皮膜形成成分との混合物としても用いることができる。これらは、例えば、物理的乾燥性ポリマーまたは有機溶剤中のその溶液、例えばニトロセルロースまたはセルロースアセトブチレート中のその溶液であってもよい。しかしながらこれらはまた、化学的および / または熱的硬化性(熱硬化性)樹脂であってもよく、これらの例は、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、ならびにポリイミド前駆体であってもよい。熱硬化性樹脂の同時使用は、ハイブリッド系として既知である系への使用にとっても重要であり、これは第一段階において光重合され、第二段階において熱後処理によって架橋される。

【 0 1 2 3 】

本発明はまた、成分(a)として、水中において乳化するかまたは溶解する、少なくとも 1 種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。このような放射線硬化性水性プレポリマー分散液の多くの変形例が市販品として入手可能である。プレポリマーフ分散液は、水とその中に分散された少なくとも 1 種のプレポリマーとの分散液として理解される。これらの系中の水の濃度は、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混合物の濃度は、例えば、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について示されたパーセンテージの合計は各々の場合 100 であるが、助剤および添加剤は意図された用途に応じて多様な量で添加される。

【 0 1 2 4 】

水中に分散し、また溶解していることが多い放射線硬化性皮膜形成プレポリマーは、それ自体既知である一官能性または多官能性エチレン性不飽和プレポリマーの水性プレポリマーフ分散液であり、遊離基によって開始することができ、例えばプレポリマー 100 gあたり重合性二重結合 0.01 ~ 1.0 モルの含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。しかしながらより高い分子量を有するプレポリマーも、意図された用途に応じて考慮することができる。例えば、重合性 C - C 二重結合を含有しました 10 にすぎない酸価を有するポリエステルの使用、重合性 C - C 二重結合を含有するポリエーテルの使用、1 分子あたり少なくとも 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 種の , - エチレン性不飽和カルボン酸とのヒドロキシル含有反応生成物の使用、ポリウレタン(メタ)アクリレートの使用、および欧州特許第 12339 号に記載されているような , - 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の使用も行なわれる。これらのプレポリマーの混合物も、同様に用いることができる。同様に適切なものは、欧州特許第 33896 号に記載されている重合性プレポリマーであり、これらは、プレポリマー 100 gあたり、少なくとも 600 の平均分子量、カルボキシル基含量 0.2 ~ 1.5 % 、重合性 C - C 二重結合 0.01 ~ 0.8 モルの含量を有する重合性プレポリマーのチオエーテルアダクトである。特定のアルキル(メタ)アクリレートポリマーをベースとする他の適切な水性分散液が欧州特許第 41125 号に記載され、またウレタンアクリレートの適切な水分散性放射線硬化性プレポリマーがドイツ特許第 2936039 号に見られる。

【 0 1 2 5 】

これらの放射線硬化性水性プレポリマー分散液中に含まれていてもよい他の添加剤は、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 - プチルフェノール)または 2,6 - ジ - t - プチルフェノール、光安定剤、染料、顔料、充填剤、例えばガラスまたはアルミナ、例えばタルク、石膏、ケイ酸、ルチル、カーボンプラッ

10

20

30

40

50

ク、酸化亜鉛、酸化鉄、反応促進剤、均染剤、潤滑剤、湿潤剤、増粘剤、つや消し剤、消泡剤、およびペイント技術において通常な他の助剤である。適切な分散助剤は、高分子量を有した極性基を含有する水溶性有機化合物であり、これらの例は、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。用いることができる乳化剤は、非イオン性乳化剤であり、所望であれば、イオン性乳化剤も用いることができる。

【0126】

あるいくつかの場合、新規光開始剤の2種以上の混合物を用いることが有利になりうる。当然ながら、既知の光開始剤(c)との混合物、次のものとの混合物を用い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、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば - ヒドロキシクロアルキルフェニルケトンもしくは2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン、 - ヒドロキシ - もしくは - アミノアセトフェノン、例えば(4 - メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノエタン、(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、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、例えばジメチルベンジルケタール、フェニルグリオキサル酸エステルおよびその誘導体、ダイマーフェニルグリオキサル酸エステル、ジアセチル、パーエステル、例えばベンゾフェノンテトラカルボン酸パーエステル(例えば欧州特許第126541号に記載されている)、モノアシルホスフィン酸化物、例えば(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィン酸化物、ビスマルホスフィン酸化物、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) - ホスフィン酸化物、ビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィン酸化物、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酸化物、トリスアシルホスフィン酸化物、ハロメチルトリアジン、例えば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 - (4 - N , N - ジ(エトキシカルボニル - メチル)アミノフェニル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフチル) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - (1 , 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イル) - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - [4 - (ペンチルオキシ)フェニル]エテニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - (3 - メチル - 2 - フラニル) - エテニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - (5 - メチル - 2 - フラニル) - エテニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - (2 - メトキシ - フェニル) - エテニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - [4 - イソプロピルオキシ - フェニル]エテニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - (3 - クロロ - 4 - メトキシ - フェニル)エテニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、2 - [2 - ブロモ - 4 - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノ - 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 - [2 - クロロ - 4 - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノ - 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 - ブロモ - 4 - N , N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノ - フェニル] - 4 , 6 - ビス - トリクロロメチル - [1 , 3 , 5] トリアジン、または例えばG. Buhr, R. Dammel, およびC. Lin 50

dley Polym. Mater. Sci. Eng. 61. 269(1989)および欧洲特許第0262788号に記載されている他のハロメチル-トリアジン；ハロメチル-オキサゾール光開始剤、例えば米国特許第4,371,606号および米国特許第4,371,607号に記載されているもの；1,2-ジスルホン、例えばE. A. Bartmann, Synthesis 5, 490(1993)に記載されているもの；ヘキサアリールビスイミダゾール、およびヘキサアリールビスイミダゾール／共開始剤系、例えば2-メルカプトベンズチアゾールと組合せられたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール、ビスアクリジン誘導体、例えば1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、フェロセニウム化合物、またはチタノセン、例えばビス(シクロペントタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピリル-フェニル)チタンとの混合物である。更には、ボレート塩も、追加の光開始剤として用いることができる。

10

【0127】

新規光開始剤系がハイブリッド系に用いられる場合、新規遊離基硬化剤に加えて、カチオン性光開始剤の使用、過酸化物化合物、例えば過酸化ベンゾイル（他の適切な過酸化物は、米国特許第4,950,581号、19欄、17-15行目に記載されている）の使用、例えば米国特許第4,950,581号、18欄、60行目から19欄、10行目までに記載されている芳香族スルホニウム塩、ホスホニウム塩、もしくはヨードニウム塩の使用、またはシクロペントタジエニル-アレーン-鉄(II)錯体塩、例えば(⁶-イソ-プロピルベンゼン)(⁵-シクロペントタジエニル)-鉄(II)ヘキサフルオロホスフェートの使用、ならびにオキシムスルホン酸エステル、例えば欧洲特許第780729号に記載されているものの使用も行なわれる。同様に、例えば欧洲特許第497531号および欧洲特許第441232号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、新しい光開始剤と組合わせて使用してもよい。

20

【0128】

新しい光開始剤は、単独でまたは他の既知の光開始剤および増感剤と混合して、水中での分散液もしくはエマルジョンまたは水溶液の形態で用いることもできる。

【0129】

同様に、式I、II、III、またはIVの化合物の他に、少なくとも1個の-アミノケトン、特に(4-メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタンを含む組成物も興味深い。

【0130】

30

光重合性組成物は、一般に、固形組成物を基準にして、光開始剤を0.05～25重量%、好ましくは0.01～10重量%、特に0.01～5重量%含む。この量は、開始剤の混合物が用いられるならば、添加されたすべての光開始剤の合計を指す。したがってこの量は、光開始剤(b)または光開始剤(b)+(c)のどちらかのことを指す。

【0131】

光開始剤に加えて、光重合性混合物は、様々な添加剤(d)を含んでいてもよい。これらの例は、熱阻害剤であり、これは時期尚早な重合を防ぐためのものであり、これらの例は、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、または立体障害フェノール、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールである。暗室で貯蔵する時の安定性を増すために、例えば、銅化合物、例えば銅ナフテネート、ステアレート、もしくはオクトエート；リン化合物、例えばトリフェニルホスфин、トリブチルホスфин、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；第四アンモニウム化合物、例えばテトラメチルアンモニウム塩化物もしくはトリメチルベンジルアンモニウム塩化物；またはヒドロキシリアルアミン誘導体、例えばN-ジエチルヒドロキシリアルアミンを用いることが可能である。重合の間に大気酸素を排除するために、パラフィンまたは類似のワックス様物質を添加することが可能である。これらは、ポリマー中への不適切な溶解性を有するので、重合の初期に表面に移動し透明な表面層を形成し、これにより空気の進入を妨ぐ。同様に、コーティングの上に酸素不透過性層、例えばポリ(ビニルアルコール-co-ビニルアセテート)を適用することも可能である。少量添加することができる光安定剤は、UV吸収剤、例えばヒドロキシ

40

50

エ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、オキサラミド、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、個別にまたは混合して、立体障害アミン(HALS)を用いるかまたは用いずに使用することができる。

【0132】

このようなUV吸収剤および光安定剤の例は次のとおりである。

【0133】

1. 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、例えば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'-オクトキシフェニル)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-オクチル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の混合物、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)-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'- (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、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、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'- (2-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、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、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、および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、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とのトランスエステル化生成物；[R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-(ここで、Rは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-フェニルである)。

【0134】

2. 2-ヒドロキシベンゾフェノン、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。

【0135】

3. 置換または非置換安息香酸のエステル、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。

【0136】

4. アクリレート、例えばイソオクチルまたはエチル-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、ブチルもしくはメチル-シアノ--メチル-p-メトキシシンナメート、メチル-カルボキシメトキシ-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。

【0137】

5. 立体障害アミン、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)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との縮合生成物、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-トリアジンとの縮合生成物、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-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)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)スクシネート、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-トリアジンとの縮合生成物、2-クロロ-4,6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-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)エタンとの縮合生成物、2-クロロ-4,6-ジ-(4-n-ブチルアミノ-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)-エタンとの縮合生成物、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。

【0138】

6. オキサラミド、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-ブチルオキサニリド、2,2'-ジドデシルオキシ-5,5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、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)オキサラミド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびその2-エトキシ-2'-エチル-5,4'-ジ-tert-ブチルオキサニリドとの混合物、o-およびp-メトキシ-二置換オキサニリドの混合物、ならびにo-およびp-エトキシ-二置換オキサニリドの混合物。

【0139】

7. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、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 - ブチルオキシ - 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 / 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。 10

【 0140 】

8 . ホスファイトおよびホスホナイト (phosphonite) 、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、トリアウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペントエリトリチルジホスファイト、トリス - (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペントエリトリチルジホスファイト、ビス - (2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - (2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - イソデシルオキシペントエリトリチルジホスファイト、ビス - (2 , 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル) ペンタエリトリチルジホスファイト、ビス - (2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリトリチルジホスファイト、トリステアリルソルビチ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ホナイト、 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。 20

【 0141 】

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 - エチルヘキシル - 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Micheleのケトンを添加することができる。これらのアミンの作用は、ベンゾフェノン型の芳香族ケトンの添加によって強化することができる。酸素スカベンジャーとして用いることができるアミンの例は、欧州特許第339841号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、例えば欧州特許第438123号、第GB2180358号、および日本公開平6 - 68309号に記載されているように、チオール、チオエーテル、ジスルフィド、ホスホニウム塩、ホスフィン酸化物、またはホスフィンである。 40

【 0142 】

更に成分 (d) として当技術分野において慣習的な連鎖移動剤を、本発明による組成物に添加することもできる。これらの例はメルカプタン、アミン、およびベンゾチアゾールである。 50

【0143】

光重合はまた、スペクトル感受性をシフトするかまたは広げるもう1種の光増感剤または共開始剤（成分（d）として）を添加することによって促進することもできる。これらは特に、芳香族化合物、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、さらには3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ロダニン、カンファーキノンであるが、同様にエオシン、ロダミン、エリトロシン、キサンテン、チオキサンテン、アクリジン、例えば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もある。

10

【0144】

このような化合物の具体的な例は、次のとおりである。

【0145】

1. チオキサントン

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-エチルヘキシルエーテル、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-ジカルボキシミド、N-オクチルチオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、N-(1,1,3,3-テトラ-メチルブチル)-チオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、1-フェ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-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウム塩化物。

20

【0146】

2. ベンゾフェノン

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'-ジクロロベンゾフェノン、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-トイルチオ)-ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイル-フェニルスルフアニル)-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ニアミニウム塩化物、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塩化物-水和物、4-(13-アクリロイル-1,4,7,10,13-

30

40

50

ペントオキサトリデシル) - 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塩化物。

【 0 1 4 7 】

3 . クマリン

クマリン 1 、 クマリン 2 、 クマリン 6 、 クマリン 7 、 クマリン 3 0 、 クマリン 1 0 2 、 クマリン 1 0 6 、 クマリン 1 3 8 、 クマリン 1 5 2 、 クマリン 1 5 3 、 クマリン 3 0 7 、 クマリン 3 1 4 、 クマリン 3 1 4 T 、 クマリン 3 3 4 、 クマリン 3 3 7 、 クマリン 5 0 0 、 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 、 特開平 0 9 - 1 7 9 2 9 9 号および特開平 0 9 - 3 2 5 2 0 9 号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。

【 0 1 4 8 】

4 . 3 - (アロイルメチレン) - チアゾリン

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。

【 0 1 4 9 】

5 . ロダニン

4 - ジメチルアミノベンザルロダニン 、 4 - ジエチルアミノベンザルロダニン 、 3 - エチル - 5 - (3 - オクチル - 2 - ベンゾチアゾリニリデン) - ロダニン 、 ロダニン誘導体 、 特開平 0 8 - 3 0 5 0 1 9 号に開示されている式 [1] 、 [2] 、 [7] 。

【 0 1 5 0 】

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 , 1 0 - 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 、 チオミクラー (thiomichler) のケトン 、 - (4 - ジメチルアミノベンジリデン) ケトン 、 例えは 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 、 例えは 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。

【0151】

もう1種の添加剤(d)として、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から選択された光増感剤化合物を含む光重合性組成物が好ましい。

【0152】

硬化プロセスは、特に、着色されている(例えば二酸化チタンを用いて)組成物中に光増感剤を添加することにより、さらに、熱条件下に遊離基を形成する成分、例えばアゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(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、ペントアザジエン、またはペルオキシ化合物、例えばヒドロペルオキシドまたはペルオキシカーボネート、例えば欧洲特許第245639号に記載されているような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。

【0153】

本発明による組成物は、もう1種の添加剤(d)として、光還元性(photo reduced u c a b l e)染料、例えばキサンテン-、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、および/または照射によって開裂することができるトリハロゲンメチル化合物を含んでいてもよい。同様な組成物は、例えば欧洲特許第445624号に記載されている。

【0154】

当技術分野において既知である他の添加剤を、成分(d)として添加してもよい。例えば、流動改良剤、接着促進剤、例えば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ル)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である。界面活性剤、蛍光増白剤、顔料、染料、湿潤剤、均染補助剤、分散剤、凝集防止剤、酸化防止剤、または充填剤が、添加剤(d)の他の例である。

【0155】

厚い着色コーティングを硬化するために、例えば米国特許第5,013,768号に記載されているように、ガラス微小球または微粉ガラス纖維を添加することが適切である。

【0156】

添加剤(d)の選択は、使用分野およびその分野に必要とされる特性に応じてなされる。先に記載した添加剤は、当技術分野において慣習的であり、したがってそれぞれの用途において通常な量で添加される。

【0157】

バインダーも同様に新規組成物に添加することができる。このことは、光重合性化合物が液状または粘性物質である時に特に都合がよい。バインダーの量は、例えば、全体の固形含量に対して、2~98重量%、好ましくは5~95重量%、特に20~90重量%であってもよい。バインダーの選択は、使用分野およびその分野に必要とされる特性、例えば水性および有機溶剤系中の現像、基体への接着、および酸素への感受性に対する能力に応じてなされる。

【0158】

適切なバインダーの例は、約2,000~2,000,000、好ましくは5,000~1,000,000の分子量を有するポリマーである。アルカリ現像バインダーの例は

10

20

30

40

50

、ペンダント基としてカルボン酸官能基を有するアクリルポリマー、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸、例えば(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-カルボキシポリカブロラクトンモノ(メタ)アクリレートを、

(メタ)アクリル酸のエステル、例えばメチル(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[5.2.1.0².⁶]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、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(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；ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、-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、4-ビニルピリジン；アミド型不飽和化合物、(メタ)ア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-ブトキシメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド；およびポリオレフィン型化合物、例えばブタジエン、イソプレン、クロロブレンなど；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-[¹(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、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジアリルアミン、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から選択された1個以上のモノマーと共に重合させることによって得られた従来から既知であるコポリマーである。

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コポリマー、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、および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/ヒドロキシエニルメタクリレートのコポリマーである。溶剤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-co-ヒドロキシエチルメタクリレート-co-メタクリル酸)、ポリ(ベンジルメタクリレート-co-メタクリル酸)；セルロースエステルおよびセルロースエーテル、例えばセルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、およびポリテトラヒドロフラン；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/ビニリデンコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリルとメチルメタクリレートとビニルアセテートとのコポリマー、ポリビニルアセテート、コポリ(エチレン/ビニルアセテート)、ポリマー、例えばポリカブロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ならびにポリエステル、例えばポリ(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)および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、溶剤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)であってもよい。

【0160】

好ましくは、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とのコポリマーを含む光重合性組成物である。更には、特にカラーフィルターに用いるための、例えば特開平10-171119号に記載されているポリマーバインダー成分も興味深い。

【0161】

光重合性組成物は、多様な目的に用いることができる。例えば印刷インキ、例えばスクリーン印刷インキ、オフセット印刷またはフレキソ印刷用インキとして、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、パウダーコーティングとして、とりわけ紙、木材、金属、またはプラスチック用のコーティング材料として、建造物の標示および路面標示用の日光硬化性コーティングとして、写真の焼き増し技術用、ホログラフィー的記録材料用、画像記録技術用、または有機溶剤もしくは水性アルカリを用いて現像できる印刷板を生産するため、スクリーン印刷用のマスクを生産するため、歯科用充填組成物として、接着剤として、感圧接着剤として、積層用樹脂として、エッチレジスト、ソルダーレジスト、電気メッキレジスト、または永久レジストとして、液体フィルムおよびドライフィルムの両方として、光構造化性誘電体(photostructurable dielectric)として、プリント回路基板および電子回路用、多様なディスプレー用途のためのカラーフィルターを製造するためかまたはプラズマディス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工程において構造を発生させるためのレジストとして、(例えば米国特許第5,853,446号、欧州特許第863534号、特開平09-244230号、特開平10-62980号、特開平08-171863号、米国特許第5,840,465号、欧州特許第855731号、特開平05-271576号、特開平05-67405号に記載されているように)光スイッチ、光格子(干渉格子)、光回路の生産のため、塊体硬化(透明鋳型におけるUV硬化)によるかまたは例えば米国特許第4,575,330号に記載されているようなステレオリソグラフィー技術による三次元物品の生産のため、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してもよいスチレンポリエステル)および他の厚膜組成物を生産するため、電子部品および集積回路のコーティングまたはシーリングのため、あるいは光ファイバー用コーティングとして、あるいは光学用レンズ、例えばコンタクトレンズまたはフレンセルレンズの生産のためである。本発明による組成物は更に、医学装置、補助器具、またはインプラン트の生産にも適している。更には本発明による組成物は、例えばドイツ特許第19700064号および欧州特許第678534号に記載されているように、サーモトロピック液晶特性を有するゲルの調製にも適している。

【0162】

本発明の光開始剤はまた、ホログラフィックデータ保存系の組成物にも適している。ホログラフィックデータ保存系は、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ネットワークから構成される。メディアマトリックスは、「溶解」されて未反応のままに留まる光重合性モノマーの存在下に、架橋ネットワークとして生じるインシトゥー(in situ)重合によって形成される。未反応光重合性モノマーを含有するマトリックスはまた、他の手段によって、例えば光反応性液状モノマーが均一に分配されている固形樹脂マトリックス材料を用いることによっても形成することができる。次いで、単色露光がホログラフィックパターンを発生させる。これは、光度分布にしたがって、予め形成された固形マトリックス中で光反応性モノマーを重合させる。未反応モノマー(光度が最小であった場合)は、マトリックスを通して拡散し、モノマーおよびマトリックスの屈折率の差によってまたモノマーの相対体積分率によって決定される屈折率の変調を生じる。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内にある。このような厚いホログラフィックデータ保存層のために、レーザー波長においてこの層を透過的にして、光重合の程度が記録層中への露光深さに応じて確実に

10

20

30

40

50

できるだけ小さくなるようにするために、光開始剤は高い光反応性と低い吸光度とを組合わせることが必要とされる。

【0163】

新規光開始剤は更に、エマルジョン重合、パール重合、または懸濁重合用の開始剤として、液体・結晶性モノマーおよびオリゴマーの規則正しい状態を固定するための重合開始剤として、または有機材料上に染料を固定するための開始剤として使用されてもよい。

【0164】

コーティング材料において、更に一不飽和モノマーを同様に含んでいてもよい多不飽和モノマーとプレポリマーとの混合物の使用も頻繁に行なわれる。主としてコーティングフィルムの特性を決定するのはここではプレポリマーであり、これを変えることによって、熟練した研究者は硬化フィルム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フィルムを不溶性にする架橋剤として作用する。一不飽和モノマーは、反応性希釈剤として機能し、これは、溶剤を用いる必要もなく粘度を低下させるために用いられる。

【0165】

不飽和ポリエステル樹脂は、通常、一不飽和モノマーとともに、好ましくはスチレンとともに、二成分系で用いられる。フォトレジストについては、ドイツ特許第2308830号に記載されているように、特定の一成分系、例えばポリマレイミド、ポリカルコン、またはポリイミドが用いられることが多い。

【0166】

新規光開始剤およびそれらの混合物はまた、放射線硬化性パウダーコーティングの重合にも用いることができる。パウダーコーティングは、固体樹脂、および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をベースとすることができる。遊離基的UV硬化性パウダーコーティングは、不飽和ポリエステル樹脂と固体アクリルアミド（例えばメチルアクリルアミドグリコール酸メチル）および新規遊離基光開始剤とを混合することによって調合することができ、このような配合物は、例えばM. WittigおよびTh. Gohmannによる論文 Radiation Curing of Powder Coating, Conference Proceedings, Radtech Europe 1933に記載されている。パウダーコーティングはまた、例えばドイツ特許第4228514号および欧州特許第636669号に記載されているようにバインダーも含有しうる。遊離基的UV硬化性パウダーコーティングはまた、不飽和ポリエステル樹脂と、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とを混合することによって、また新規光開始剤（または光開始剤混合物）とを混合することによって調合することもできる。パウダーコーティングはまた、例えばドイツ特許第4228514号および欧州特許第636669号に記載されているようなバインダーを含んでいてもよい。UV硬化性パウダーコーティングはこれに加えて、白色または着色顔料を含んでいてもよい。例えば好ましくは、良好な被覆力の硬化パウダーコーティングを生じるために、二酸化ルチルチタンを50重量%までの濃度で使用することができる。この手順は、通常、基体、例えば金属または木材上への粉末の静電気または静摩擦スプレー工程と、加熱による粉末の溶融工程と、平滑なフィルムが形成された後、例えば中圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、またはキセノンランプを用いた紫外線および/または可視光線によるコーティングの放射線硬化工程とを含む。放射線硬化性パウダーコーティングの、これらの熱硬化性による対応方法よりも優れた特別な長所は、粉末粒子を溶融した後の流れ時間を、平滑で高光沢のコーティングの形成を確実にするために、遅延させることができるということである。熱硬化性系とは対照的に、放射線硬化性パウダーコーティングは、その寿命を短縮するという望ましくない効果をともなわずに、より低温で溶融するように調合することができる。このために、これらはまた、感熱基体、例えば木材またはプラスチック用のコーティングとしても適している。新規光開始剤系に加えて、パウダーコーティング剤はまた、UV吸収剤を含んでいてもよい。適切な例は、上のセクション1~8に記載されている。

【0167】

新規光開始剤を含む組成物は、例えば、修復材料としておよびパテ材料としても用いる

10

20

30

40

50

ことができる。

【0168】

新規光硬化性組成物は、例えばすべての種類の基体用のコーティング材料として適切である。例えば、木材、繊維、紙、セラミック、ガラス、プラスチック、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、またはセルロースアセテート、特にフィルム形態のもの、さらには、保護層を使用するかまたは画像的露光を用いて画像を発生させることができが意図されている金属、例えばAl、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg、もしくはCo、およびGaAs、Si、もしくはSiO₂である。

【0169】

新規放射線感受性組成物は、更に、光に対して非常に高い感受性を有し、また膨潤をともなわずに水性アルカリ媒質中で現像されうるネガ型レジスト(negative resist)としての用途も見出される。これらは、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷用の印刷形態またはスクリーン印刷形態の生産のため、凸版複製物の生産のため、例えば点字の文章の生産のため、スタンプの生産のため、ケミカルミーリングにおける使用のため、または集積回路の生産におけるマイクロレジストとして適切である。これらの組成物は更に、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生産における、光パターン化可能な誘電層またはコーティング、カプセル化材料、および絶縁コーティングとしても用いることができる。可能な層支持体、およびコーティング基体の加工条件は、まさに多様である。

【0170】

この新規組成物はまた、感光性熱硬化性樹脂組成物およびその使用によるソルダーレジストパターンの形成方法にも関係しており、より詳しくは、プリント回路基板の生産、金属物品の精密製造、ガラスおよび石材物品のエッティング、プラスチック物品のレリーフ、および印刷版の製造のための材料として有用であり、特にプリント回路基板用ソルダーレジストとして有用である、新規感光性熱硬化性樹脂組成物に関し、また樹脂組成物の1つの層を、ある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露光する工程と、この層の非露光部分の現像工程とによるソルダーレジストパターンの形成方法に関する。

【0171】

ソルダーレジストは、溶融はんだが無関係な部分に接着するのを防ぎ回路を保護する目的のために、プリント回路基板への所定の部分のはんだ付けの間に用いられる物質である。したがって、例えば高接着性、絶縁抵抗性、耐はんだ付け温度性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、および耐メッキ性などの特性を有することが必要とされる。

【0172】

本発明による光硬化性組成物は、良好な熱安定性を有し、酸素による阻害に対して十分に抵抗性があるので、これらは、例えば欧州特許第320264号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 モザイク系の生産に特に適している。カラーフィルターは、通常、LCD、投影装置、および画像センサーの製造に使用される。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のディスプレーおよび画像スキャナーのために、フラットパネルディスプレー技術などにおいて用いることができる。

【0173】

カラーフィルターは、通常、ガラス基体上に、赤、緑、および青のピクセル、および黒色マトリックスを形成して調製される。これらの工程において、本発明による光硬化性組成物を使用することができる。特に好ましい使用方法は、本発明の感光性樹脂組成物に、赤、緑、および青色の着色剤、染料、および顔料を加える工程、この組成物による基体のコーティング工程、短い熱処理を用いたコーティングの乾燥工程、このコーティングの化学線へのパターン的露光工程、その後の水性アルカリ現像液中のこのパターンの現像工程、および場合により熱処理工程を含む。したがって、この工程を用いて、あらゆる所望の順序で、赤、緑、および青の着色コーティングを互いの上に連続的に適用することによって、赤、緑、および青色のピクセルを有するカラーフィルター層を生成することができ

10

20

30

40

50

る。

【0174】

現像は、適切なアルカリ現像液で重合されなかった区域を洗い流すことによって実施される。この工程は、複数のカラーを有する画像を形成するために繰り返される。

【0175】

本発明の感光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体上に形成され、次いで上記画素が形成されていない透明基体の側から露光が行なわれる工程を用いて、上記画素は遮光マスクとして利用することができる。この場合、例えば、全体の露光が行なわれる場合、マスクの位置調節は不要になり、これの位置ずれに関する心配は取り除かれる。そして、上記画素が形成されていない部分のすべてを硬化することが可能である。更にはこの場合、遮光マスクを部分的に用いることによって、上記画素が形成されていない部分の一部を現像し、取り除くことも同様に可能である。10

【0176】

いずれの場合も、先に形成された画素と、後で形成された画素と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形成材料に適している。具体的に言えば、赤、緑、および青色の着色剤、染料、および顔料を、本発明の感光性樹脂組成物に添加し、画像の形成工程を繰り返して、赤、緑、および青色の画素を形成する。次いで、例えば黒の着色剤、染料、および顔料を添加した感光性樹脂組成物を、全体の表面上に与える。全体の露光（または遮光マスクを介した部分的露光）をこれに対して与え、赤、緑、および青色の画素間の空間全体（または遮光マスクの部分的領域以外のすべて）に黒色の画素を形成することができる。20

【0177】

感光性樹脂組成物を基体上にコーティングし、乾燥させる工程に加えて、本発明の感光性樹脂組成物は同様に、層転写材料用にも用いることができる。すなわち、この感光性樹脂組成物は、仮支持体上に、好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルム上に、あるいは酸素シールド層および剥離層または剥離層および酸素シールド層を備えているポリエチレンテレフタレートフィルム上に、直接層状に与える。通常、合成樹脂からできている除去可能なカバーシートを、取扱い中の保護のためにその上に積層する。更には同様に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層および中間層を仮支持体上に与え、更に感光性樹脂組成物層をその上に与えた層構造も適用されうる（特開平5-173320号）。30

【0178】

上記カバーシートを使用の時に除去し、感光性樹脂組成物層を、常設の支持体上に積層する。続いて、酸素シールド層および剥離層を備えている時はこれらの層と一時的支持体との間で、剥離層および酸素シールド層を備えている時は剥離層と酸素シールド層との間で、および剥離層または酸素シールド層のどちらかも備えていない時は一時的支持体と感光性樹脂組成物との間で、剥離を実施し、一時的支持体を除去する。

【0179】

金属支持体、ガラス、セラミック、および合成樹脂フィルムを、カラーフィルター用の支持体として用いることができる。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フィルムが特に好ましい。40

【0180】

感光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。

【0181】

アルカリ物質の希釈水溶液は、本発明の感光性樹脂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するならば、この組成物のための現像液として用いることができ、更にはこれに少量の水混和性有機溶剤を添加することによって調製された現像液も同様に挙げられる。

【0182】

適切なアルカリ原料の例には、次のものが挙げられる。すなわち、アルカリ金属水酸化50

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）、アルカリ金属炭酸水素塩（例えば炭酸水素ナトリウムおよび炭酸水素カリウム）、アルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタシリケート（例えばナトリウムメタシリケートおよびカリウムメタシリケート）、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、テトラアルキルアンモニウム水酸化物（例えばテトラメチルアンモニウム水酸化物）、またはトリナトリウムホスフェートである。アルカリ物質の濃度は0.01～30重量%であり、pHは好ましくは8～14である。

【0183】

水と混和しうる適切な有機溶剤には、次のものが挙げられる。すなわち、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、シクロペントノン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イブシロン-カブロラクトン、ガンマ-ブチロラクトン、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、イブシロン-カブロラクタム、およびN-メチル-ピロリジノンである。水と混和しうる有機溶剤の濃度は0.1～30重量%である。

10

【0184】

更には、一般に既知である界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の濃度は好ましくは0.001～10重量%である。

【0185】

本発明の感光性樹脂組成物はまた、有機溶剤を用いて現像することもできる。これには、アルカリ化合物を含有しない2つ以上の溶剤のブレンドが含まれる。適切な溶剤には、次のものが挙げられる。すなわち、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、シクロペントノン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン、イブシロン-カブロラクトン、ガンマ-ブチロラクトン、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、イブシロン-カブロラクタム、およびN-メチル-ピロリジノンである。場合により、なお透明溶液が得られ、また感光性組成物の非露光区域の十分な溶解性が維持されるレベルまで、これらの溶剤に水を添加することができる。

20

【0186】

現像液は、当業者には既知であるすべての形態で、例えば浴溶液、パドル、またはスプレー溶液の形態で用いることができる。感光性樹脂組成物層の非硬化部分を除去するために、例えば回転ブラシを用いるこすり落とし、および濡れたスポンジを用いるこすり落としなどの方法を組合わせることができる。通常、現像液の温度は好ましくはほぼ室温～40までである。

30

【0187】

現像時間は、感光性樹脂組成物の特定の種類、現像液のアルカリ度および温度、ならびに有機溶剤が添加される場合はその種類および濃度にしたがって変更し得る。通常、それは10秒～20分である。現像加工後に濯ぎ洗い工程を設けることも可能である。

【0188】

最終熱処理は、好ましくは、現像加工後に実施される。したがって、露光によって光重

40

50

合される層（以後、光硬化層という）を有する支持体を電気炉および乾燥機において加熱するか、または光硬化層に赤外線ランプを照射し、ホットプレートで加熱する。加熱温度および時間は、用いられる組成物および形成された層の厚さによる。一般に、好ましくは、約120～約250で、約5～約60分間、加熱される。

【0189】

本発明による組成物に含めることができる顔料は、着色カラーフィルターレジスト組成物を挙げられ、好ましくは加工顔料、例えば、アクリル樹脂、塩化ビニル・ビニルアセテートコポリマー、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から選択される少なくとも1つの樹脂中に顔料を細かく分散することによって調製された粉末またはペースト製品である。

10

【0190】

赤色顔料は、次のものを包含する。例えば、単独のアントラキノン型顔料、単独のジケトピロロピロール型顔料、これらの混合物、またはこれらのうちの少なくとも1つとジアゾ型黄色顔料またはイソインドリン型黄色顔料とからなる混合物、特に単独のC. I. Pigment Red 177、単独のC. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Red 177とC. I. Pigment Red 254との混合物、またはC. I. Pigment Red 177およびC. I. Pigment Red 254の少なくとも1つと、C. I. Pigment Yellow 83もしくはC. I. Pigment Yellow 139とからなる混合物である（「C. I.」とは、当業者には既知であり、そして一般に入手可能なカラーインデックスのことを言う）。

【0191】

20

顔料の他の適切な例は、C. I. Pigment Red 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. Pigment Yellow 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. Pigment Orange 43である。

【0192】

20

赤色用染料の例は、C. I. Solvent Red 25、27、30、35、49、83、89、100、122、138、149、150、160、179、218、230、C. I. Direct Red 20、37、39、44、およびC. I. Acid Red 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. Basic Red 12、13、C. I. Disperse Red 5、7、13、17、および58である。赤色染料は、黄色および/またはオレンジ色染料と組合わせて用いることができる。

【0193】

30

緑色顔料は、次のものを含む。例えば、単独のハロゲン化フタロシアニン型顔料、またはこれとジアゾ型黄色顔料、キノフタロン型黄色顔料、または金属錯体との混合物、特に、単独のC. I. Pigment Green 7、単独のC. I. Pigment Green 36、またはC. I. Pigment Green 7、C. I. Pigment Green 36、およびC. I. Pigment Yellow 83の少なくとも1つ、C. I. Pigment Yellow 138もしくはC. I. Pigment Yellow 150とからなる混合物である。他の適切な緑色顔料は、C. I. Pigment Green 15、25、および37である。適切な緑色染料の例は、C. I. Acid Green 3、9、16、C. I. Basic Green 1および4である。

40

【0194】

適切な青色顔料の例は、次のものである。すなわち、単独でまたはジオキサジン型バイオレット顔料と組合わせて用いられるフタロシアニン型顔料、例えば単独のC. I. Pigment Blue 15:6、C. I. Pigment Blue 15:6とC. I. Pigment Violet 23との組合せである。青色顔料の他の例は、C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、16、22、28、および60である。他の適切な顔料は、C. I. Pigment Violet 14、19、23、29、32、37、177、およびC. I. Orange 73である。適切な青色染料の例は、C. I. Solvent Blue 25、49、68、78、94、C. I. Direct Blue 25、86、90、108、C. I. Acid Blue 1、7、9、15、103、104、158、161、C. I. Basic Blue 1、3、9、25、およびC. I. Disperse Blue 198である。

【0195】

50

黒色マトリックス用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から選択された少なくとも1つを含む。しかしながら全体として黒色の外見を与える他の顔料の混合物も用いることができる。例えば、C. I. Pigment Black 1、7、および31もまた、単独でまたは組合せて用いることができる。

【0196】

カラーフィルター用に用いられる染料の他の例は、C. I. Solvent Yellow 2、5、14、15、16、19、21、33、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162、C. I. Disperse Yellow 3、4、7、31、54、61、201、C. I. Direct Yellow 1、11、12、28、C. I. Acid Yellow 1、3、11、17、23、38、40、42、76、98、C. I. Basic Yellow 1、C. I. Solvent Violet 13、33、45、46、C. I. Disperse Violet 22、24、26、28、C. I. Acid Violet 49、C. I. Basic Violet 2、7、10、C. I. Solvent Orange 1、2、5、6、37、45、62、99、C. I. Acid Orange 1、7、8、10、20、24、28、33、56、74、C. I. Direct Orange 1、C. I. Disperse Orange 5、C. I. Direct Brown 6、58、95、101、173、C. I. Acid Brown 14、C. I. Solvent Black 3、5、7、27、28、29、35、45、および46である。

【0197】

カラーフィルターのいくつかの特定の製造の場合、補色である黄色、マゼンタ、シアン、および場合により緑色が、赤、緑、および青の代わりに用いられる。この型のカラーフィルター用の黄色として、先に述べた黄色顔料および染料を使用することができる。マゼンタカラーに適した着色料の例は、C. I. Pigment Red 122、144、146、169、177、C. I. Pigment Violet 19および23である。シアンカラーの例は、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。

【0198】

どの色彩の場合も、3種以上の顔料の組合せもまた用いることができる。カラーフィルター用途に特に適しているのは、先に述べた顔料を樹脂中に細かく分散させることによって調製された粉末加工顔料である。

【0199】

総固形成分（様々な色彩の顔料および樹脂）中の顔料の濃度は、例えば、5～80重量%、特に20～45重量%の範囲内にある。

【0200】

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。特に好ましくは、100nm未満の平均顔料直径である。

【0201】

必要であれば、これらの顔料を、液体配合物中の顔料の分散安定性を改良するために、分散剤での顔料の予備処理によって感光性組成物中で安定させてもよい。

【0202】

好ましくは、本発明によるカラーフィルターレジスト組成物は、更に、成分（a）として、少なくとも1つの付加重合性モノマー化合物も含有する。

【0203】

エチレン性不飽和化合物（a）は、1個以上のオレフィン二重結合を含む。これらは、低（モノマー）または高（オリゴマー）分子量を有するものでもよい。二重結合を含有する化合物の例は、次のとおりである。すなわち、（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-ヘキシリル、シクロヘキシリル、2-エチルヘキシリル、イソボルニル、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、グリシジル、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、（

10

20

30

40

50

メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N - 置換(メタ) アクリルアミド、例えば 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) アクリロイルモルホリン、ビニルエステル、例えばビニルアセテート、ビニルエーテル、例えばイソブチルビニルエーテル、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。

【0204】

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、これらは、エチレン性不飽和カルボキシレートを含有する。 10

【0205】

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。

【0206】

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、および不飽和脂肪酸、例えばリノレン酸またはオレイン酸である。アクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0207】

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、好ましくは2 ~ 12個の炭素原子を有するアルキレンジオールである。例えば、エチレングリコール、1 , 2 - もしくは1 , 3 - プロパンジオール、1 , 2 - 、1 , 3 - 、もしくは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 ~ 1 , 500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 - 、もしくは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もしく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もしく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]フルオレンである。他の適切なポリオールは、ポリマー鎖または側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、これらの例は、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。適切な他のポリオールは、ヒドロキシル末端基を有するエステルおよびウレタンである。 30

【0208】

ポリオールは、1つの不飽和カルボン酸または様々な不飽和カルボン酸で部分的にまたは完全にエステル化されてもよく、部分エステルにおいて、遊離ヒドロキシル基は修飾されてもよく、例えば他のカルボン酸でエーテル化またはエステル化されてもよい。

【0209】

ポリオールをベースとするエステルの例は、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 50

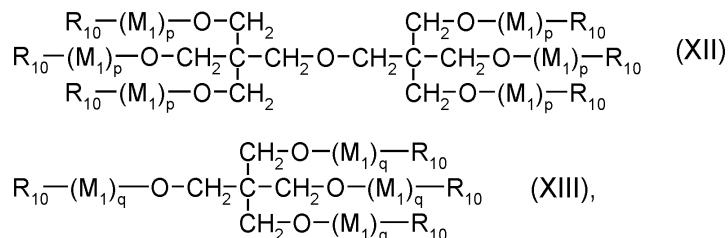
メチロールエタントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールモノオキサレート、ジペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリトールトリ(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ヘキサ(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、分子量200~1,500のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジイタコネート、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。
10

【0210】

他の例は、次の式(XII)および(XIII)に示されているペンタエリトリトールおよびジペンタエリトリトール誘導体である。

【0211】
30

【化46】

【0212】
40

式中、

M_1 は、- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ -または- $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ -であり、

R_{10} は、 $\text{COCH}=\text{CH}_2$ または $\text{COCH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、

p は0~6(p の合計:3~24)であり、 q は0~6(q の合計:2~16)である。

。

【0213】

ポリエボキシドの例は、上記ポリオールおよびエピクロロヒドリンをベースとするものである。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)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレ
50

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]プロパン、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-(2-グリシジルオキシエトキシ)フェニル]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]プロパン、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、ならびにフェノールおよびクレゾールノボラックのグリシジルエーテルである。

【0214】

10

ポリエポキシドをベースとする成分(a)の典型例は、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]フルオレン、およびノボラックをベースとするエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物である。

【0215】

上記ポリオールまたはポリエポキシドと、ヒドロキシ基を有する不飽和化合物、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコールとの反応から得られたポリエーテルも、成分(a)として用いることができる。

20

【0216】

同様に成分(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個、特に2~4個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。このようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、1,2-もしくは1,3-プロピレンジアミン、1,2-、1,3-、もしくは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、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジ(-アミノエトキシ)-もしくはジ(-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、好ましくは側鎖にさらなるアミノ基を有するポリマーおよびコポリマー、およびアミノ末端基を有するオリゴアミドである。こ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。

30

【0217】

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とから、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とから誘導された不飽和ウレタンである。

40

【0218】

他の例は、鎖中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、例えばマレイン酸とジオールまたはジアミンとからも誘導される。マレイン酸のいくつかは、他のジカルボン酸によって置き換えることもできる。これらのポリエステルおよびポリアミドはまた、ジカルボン酸とエチレン性不飽和ジオールまたはジアミンとから、特に比較的長い鎖、例えば6~20個の炭素原子を有するものから誘導されてもよい。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と、不飽和または飽和したジオールとからそれぞれ構成されたものである。

【0219】

50

側鎖にアクリレートまたはメタクリレートを有する他の適切なポリマーは、例えば、溶剤可溶性またはアルカリ可溶性ポリイミド前駆体であり、例えば、主鎖に結合しているかまたは分子中のエステル基に結合しているかのいずれかの光重合性側基を有するポリ(アミド酸エステル)化合物、すなわち欧州特許第624826号によるものである。このようなオリゴマーまたはポリマーは、非常に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、場合により、反応性希釈剤、例えば多官能性(メタ)アクリレートとともに配合することができる。

【0220】

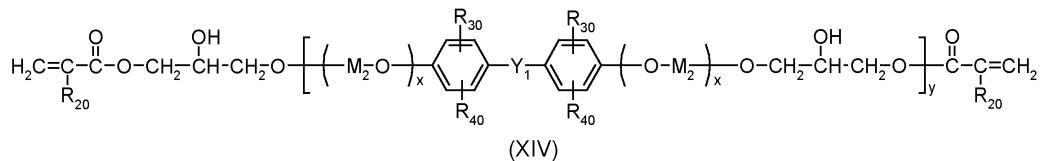
成分a)の他の例もまた、その分子構造中に少なくとも1個のカルボキシル官能基と少なくとも2個のエチレン性不飽和基とを有するポリマーまたはオリゴマーであり、例えば、フェノールまたはクレゾールノボラックエポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応生成物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応によって得られた樹脂、例えばEB96 96、UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025、Nippon Kayaku Co., LTDなどの市販品である。多塩基酸無水物の例は、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水ジグリコール酸、無水イミノジ酢酸、無水1,1-シクロペニタンジ酢酸、無水3,3-ジメチルグルタル酸、無水3-エチル-3-メチルグルタル酸、無水2-フェニルグルタル酸、無水ホモフタル酸、無水トリメリト酸、無水クロレンド酸、二無水ピロメリト酸、二無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、二無水ビフェニルテトラカルボン酸、および二無水ビフェニルエーテルテトラカルボン酸である。

【0221】

他の例は、式(XIV)の化合物と1種以上の上記多塩基酸無水物との重縮合反応および/または付加反応からの生成物である。

【0222】

【化47】



10

20

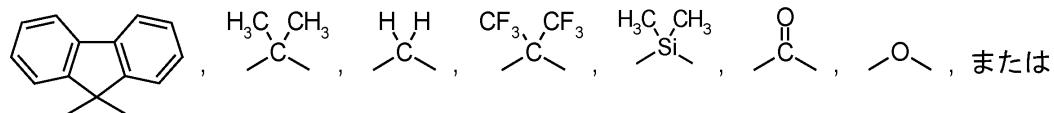
30

【0223】

式中、 Y_1 は、

【0224】

【化48】



40



【0225】

であり、

R_{20} は、水素またはメチルであり、

R_{30} および R_{40} は、互いに独立して、水素、メチル、 C_1 、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アルキレンであり、 x は0~50であり、 y は1~10である。

50

【0226】

好ましい光重合性組成物は、成分(a)として、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合と少なくとも1個のカルボン酸基とを有する化合物、特に、エポキシ基含有不飽和化合物をカルボン酸基含有ポリマーのカルボキシル基の一部に付加させることによって得られた反応生成物または下に示されている化合物と1種以上の多塩基酸無水物との反応生成物を包含する。他の好ましい成分(a)は式XIVの化合物を包含する。

【0227】

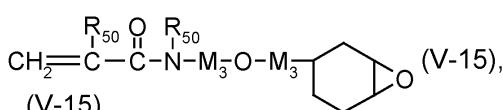
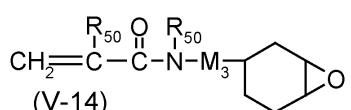
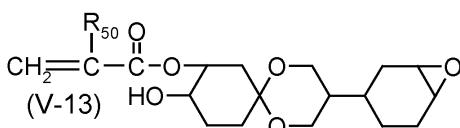
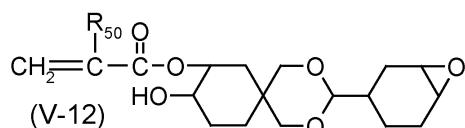
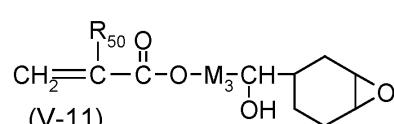
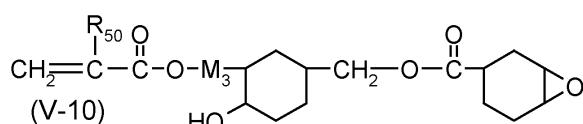
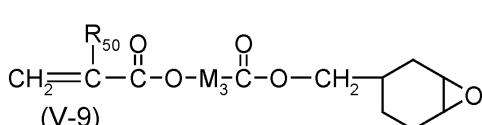
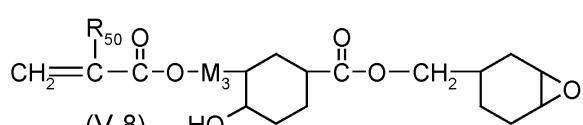
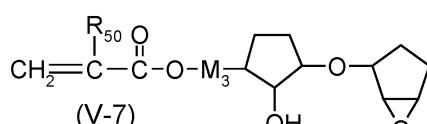
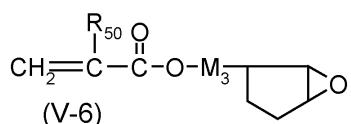
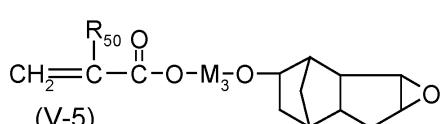
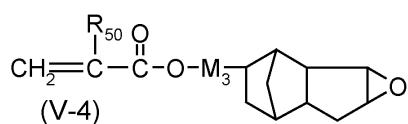
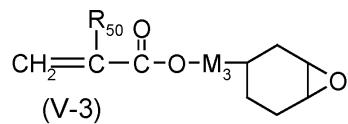
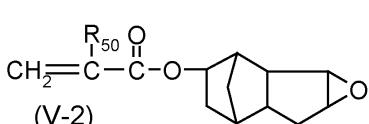
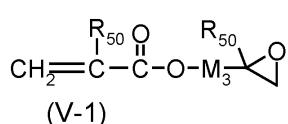
他の例は、エポキシ基含有不飽和化合物をカルボン酸基含有ポリマーのカルボキシル基の一部に付加させることによって得られた反応生成物である。カルボン酸含有ポリマーとして、不飽和カルボン酸化合物と1種以上の重合性化合物との反応の結果生じた上記バインダーポリマー、例えば(メタ)アクリル酸と、ベンジル(メタ)アクリレートと、スチレンと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのコポリマー、(メタ)アクリル酸と、スチレンと、 α -メチルスチレンとのコポリマー、(メタ)アクリル酸と、N-フェニルマレイミドと、スチレンと、ベンジル(メタ)アクリレートとのコポリマー、(メタ)アクリル酸とスチレンとのコポリマー、(メタ)アクリル酸とベンジル(メタ)アクリレートとのコポリマー、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートと、スチレンと、(メタ)アクリル酸とのコポリマーなどがある。

【0228】

エポキシ基を有する不飽和化合物の例は、式(V-1)~(V-15)において下に示されている。

【0229】

【化49】



10

20

30

40

50

【0230】

式中、 $R_{5,0}$ 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アルキレンである。

【0231】

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いが、その理由は、これらの化合物が、カルボキシ基含有樹脂との高い反応性を有し、したがって反応時間を短縮することができるからである。これらの化合物は更に、反応過程においてゲル化を引起こさず、反応を安定して実施することを可能にする。他方、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から有利であるが、その理由は、これらが低い分子量を有し、高いエステル化転換率を与えることができるからである。10

【0232】

上記化合物の具体例は、例えばスチレンと、 α -メチルスチレンと、アクリル酸とのコポリマーまたはメチルメタクリレートとアクリル酸とのコポリマーと、3,4-エポキシクロヘキシリルメチル(メタ)アクリレートとの反応生成物である。

【0233】

ヒドロキシ基を有する不飽和化合物、例えば 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)アクリレートは、上記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に対する反応体として用いることができる。20

【0234】

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と 1 個以上の他の重合性化合物とのコポリマーと、アルコール性ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート、例えば 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたはエポキシ基を有する(メタ)アクリレート、例えば式(V-1)~(V-15)において記載されている化合物との反応生成物である。

【0235】

アルコールヒドロキシ基を有するポリマー、例えば 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、ベンジルメタクリレートと、スチレンとのコポリマーと、(メタ)アクリル酸または塩化(メタ)アクリルとの反応生成物も、成分(a)として用いることができる。30

【0236】

他の例は、二塩基酸無水物と少なくとも 2 個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、多塩基酸無水物との更なる反応から得られる、末端不飽和基を有するポリエステルの反応生成物である。

【0237】

他の例は、エポキシ基含有(メタ)アクリル化合物をカルボン酸含有ポリマーのカルボキシリル基のすべてに先に記載したように付加させることによって得られた反応生成物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応によって得られる樹脂である。

【0238】

これらの光重合性化合物は、単独でまたはあらゆる所望の混合物として用いることができる。40

【0239】

カラーフィルターレジスト組成物において、光重合性組成物中に含有されているモノマーの全量は、この組成物の全固形含量、すなわち溶剤を含まないすべての成分の量を基準にして、好ましくは 5 ~ 80 重量%、特に 10 ~ 70 重量% である。

【0240】

アルカリ水溶液中に可溶であり水中に不溶である、カラーフィルターレジスト組成物に用いられるバインダーとして、例えば 1 個以上の酸基および 1 個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、またはこれらの 2 種類以上のコポリマー、および 1 種以上の重合性化合物(これは、この化合物と共に重合しうる 1 個以上の不飽和

結合を有し、また酸基を含有しない)のコポリマーを用いることができる。このような化合物は、1個以上の酸基および1個以上の重合性不飽和結合を分子中に有する低分子量化合物の1種類以上と、1種以上の重合性化合物(これは、この化合物と共に重合しうる1個以上の不飽和結合を有し、また酸基を含有しない)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ル基、-SO₂NH-基、および-CO-NH-CO-基である。これらのうち、-COOH基を有する高分子化合物が特に好ましい。

【0241】

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、少なくとも1種の不飽和有機酸化合物、例えばアクリル酸およびメタクリル酸などを含むアルカリ可溶性コポリマーを含む。ポリマーバインダー用のもう1個のコモノマーとして、アルカリ溶解性、接着硬性、耐薬品性などの特性を均衡させるために、不飽和有機酸エステル化合物、例えば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、スチレンなどを用いることが好ましい。有機ポリマーバインダーは、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーのどちらか、例えば米国特許第5,368,976号に記載されているものであることができる。

【0242】

1個以上の酸基および1個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、次の化合物が挙げられる。

【0243】

1個以上の-COOH基および1個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]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。

【0244】

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個以上の-SO₃H基および1個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。

【0245】

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個以上の-SO₂NHCO-基および1個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。

【0246】

1個以上のフェノール性ヒドロキシ基および1個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、次のものが挙げられる。すなわち、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

10

20

30

40

50

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) アクリレートである。

【0247】

1個以上の - SO₂NH - 基および1個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) によって表わされている化合物が挙げられる。

【0248】

【化50】

10



【0249】

式中、Y₁ および Y₂ は、各々、-COO-、-CONA₇-、または単結合を表わし；A₁ および A₄ は、各々、H または CH₃ を表わし；A₂ および A₅ は、各々、1 個の置換基を場合により有する C₁ ~ C₁₂ 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わすか、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 C₂ ~ C₁₂ 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わし；A₃ および A₆ は、各々、H を表わすか、1 個の置換基を場合により有する C₁ ~ C₁₂ アルキル、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表わし；A₇ は、H を表わすか、1 個の置換基を場合により有する C₁ ~ C₁₂ アルキル、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表わす。

20

【0250】

1 個以上の - CO - NH - CO - 基および1 個以上の重合性不飽和結合を有する重合性化合物として、マレイミドおよびN - アクリロイル - アクリルアミドが挙げられる。これらの重合性化合物は、重合によって主要鎖とともに1つの環が形成される、-CO - NH - CO - 基を含む高分子化合物になる。更には、各々 - 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も、同様に用いることができる。こ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、次のものが挙げられる。例えば、メタクリルアミド誘導体、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 - メタクリロイルアミノフタルイミド、なら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である。これらの重合性化合物は、重合して、側鎖に - CO - NH - CO - 基を有する化合物になる。

30

【0251】

1 個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、次のものが挙げられる。すなわち、次のものから選択される重合性不飽和結合を有する化合物：(メタ) アクリル酸のエステル、例えばメチル (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 - エチルヘキシリ (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、シクロヘキシリ (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

40

50

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、ジシクロペンタジエニル(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[5.2.1.0².⁶]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；ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、-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、ブロモスチレン、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-メチルインデン；ビニルまたはアリルエステル、例えばビニルアセテート、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、ビニルバレート、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ルカルボキシレート、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；ビニルまたはアリルエーテル、例えば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；アミド型不飽和化合物、例えば(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-ジシクロヘキシル(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(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-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシアクリルアミド；ポリオレフィン型化合物、例えばブタジエン、イソプレン、クロロブレンなど；(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

10

20

30

40

50

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；クロトネット、例えばブチルクロトネット、ヘキシルクロトネット、グリセリンモノクロトネット；ならびにイタコネット、例えばジメチルイタコネット、ジエチルイタコネット、ジブチルイタコネット；ならびにマレエートまたはフマレート、例えばジメチルマレエート、ジブチルフマレートである。

【0252】

コポリマーの好ましい例は、メチル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸とのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸とのコポリマー、メチル(メタ)アクリレートと、エチル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸とのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、スチレンとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのコポリマー、メチル(メタ)アクリレートと、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸と、スチレンとのコポリマー、メチル(メタ)アクリレートと、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートとのコポリマー、メチル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーとのコポリマー、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートと、スチレンと、(メタ)アクリル酸とのコポリマー、メチル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、ポリスチレンマクロモノマーとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、ポリスチレンマクロモノマーとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと、ポリスチレンマクロモノマーとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと、ポリスチレンマクロモノマーとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーとのコポリマー、メチル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーとのコポリマー、N-フェニルマレイミドと、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、スチレンとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、N-フェニルマレイミドと、モノ-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]スクシネートと、スチレンとのコポリマー、アリル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、N-フェニルマレイミドと、モノ-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]スクシネートと、スチレンとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、N-フェニルマレイミドと、グリセロールモノ(メタ)アクリレートと、スチレンとのコポリマー、ベンジル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、N-シクロヘキシルマレイミドと、スチレンとのコポリマーである。

【0253】

同様に、ヒドロキシスチレンホモポリマー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-c-o-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、およびハロゲン化フェノールノボラック樹脂も用いることができる。より具体的には、これには次のものが挙げられる。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、例えばコモノマーとしてスチレンを有する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、ならびに各々例えば特公昭59

- 4 4 6 1 5 号（本明細書において用いられている「特公昭」という用語は、審査された日本特許公報のことを言う）、特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号、特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号、および特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号、特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号、特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号、特開昭 6 0 - 1 5 9 7 4 3 号、特開昭 6 0 - 2 5 8 5 3 9 号、特開平 1 - 1 5 2 4 4 9 号、特開平 2 - 1 9 9 4 0 3 号、および特開平 2 - 1 9 9 4 0 4 号に記載されている、部分的にエステル化されたマレイン酸コポリマーであって、これらは、更に例えば米国特許第 5 , 6 5 0 , 2 6 3 号に開示されているアミンと反応させることができる。更には、側鎖上にカルボキシル基を有するセルロース誘導体も用いることができ、特に好ましくは、ベンジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸とのコポリマー、およびベンジル（メタ）アクリレートと、（メタ）アクリル酸と、例えば米国特許第 4 , 1 3 9 , 3 9 1 号、特公昭 5 9 - 4 4 6 1 5 号、特開昭 6 0 - 1 5 9 7 4 3 号、および特開昭 6 0 - 2 5 8 5 3 9 号に記載されている他のモノマーとのコポリマーである。
10

【 0 2 5 4 】

上記有機バインダーポリマーのうちカルボン酸基を有するものに関して、感光性、コーティングフィルム強度、耐コーティング溶剤性、耐薬品性、および基体への接着性を改良する目的で、カルボン酸基のいくつかまたはすべてを、グリシジル（メタ）アクリレートまたはエポキシ（メタ）アクリレートとを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できる。これらの例は、特公昭 5 0 - 3 4 4 3 号および特公昭 5 0 - 3 4 4 4 号、米国特許第 5 , 1 5 3 , 0 9 5 号、T. Kudo らによる J. Appl. Phys. Vol. 37(1998)、p. 3594-3603、米国特許第 5 , 6 7 7 , 3 8 5 号、ならびに米国特許第 5 , 6 5 0 , 2 3 3 号に開示されている。
20

【 0 2 5 5 】

このバインダーの重量平均分子量は、好ましくは、5 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 、例えば 3 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 、より好ましくは 5 , 0 0 0 ~ 4 0 0 , 0 0 0 である。
。

【 0 2 5 6 】

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用いられてもよい。感光性樹脂組成物中のバインダーの含量は、全固形物質を基準にして、好ましくは 1 0 ~ 9 5 重量%、より好ましくは 1 5 ~ 9 0 重量% である。

【 0 2 5 7 】

更には、カラーフィルターにおいて、各色の総固形成分は、イオン性不純物スカベンジャー、例えばエポキシ基を有する有機化合物を含有してもよい。総固形成分中のイオン性不純物スカベンジャーの濃度は、一般に、0 . 1 重量% ~ 1 0 重量% の範囲内にある。
30

【 0 2 5 8 】

カラーフィルターの例は、特に顔料とイオン性不純物スカベンジャーとの先に記載した組合わせに関して、欧州特許第 3 2 0 2 6 4 号に示されている。本発明による光開始剤、すなわち式 I、II、およびIIIの化合物は、欧州特許第 3 2 0 2 6 4 号に記載されているカラーフィルター配合物中におけるトリアジン開始剤化合物と置き換わりうることが理解される。

【 0 2 5 9 】

この発明による組成物はこれに加えて、例えば特開平 1 0 - 2 2 1 8 4 3 号に記載されているように、酸によって活性化された架橋剤、および熱的にまたは化学線によって酸を発生させ、そして架橋反応を活性化させる化合物を含んでいてもよい。
40

【 0 2 6 0 】

この発明による組成物はまた、顔料誘導体を含んでいてもよく、これは感光性パターンまたはコーティングを含有する顔料誘導体の熱処理の間に細かく分散された顔料に変換される。熱処理は、顔料誘導体含有光画像化性層の露光後または現像後に実施することができる。このような顔料誘導体は、例えば米国特許第 5 , 8 7 9 , 8 5 5 号に記載されている、化学、熱、光分解性、または放射線誘発方法を用いて、不溶性顔料に変換されうる可溶性顔料前駆体である。このような顔料誘導体の変換は、この組成物に化学線露光の時に
50

酸を発生する化合物を添加することによってまたは酸性化合物を添加することによって強化することができる。したがって、この発明による組成物中に顔料誘導体を含むカラーフィルターレジストもまた調製することができる。

【0261】

カラーフィルターレジストの例、このようなレジストの組成物、および加工条件は、T. Kudoら、Jpn. J. Appl. Phys. Vol.37(1998)3594; T. Kudoら、J. Photopolym. Sci. Technol. Vol.9(1996)109; K. Kobayashi、Solid State Technol. Nov. 1992, pS15-S18; 米国特許第5,368,976号; 米国特許第5,800,952号; 米国特許第5,882,843号; 米国特許第5,879,855号; 米国特許第5,866,298号; 米国特許第5,863,678号; 特開平06-230212号; 欧州特許第320264号; 特開平09-269410号; 特開平10-221843号; 特開平01-090516号; 特開平10-171119号; 米国特許第5,821,016号; 米国特許第5,847,015号; 米国特許第5,882,843号; 米国特許第5,719,008号; 欧州特許第881541号、または欧州特許第902327号によって示されている。

10

【0262】

本発明の光開始剤は、カラーフィルターレジスト、例えば上記に例として示されているものに用いることができるか、またはこのようなレジストにおける既知の光開始剤と部分的にもしくは全部替わりうる。本発明の新光開始剤の使用は、特定のバインダー樹脂、架橋剤、および上に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のではなく、染料または有色顔料もしくは顔料誘導体と組合させてあらゆるラジカル重合性成分とともに用いて感光性カラーフィルターインキ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は、当業者によって理解される。

20

【0263】

したがって本発明の対象はまた、赤、緑、および青(RGB)の色要素、ならびに場合により黒色マトリックス(これらはすべて、感光性樹脂および顔料を含む)を透明基体上に提供し、そして透明電極を基体の表面上かまたはカラーフィルター層の表面上のどちらかに提供することによって製造されるカラーフィルターでもあり、ここで、上記感光性樹脂は、多官能性アクリレートモノマー、有機ポリマーバインダー、および先に記載したような式I、II、またはIIIの光重合開始剤を含む。モノマーおよびバインダー成分ならびに適切な顔料は、先に記載したとおりである。カラーフィルターの製造において、透明電極層は、透明基体の表面上に適用されてもよく、または赤、緑、および青色の画素ならびに黒色マトリックスの表面上に備えられてもよい。透明基体は、例えば、ガラス基体(これはさらにその表面上に電極層を有しうる)である。カラーフィルターのコントラストを改良するために、異なる色彩のカラー区域間に黒色マトリックスを適用することが好ましい。

30

【0264】

感光性組成物を用いて黒色マトリックスを形成し、パターン的露光によって(すなわち適切なマスクを通す)黒色感光性組成物をフォトリソグラフィー的にパターン化して、透明基体上で赤、緑、および青色区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代替的に用いることも可能である。このような無機黒色マトリックスは、適切な画像化工程によって、例えばエッチレジストを用いるフォトリソグラフィーパターン化を利用して、エッチレジストによって保護されていない区域に無機層をエッティングし、次いで残留エッチレジストを除去することによって、透明基体上に、沈積された(すなわちスパッタリングされた)金属(すなわちクロム)フィルムから形成することができる。

40

【0265】

カラーフィルターの製造において、黒色マトリックスをどのようにしてなどの工程に加えることができるかについて、既知の異なる方法がある。これを、既に先に述べたように、赤、緑、および青(RGB)のカラーフィルターの形成前に透明基体上に直接適用す

50

ることもできるし、またはこれを、RGBカラーフィルターを基体上に形成した後に適用することもできる。

【0266】

液晶ディスプレー用カラーフィルターの多様な実施形態において、米国特許第5,626,796号によれば、黒色マトリックスはまた、RGBカラーフィルター要素を有する基体の反対側の基体上に適用されてもよくこれは液晶層によって前者から分離されている。

【0267】

RGBカラーフィルター要素および場合により黒色マトリックスを適用した後で、透明電極層を付着させる場合、保護層としての追加の保護膜フィルムを、例えば米国特許第5,650,263号に記載されているように、電極層の付着前にカラーフィルター層上に適用してもよい。

【0268】

カラーフィルターの保護膜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を用いる。本発明の感光性組成物はまた、このような保護膜層を形成するためにも用いることができるが、その理由は、この組成物の硬化フィルムが、平面度、硬度、耐薬品性および耐熱性、特に可視領域における透明度、基体への接着性、およびそこへの透明導電性フィルム、例えばITOフィルムの形成の適合性において優れているからである。保護層の生成において、これまで、保護層の不必要的部分、例えば基体を切断するためのスクライブライン上やソリッド画像センサーの接着パッド上の部分を、特開昭57-42009号、特開平1-130103号、および特開平1-134306号に記載されているように、基体から除去すべきであるという要求があった。この点に関して、上記熱硬化性樹脂を用いて良好な精度をもって保護層を選択的に形成することは困難である。しかしながら、この感光性組成物は、フォトリソグラフィーによって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。

【0269】

本発明の感光性組成物を、先に記載した加工の差異とは無関係に、適用され得る追加の層とは無関係に、またカラーフィルターの設計の差異とは無関係に、カラーフィルターの製造のために、赤、緑、および青色のピクセル、ならびに黒色マトリックスを発生させるために用いることができることは、当業者には明白である。着色要素を形成するための本発明による組成物の使用は、このようなカラーフィルターの様々な設計および製造方法によって制限されるとみなされるべきでない。

【0270】

本発明の感光性組成物は、カラーフィルターの形成のために適切に用いることができるが、この用途に制限されない。これは、記録材料、レジスト材料、保護層、誘電層用に、ディスプレー用途およびディスプレーエレメント、ペイント、および印刷用インキについても同様に有用である。

【0271】

本発明による感光性組成物はまた、液晶ディスプレー、より詳しくは、スイッチ素子装置として薄膜トランジスター(TFT)を有するアクティブラスマトリックス型ディスプレーおよびスイッチ素子をともなわないパッシブラスマトリックス型などの反射型液晶ディスプレーにおける、層間絶縁層または誘電層の製造にも適している。

【0272】

最近、液晶ディスプレーは、例えば、ポケット型TVセットに、またその厚みの小ささおよび軽量によって通信用の端末装置に広く用いられている。バックライトを用いる必要がない反射型液晶ディスプレーは、超薄型かつ軽量でありまた電力消費を有意に削減できることから、特に需要がある。しかしながら、たとえバックライトを現在入手可能な透過型カラー液晶ディスプレーから除去し、また光反射板をディスプレーの下方表面に加えたとしても、光の利用効率は低く、実用的な輝度を有することが不可能であるという点で問題を生じる。

10

20

30

40

50

【0273】

この問題への解決法として、光の利用効率を強化するために、様々な反射型液晶ディスプレーが提案されてきた。例えば、反射機能を有するピクセル電極を組み込めるように、ある反射型液晶ディスプレーが設計されている。反射型液晶ディスプレーは、絶縁基体およびその絶縁基体から間隔を空けた反対側の基体を含む。基体間の空間は液晶で満たされている。ゲート電極を絶縁性基体上に形成し、ゲート電極および絶縁性基体の両方をゲート絶縁性フィルムで覆う。次いで半導体層を、ゲート電極の上のゲート絶縁性フィルム上に形成させる。ソース電極およびドレーン電極も、半導体層と接触しているゲート絶縁性フィルム上に形成させる。ソース電極、ドレーン電極、半導体層、およびゲート電極は、互いに共同作用し、これによってスイッチ素子として底部ゲート型TFTを構成する。

10

【0274】

層間絶縁性フィルムは、ソース電極、ドレーン電極、半導体層、およびゲート絶縁性フィルムをそれで覆って形成させる。接触孔を、ドレーン電極上の層間絶縁性フィルムを通って形成させる。アルミニウム製のピクセル電極を層間絶縁性フィルムおよび接触孔の内側側壁の両方に形成させる。TFTのドレーン電極を最終的に層間絶縁性フィルムを通してピクセル電極に接触させる。層間絶縁性層は一般に粗面を有するように設計されており、それによりピクセル電極は光を拡散する反射板として作用して見るためのより広い角度（視角）を得る。

【0275】

反射型液晶ディスプレーは、ピクセル電極が光反射板として作用するので、光の使用効率を顕著に高める。先に述べた反射型液晶ディスプレーにおいて、層間絶縁性フィルムは、フォトリソグラフィーによって突出部および後退部を有するように設計されている。表面粗さについてマイクロメートル程度の突出部および後退部の細かい形状を形成しました制御するため、そして接触孔を形成するため、ポジおよびネガ型フォトレジストを用いたフォトリソグラフィー方法が用いられる。これらのレジストには、本発明による組成物が特に適している。

20

【0276】

本発明による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ギャップを制御するスペーサーの製造にも用いることができる。液晶ディスプレーにおいて液晶層を通して透過または反射される光の特性がセルギャップに依存するので、ピクセルアレー全体の厚さ精度および均一性は液晶ディスプレー装置の性能にとって決定的なパラメーターである。液晶セルにおいて、セルにおける基体間の間隔あけは、直径約数マイクロメートルのガラスまたはポリマー球を、基体間にスペーサーとしてわずかに分散させることによって一定に維持されている。このようにして、基体間の距離を一定の値に維持するために、スペーサーが基体間に保持される。距離はスペーサーの直径によって決定される。スペーサーは、基体間に最小の間隔を確保する。すなわち、これは基体間の距離の減少を防ぐ。しかしながら、これは基体が互いから離れて分離されること、すなわち基体間の距離の増加を防ぐことはできない。これに加えて、スペーサービーズのこの使用方法は、スペーサービーズの直径の均一性およびパネル上のスペーサービーズの均一な分散の困難性ならびに不均一な配向および輝度の減少、および／またはピクセルアレー領域上のスペーサーの位置に依存する光学開口部の問題を有する。広い画像ディスプレー面積を有する液晶ディスプレーは、最近、大きい関心を呼んでいる。しかしながら、液晶セルの面積の増加は、一般に、セルを構成する基体のひずみを生じる。液晶の層構造は、基体の変形によって破壊される傾向がある。したがって、基体間の間隔を一定に維持するためにスペーサーが用いられる時でさえ、広い画像ディスプレー面積を有する液晶ディスプレーは、このディスプレーが障害を受けるので実現できない。上記スペーサー球分散方法の代わりに、スペーサーとしてセルギャップ中に柱（columns）を形成する方法が提案されている。この方法において、ピクセルアレー領域とカウンター電極との間の領域に、スペーサーとして樹脂の柱が形成されて、所定のセルギャップが形成される。フォトリソグラフィーでの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通常用

30

40

50

いられている。この方法は、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で、スペーサービーズを用いる従来の方法と比較して有利である。カラー液晶ディスプレーパネルにおいて、このようなスペーサーを、カラーフィルターメメントの黒色マトリックスの下部の非画像化性区域に形成する。したがって、感光性組成物を用いて形成されたスペーサーは、輝度および光学開口部を減少させない。

【0277】

カラーフィルター用のスペーサーを有する保護層を生産するための感光性組成物は、特開2000-81701号に開示されており、またスペーサー材料用のドライフィルム型フォトトレジストもまた特開平11-174459号および特開平11-174464号に開示されている。これらの文献に記載されているように、感光性組成物、液体およびドライフィルムフォトトレジストは、少なくとも1種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む。いくつかの場合、熱架橋性成分、例えばエポキシドおよびカルボン酸をさらに含んでいてもよい。

【0278】

感光性組成物を用いてスペーサーを形成するための工程は、次のとおりである。

感光性組成物を、基体、例えばカラーフィルターパネルに塗布し、基体をプレベーキングした後、それをマスクを通して光に露光させる。次いで、基体を現像剤で現像しパターン化して所望のスペーサーを形成させる。組成物がいくつかの熱硬化性成分を含有する場合、通常、ポストベーキングを実施してこの組成物を熱硬化させる。

【0279】

本発明による光硬化性組成物は、その高い感受性のために、液晶ディスプレー（先に記載したようなもの）用のスペーサーの生成に適している。

【0280】

本発明による感光性組成物は、また、液晶ディスプレーパネル、画像センサーなどに用いられるマイクロレンズアレーの製造にも適している。マイクロレンズは、光入力または出力品質を改良するために、能動光電子デバイス、例えば、検出器、ディスプレー、および発光デバイス（発光ダイオード、横断および垂直キャビティレーザー）に取付けられるミクロ受動光学素子である。使用分野は広く、例えば遠距離通信、情報技術、視聴覚事業、太陽電池、検出器、固体光源、および光接続などの分野にわたる。現在の光学系では、マイクロレンズとミクロ光学デバイスとの間の効率的な組合せを得るために、多様な技術を用いる。

【0281】

マイクロレンズアレーは、非発光性ディスプレー装置、例えば液晶ディスプレー装置の画素領域上で照明光を集光してディスプレーの輝度を増すため；入射光線を集光するため；または例えばファクシミリなどにおいてこれらの装置の感度を改良するために用いられる線画像センサーの光電子転換領域上に画像を形成するための手段として；および液晶プリンタまたは発光ダイオード（LED）プリンタに用いられる感光性手段上にプリントされることになる画像を形成するために、使用される。

【0282】

最も普通の用途は、固体撮像素子、例えば電荷結合素子（CCD）の光検出器アレーの効率を改良するためのこれらの使用である。検出器アレーにおいて、各検出器エレメントまたはピクセル中にできるだけ多く集光することが望まれる。マイクロレンズを各ピクセルの上に載せたならば、レンズは入ってくる光を集め、これを、レンズのサイズよりも小さい能動領域上に集中させる。

【0283】

先行技術によれば、マイクロレンズアレーは多様な方法で生産することができる。

（1）凸レンズを得る方法であって、平面構成にあるレンズの1つのパターンを従来のフォトリソグラフィー技術などによって熱可塑性樹脂上に描き、次いで熱可塑性樹脂をこの樹脂の軟化点以上の温度に加熱して流動性を有するようにし、これによってパターンエッジに垂れ（sag）を引起す方法（いわゆる「リフロー」）（例えば特開昭60-3

10

20

30

40

50

8989号、特開昭60-165623号、特開昭61-67003号、および特開2000-39503号参照）。この方法では、用いられる熱可塑性樹脂が感光性である場合、レンズのあるパターンをこの樹脂を光に露光することによって得ることができる。

【0284】

(2) 金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の形成方法。レンズ材料として、光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂を、この方法において用いることができる（例えば国際公開公報第99/38035号参照）。

【0285】

(3) 感光性樹脂をアライナの使用によって所望のパターンにおいて光に露光した時、未反応モノマーが非露光領域から露光領域へ移動し、その結果として露光領域の膨張が生じるという現象をベースとする凸レンズの形成方法（例えばJournal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, Vol.5, No.2, pp.118-123(1987)およびVol.6, No.2, pp.87-92(1988)参照）。

10

【0286】

支持基体の上部表面上に、感光性樹脂層を形成させる。その後、別個のシェーディングマスクの使用によって、感光性樹脂層の上部表面に水銀ランプなどからの光を照明し、それで感光性樹脂層を光に露光させる。その結果、感光性樹脂層の露光部分は、凸レンズの形状に膨張し、複数のマイクロレンズを有する集光層が形成される。

【0287】

(4) 凸レンズを得る方法であって、感光性樹脂を、フォトマスクをその樹脂と接触させない近接露光技術によって、光に露光して、パターンエッジのところにじみを引起こし、それで光化学反応生成物の量をパターンエッジのところにじみの程度に応じて分配する方法（例えば特開昭61-153602号参照）。

20

【0288】

(5) レンズ効果の発生方法であって、感光性樹脂を、特定の強度分布で光に露光して、光強度に応じて屈折率の分散パターンを形成する方法（例えば特開昭60-72927号および特開昭60-166946号参照）。

【0289】

本発明による感光性組成物は、光硬化性樹脂組成物を用いてマイクロレンズアレーを形成するために、上記方法のいずれか1つにおいて用いることができる。

30

【0290】

特定の種類の技術は、フォトレジストのような熱可塑性樹脂中のマイクロレンズの形成に集中している。一例は、参考文献SPIE898、pp.23-25(1988)においてPopovicらによって発刊されている。リフロー技術と名付けられたこの技術は、熱可塑性樹脂中に、例えばフォトリソグラフィーによって、感光性樹脂例えばフォトレジスト中に、レンズのフトプリントを画定する工程、その後この材料をそのリフロー温度以上に加熱する工程を含む。表面張力により、フォトレジストの島状構造(island)は、リフロー前のものとの島状構造に等しい体積を有する球形キャップ中に引き込まれる。このキャップは平凸マイクロレンズである。この技術の長所は、なかでも特に、簡便性、再現性、および発光または光検出光電子デバイスの上部に直接集積することができる。

40

【0291】

いくつかの場合、リフロー工程において球形キャップ中へのリフローをともなわずに、中央の樹脂の島状構造の垂れを避けるために、リフロー前に長方形形状を有するパターン化されたレンズユニット上に、保護膜層を形成させる。保護膜は常設の保護層として作用する。この膜層もまた感光性組成物からできている。

【0292】

マイクロレンズアレーはまた、例えば欧州特許第0932256A2号に開示されているように、金型またはスタンパーの使用によって製造することもできる。平面マイクロレンズアレーの製造方法は次のとおりである。凸部分が濃密に配列しているスタンパーの造形表面上に剥離剤をコーティングし、高い屈性率を有する光硬化性合成樹脂材料を、その

50

スタンパーの造形表面上に置く。次に、ベースガラスプレートを合成樹脂材料上に押しつけ、これによってその合成樹脂材料を広げ、その合成樹脂材料を紫外線による照射によってまたは加熱によって硬化させ、そして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ぎ取る。次いで低い屈折率を有する光硬化性合成樹脂材料を更に接着層としてその凸マイクロレンズ上にコーティングし、カバーガラスプレートにされるガラス基体をその合成樹脂材料上に押しつけ、これによって合成樹脂材料を広げる。次いで合成樹脂材料を硬化させ、最後に平面マイクロレンズアレーを形成する。

【0293】

米国特許第5,969,867号に開示されているように、金型を用いた同様な方法を、プリズムシートの生産に適用する。これは、輝度を高めるために、カラー液晶ディスプレーパネル用のバックライトユニットの一部として用いられる。片側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表面に取り付ける。プリズムシートの製造のために、活性エネルギー線硬化性組成物を、金属、ガラス、または樹脂からできているレンズ金型に流し込んで広げ、プリズム列のレンズ形状などに形成する。この後、透明な基体シートをその上に載せ、活性エネルギー線発生源からの活性エネルギー線を、硬化用シートを通して照射する。次いで、この調製されたレンズシートをレンズ金型から剥離してレンズシートを得る。

【0294】

レンズ部分を形成するために用いられる活性エネルギー線硬化性組成物は、透明基体への接着性などの多様な特性および適切な光学特徴を有していかなければならない。

【0295】

先行技術における少なくともいくつかのフォトレジストを有するレンズは、いくつかの用途には望ましくないが、その理由は、光学スペクトルの青端における光透過率が低いからである。

【0296】

本発明による光硬化性組成物は、熱的にも光化学的にもどちらでも、低い黄変特性を有するので、これらは先に記載したようなマイクロレンズアレーの生産に適している。

【0297】

新規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)の生産方法において用いられるフォトリソグラフィー工程、特にバリヤーリブ、蛍光層、および電極の画像化形成工程にも適している。

【0298】

PDPは、ガス放電による発光によって、画像および情報を表示するための平面ディスプレーである。パネルの構成および操作方法によって、これは2つの型、すなわちDC(直流)型およびAC(交流)型が既知である。

【0299】

例として、DC型カラーPDPの原理を簡単に説明する。DC型カラーPDPにおいて、2つの透明基体(一般にガラスプレート)間に介在する空間は、透明基体間に挿入された格子バリヤーリブによって多数の微小セルに分割されている。個々のセルにおいて、放電ガス、例えばHeまたはXeが密封されている。各セルの後部壁に蛍光層があり、これは、放電ガスの放電によって発生した紫外線によって励起された時、三原色の可視光を発する。これら2つの基体の内側面に、電極を、関連セルを横断して互いに向かい合って配置する。一般にカソードは、透明導電性材料、例えばNEESAガラスのフィルムから形成されている。高電圧が、前壁および後壁に形成されたこれらの電極間に加えられた時、これらのセル中に密封されている放電ガスは、プラズマ放電を誘発し、その結果、放射された紫外線によって赤、青、および緑色の蛍光エレメントが刺激されて発光し、画像の表示を行なう。フルカラーディスプレー系において、先に述べた赤、青、および緑色の三原色の別々の3つの蛍光エレメントが、一緒になって1個の画素を形成する。

【0300】

DC型PDPにおけるセルは、格子の成分バリヤーリブによって分割され、一方、AC

10

20

30

40

50

型 P D P におけるセルは、基体の表面上に互いに対し平行に配列されたバリヤーリブによって分割されている。いずれの場合も、これらのセルはバリヤーリブによって分割されている。これらのバリヤーリブは、発光放電を固定区域内に限定して隣接放電セル間の誤った放電またはクロストークを防ぎ、理想的なディスプレーを確保するためのものである。

【 0 3 0 1 】

本発明による組成物はまた、単色または多色であってもよい画像記録または画像再生（コピー、電子複写）のための一層または多層材料の生産のための用途もある。更にはこれらの材料は色校正系にも適している。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行なうことができる。このような系および技術およびこれらの用途は、例えば米国特許第 5 , 376 , 459 号に開示されている。10

【 0 3 0 2 】

光硬化は、印刷物のために非常に重要であるが、その理由は、インキの乾燥時間がグラフィック製品の生成速度にとって決定的な要因であり、数秒分の 1 度であるべきであるからである。UV 硬化性インキは、スクリーン印刷およびオフセットインキに特に重要である。

【 0 3 0 3 】

既に先に述べたように、新規混合物は印刷版の生産にも非常に適している。この用途では、例えば、可溶性線状ポリアミドまたはスチレン / ブタジエンおよび / またはスチレン / イソプレンゴム、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、光重合性モノマー、例えばアクリルアミドおよび / またはメタクリルアミド、またはアクリレートおよび / またはメタクリレート、および光開始剤との混合物を用いる。これらの系のフィルムおよびプレート（ウェットまたはドライ）を、印刷された原本のネガ（またはポジ）の上全体に露光させ、その後、適切な溶剤または水溶液を用いて非硬化部分を洗い流す。20

【 0 3 0 4 】

光硬化が使用されるもう 1 つの分野は、例えば、金属プレートおよび管、缶またはボトルの蓋のコーティングの場合の金属のコーティングであり、またポリマーコーティング、例えば、PVC をベースとする床または壁のカバーリングの光硬化である。紙コーティングの光硬化の例は、ラベル、レコードのジャケット、およびブックカバーの無色光沢である。30

【 0 3 0 5 】

同様に、複合組成物からできている造形製品を硬化するための新規光開始剤の使用も有利である。この複合化合物は、自立型マトリックス材料、例えばガラス纖維織物、あるいは、例えば植物纖維からなり [K. -P. Mieck, T. Reussman の *Kunststoffe* 85(1995)、366 -370 参照] 、これを光硬化性配合物で含浸させる。複合化合物を含む造形部品は、これらの新規化合物を用いて生産された時、高いレベルの機械的安定性および抵抗性を達成する。これらの新規化合物はまた、例えば欧州特許第 7086 号に記載されているような成形、含浸、およびコーティング組成物において光硬化剤として用いることもできる。このような組成物の例は、硬化活性および耐黄変性に関して過酷な必要条件に制約されるゲルコート樹脂、および纖維強化された成形品、例えば、平面であるか、または縦方向もしくは横方向にしわを有する光拡散パネルである。このような成形品の生産技術、例えばハンドレイアップ、スプレーレイアップ、遠心注型、またはフィラメント巻取りは、例えば P. H . Selden によって “Glasfaserverstärkte Kunststoffe” 、p.610、Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967 に記載されている。これらの技術によって生産することができる物品の例は、ボート、ガラス纖維強化プラスチックの両面コーティングを有するファイバーボードもしくはボール紙パネル、パイプ、コンテナなどである。成形、含浸、およびコーティング組成物の他の例は、ガラス纖維含有成形品（GRP）、例えば波形シートおよびラミネート紙用の UP 樹脂ゲルコートである。ラミネート紙は、ウレア樹脂また40

はメラミン樹脂をベースとしていてもよい。ラミネートの生産に先立ち、ゲルコートを支持体（例えばフィルム）上に生成させる。これらの新規光硬化性組成物はまた、注型用樹脂または埋め込み物品、例えば電子部品などにも用いることができる。

【0306】

本発明による組成物および化合物は、照射区域と非照射区域との間の屈折率の差の発生を利用するホログラフィー、導波路、光スイッチの生産に用いることができる。

【0307】

画像化技術用の、また情報担体の光学的生産用の光硬化性組成物の使用もまた、重要である。このような用途において、既に先に記載したように、支持体に適用された層（ウエットまたはドライ）に、例えばフォトマスクを通して、UVまたは可視光を画像的に照射し、またこの層の非露光区域を現像剤での処理によって除去する。金属への光硬化性層の適用はまた、電着によっても実施することができる。露光区域は、架橋を通じて重合しており、したがって不溶であり支持体上に留まる。適切な彩色が可視画像を生成する。支持体が金属化層である場合、この金属は、露光および現像後に、非露光区域のところでエッチングによって取り去られるかまたは電気メッキによって強化されうる。このようにして、電子回路およびフォトレジストを生成することが可能である。画像形成材料に用いられる時、その新規光開始剤はいわゆるプリントアウト画像の発生において優れた性能を与える、これによって色彩変化が照射によって誘発される。このようなプリントアウト画像を形成するために、様々な染料および/またはこれらのロイコ形態が用いられ、このようなプリントアウト画像系の例は、例えば国際公開公報第96/41240号、欧州特許第706091号、欧州特許第511403号、米国特許第3,579,339号、および米国特許第4,622,286号に見られる。

10

20

30

【0308】

この新規光開始剤はまた、一連のビルトアップ工程によって生産された多層回路基板の誘電層の形成用の光パターン化可能な組成物にも適している。

【0309】

本発明は、先に記載したように、着色および非着色ペイントおよびワニス、パウダーコーティング、印刷インキ、印刷版、接着剤、歯科用組成物、パテ材料、ゲルコート、電子工学用フォトレジスト、例えば電気メッキレジスト、エッチレジスト、液体およびドライフィルムの両方、ソルダーレジストの生産のための；多様なディスプレー用途のためのカラーフィルターの製造のためまたはプラズマディスプレーパネル（例えばバリヤーリップ、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（例えば層間絶縁層、スペーサー、マイクレンズアレー）の製造工程において構造を発生させるためのレジストとして；電気および電子部品の封入のための組成物として；磁気記録材料、マイクロ機械部品、導波管、光スイッチ、メッキ用マスク、エッチングマスク、色校正系、ガラス繊維ケーブルのコーティング、スクリーン印刷用ステンシルの生産のための；ステレオリソグラフィーによる三次元物体の生産のための；ならびに画像記録材料、特にホログラフィー的記録用の画像記録材料として；マイクロ電子回路、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用いる画像記録材料のための組成物を提供する。

40

【0310】

写真情報記録のために用いられる基体には、例えば、ポリエステル、セルロースアセテート、またはポリマーコーティング紙のフィルムが挙げられる。オフセット印刷形態用の基体は特別に処理されたアルミニウムであり、プリント回路の生産のための基体は銅張り積層板であり、集積回路の生産のための基体は例えばシリコンウエハーである。写真材料およびオフセット印刷形態のための感光層の層厚さは、一般に、約0.5 μm～10 μmであり、一方、プリント回路の場合、これは0.1 μm～約100 μmである。基体のコーティング後、溶剤を一般に乾燥によって除去し、基体上にフォトレジストの被覆を残す。

【0311】

基体のコーティングは、基体に液体組成物、溶液、または懸濁液を塗布することによって実施することができる。溶剤および濃度の選択は、主として組成物の型およびコーティ

50

ング技術による。溶剤は不活性である方がよい。すなわちこれは、これらの成分との化学反応を受けるべきでなく、コーティング後、乾燥の間に再び除去されうるべきである。適切な溶剤の例は、ケトン、エーテル、およびエステル、例えばメチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、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、エチルアセテート、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-メトキシプロピルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、2-ペントノン、およびエチルラクテートである。

【0312】

10

溶液は、既知のコーティング技術によって、例えばスピンコーティング、ディップコーティング、ナイフコーティング、カーテンコーティング、ブラッシング、スプレーによって、特に静電スプレーによって、およびリバースロールコーティングによって、さらには電気泳動付着によっても、基質に均一に塗布される。同様に、一時的に柔軟性のある支持体に感光性層を加え、次いで最終基体、例えば銅張り回路基板をコーティングするか、または積層を介して層を移動させることによってガラス基体をコーティングすることもできる。

【0313】

塗布された量（被膜厚さ）および基体（層支持体）の性質は、所望の使用分野による。被膜厚さの範囲は、一般に、約 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 超、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ cm}$ 、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 1,000\text{ }\mu\text{m}$ の値を含む。

20

【0314】

基体のコーティング後、溶剤を一般に乾燥によって除去すると、基体上にフォトレジストの本質的にドライのレジストフィルムが残る。

【0315】

新規組成物の感光性は、一般に、約 $150\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ 、例えば $190 \sim 600\text{ nm}$ （UV-可視領域）に広がりうる。適切な放射線は、例えば日光の中かまたは人工光源からの光の中に存在する。したがって、多数のまったく非常に異なる型の光源が使用される。点光源およびアレー（「ランプカーペット」）のどちらも適切である。これらの例は、カーボンアーカランプ、キセノンアーカランプ、低-、中-、高-、および超高圧-水銀ランプ〔場合により金属ハロゲン化物ドープを有する（金属-ハロゲンランプ）〕、マイクロ波刺激された金属蒸気ランプ、エキシマーランプ、スーパーアクチニック蛍光管、蛍光ランプ、アルゴン白熱ランプ、電子フラッシュライト、写真フラッドランプ、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、本発明にしたがって露光されることになる基体との間の距離は、意図された用途、ランプの型および出力に応じて様々に変更してもよく、例えば $2\text{ cm} \sim 150\text{ cm}$ であってもよい。レーザー光源、例えばエキシマーレーザー、例えば 157 nm 露光におけるF₂エキシマーレーザー、 248 nm における露光用のKrFエキシマーレーザー、および 193 nm における露光用のArFエキシマーレーザーも適切である。可視領域中のレーザーも使用することができる。

30

【0316】

40

「画像的（imagewise）」露光という用語は、予め決定されたパターン、例えばスライド、クロムマスク、ステンシルマスク、またはレチクルを含む光マスクを通した露光、ならびにレーザーまたは光ビームによる露光の両方を包含する。これを、例えば、コーティングされた基体の表面全体にコンピュータ制御下に動かし、このようにして画像をつくりだす。この目的に適したUVレーザー露光系は、例えば、EtecおよびOrbotec（DP-100（商標）DIRECT IMAGING SYSTEM）、ならびにPENTAXからのDI-FPD、DI-2080によって供給されている。そしてこのコンピュータ制御された照射はまた、電子ビームによっても達成することができる。同様に、例えばA. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andreによって、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p.275-281において、およびK. -P. Nico

50

layによってOffset Printing 1997, 6, p.34-37に記載されているように、ピクセル毎に対応しうる液晶からできているマスクを用いて、デジタル画像をつくりだすことができる。

【0317】

材料の画像的露光の後であって、現像の前に、短時間、熱処理を実施することは有利である。現像後、熱的ポストベークを実施して組成物を硬化させ、溶剤のあらゆる痕跡を除去することができる。用いられる温度は、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分である。

【0318】

光硬化性組成物は更に、例えばドイツ特許第4013358号に記載されているように、印刷板またはフォトレジストの生産方法に用いられてもよい。このような方法において、この組成物は、少なくとも400nmの波長の可視光に、マスクを用いず、画像的照射の前、同時、または後に、短時間露光される。

【0319】

露光および実行されるとするならば熱処理後、感光性コーティングの非露光区域を、それ自体既知である方法で現像剤を用いて除去する。

【0320】

先に記載したように、これらの新規組成物は、水性アルカリまたは有機溶剤によって現像することができる。特に適切な水性・アルカリ性現像液は、テトラアルキルアノニウム水酸化物の水溶液、またはアルカリ金属のシリケート、ホスフェート、ヒドロキシド、およびカーボネートの水溶液である。少量の湿潤剤および/または有機溶剤を、所望であれば、これらの溶液に添加してもよい。現像液体に少量添加してもよい典型的な有機溶剤の例は、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、およびこれらの溶剤の混合物である。基体に応じて、溶剤、例えば有機溶剤もまた、現像剤としてまたは先に述べたようにこのような溶剤と水性アルカリとの混合物として用いることができる。溶剤現像に特に有用な溶剤には、次のものが挙げられる。すなわち、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、ブ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ット、メチル-3-メトキシプロピオネット、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、シクロペンタノン、シクロヘキサン、2-ヘプタン、2-ペンタノン、イブシロン-カプロラクトン、ガンマ-ブチロラクトン、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、イブシロン-カプロラクタム、およびN-メチル-ピロリジノンである。場合により、透明な溶液がなお得られまた感光性組成物の非露光区域の十分な溶解性が維持されるレベルまで、これらの溶剤に更に水を添加してもよい。

【0321】

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個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方法であって、これらの化合物に、先に記載したような式I、II、III、またはIVの少なくとも1種の光開始剤を添加する工程と、その結果生じた組成物に電磁放射線、特に波長150～600nm、特に190～600nmの光線を、電子ビームを、またはX線を照射する工程とを含む方法も提供する。

【0322】

本発明は更に、先に記載したような組成物で少なくとも1つの表面上をコーティングされた被覆基体も提供し、またレリーフ画像の写真生成方法であって、被覆基体を画像的露光に付し、次いで非露光部分を現像剤で除去する方法について記載する。画像的露光は、マスクを通して照射するかまたは既に先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されてもよい。この状況において特に有利であるのは、既に先に述べたよう

10

20

30

40

50

レーザービーム露光である。

【0323】

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、さらには空気(酸素)の存在下の光重合にも適している。更にこれらは、光重合後、これらの組成物において低い黄変しか引起こさない。

【0324】

次の実施例は、本発明を更に詳細に例証する。部およびパーセンテージは、本明細書の残りの部分および特許請求の範囲においてのと同様に、他の記載がなければ重量である。4個以上の炭素原子を有するアルキル基が、特定の異性体について記載せずに言及されている場合、各々の場合、n-異性体を意味する。

10

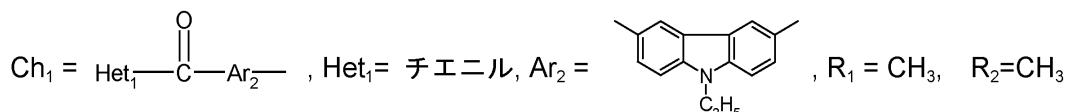
【0325】

実施例1

1-[9-エチル-6-(チオフェン-2-カルボニル)-9. H.-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

【0326】

【化51】



20

【0327】

1.a 1-[9-エチル-6-(チオフェン-2-カルボニル)-9. H.-カルバゾール-3-イル]-エタノン

CH_2Cl_2 (40ml) 中の N-エチルカルバゾール (5.0g; 25.6ミリモル) に、2-チエノイルクロライド(チオフェン-2-カルボニルクロライド) (3.75g; 25.6ミリモル) および AlCl_3 (3.40g; 25.6ミリモル) を添加した。室温で4時間攪拌後、塩化アセチル (2.0g; 25.6ミリモル) および AlCl_3 (3.4g; 25.6ミリモル) を添加した。この反応混合物を、室温で一晩攪拌した。次いで反応混合物を、氷水中に注ぎ入れた。これらの生成物を、 CH_2Cl_2 で抽出した。 CH_2Cl_2 層を、 H_2O 、飽和 NaHCO_3 水溶液、およびブラインで洗浄し、次いで無水 MgSO_4 で乾燥した。減圧下の濃縮によって灰色の固体が得られた (9.26g、粗生成物)。この構造を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3) によって確認した。

30

【0328】

【表1】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3). δ [ppm]: 1.50 (t, 3H), 2.73 (s, 3H), 4.45 (q, 2H), 7.22 (td, 1H), 7.50 (dd, 2H), 7.75 (m, 2H), 8.15 (dd, 2H), 8.80 (dd, 2H).

【0329】

この固体を、それ以上の精製を行なわずに次の反応に用いた。

40

【0330】

1.b. 1-[9-エチル-6-(チオフェン-2-カルボニル)-9. H.-カルバゾール-3-イル]-エタノンオキシム

H_2O (7.5ml) 中に溶解されたヒドロキサンモニウムクロライド (0.72g; 10.4ミリモル) およびナトリウムアセテート (0.85g; 10.4ミリモル) に、N,N-ジメチルアセトアミド (DMA) (15ml) 中の 1-[9-エチル-6-(チオフェン-2-カルボニル)-9. H.-カルバゾール-3-イル]-エタノン (3.0g; 8.6ミリモル) を添加した。4時間の加熱後、 H_2O を反応混合物に添加し、その結果生じた黄色の固体を濾去し、 H_2O で洗浄し、 CH_2Cl_2 中に溶解した。この CH_2Cl_2 溶液を無水 MgSO_4 で乾燥した後、減圧下の濃縮によって、褐色がかった黄色い

50

固体 3 . 0 2 g が得られた。次いで再沈殿およびカラムクロマトグラフィーによって、黄色い固体が得られた (1 . 5 g ; 4 8 %)。この構造を、¹H - N M R スペクトル (C D C l ₃) によって確認した。

【 0 3 3 1 】

【 表 2 】

¹H-NMR スペクトル (C D C l ₃), δ [ppm]: 1.49 (t, 3H), 2.41 (s, 3H), 4.43 (q, 2H), 7.21 (td, 1H), 7.48 (q, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.87 (dd, 2H), 8.13 (dd, 1H), 8.39 (d, 1H), 8.71 (d, 1H).

【 0 3 3 2 】

この固体を、それ以上の精製を行なわずに次の反応に用いた。

10

【 0 3 3 3 】

1 . c . 1 - [9 - エチル - 6 - (チオフェン - 2 - カルボニル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - エタノンオキシム O - アセテート
 1 - [9 - エチル - 6 - (チオフェン - 2 - カルボニル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - エタノンオキシム (1 . 5 g ; 4 . 1 4 ミリモル) を、テトラヒドロフラン (T H F) 2 5 m l 中に溶解した。この溶液に、トリエチルアミン (0 . 5 g, 5 . 0 ミリモル) を添加し、アセチルクロライド (0 . 4 g, 5 . 0 ミリモル) を、1 0 で一滴ずつ添加した。室温で 3 時間攪拌した後、反応混合物を H ₂ O 中に注ぎ入れ、これらの生成物を、エチルアセテートで抽出した。有機相を、飽和 N a H C O ₃ 水溶液で、次いでブラインで洗浄し、次いで無水 M g S O ₄ で乾燥した。濃縮後、溶離液としての C H ₂ C l ₂ - t - ブチルメチルエーテル (T B M E) (1 : 5 0) での再結晶化による精製によって、薄いオレンジ色の固体 (1 . 2 8 g ; 7 6 . 6 %) が得られた。

20

【 0 3 3 4 】

【 表 3 】

¹H-NMR (C D C l ₃). δ [ppm]: 1.44 (t, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 4.39 (q, 2H), 7.18 (td, 1H), 7.44 (q, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.95 (dd, 1H), 8.08 (dd, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.68 (d, 1H).

【 0 3 3 5 】

実施例 2 ~ 2 9

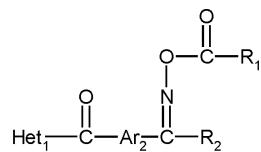
実施例 2 ~ 2 9 の化合物を、対応するアルデヒドまたはケトンから、実施例 1 に記載された方法にしたがって調製した。これらの化合物および¹H - N M R データを、表 1 ~ 1 1 に示した。

30

【 0 3 3 6 】

【表4】

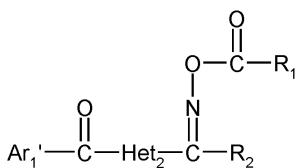
表1

[式I, $\text{Ch}_1 = \text{Het}_1-(\text{CO})-\text{Ar}_2-$]

実施例	Het ₁	Ar ₂	R ₁	R ₂	状態／融点 [°C] ¹ H-NMR δ [ppm]
2			CH ₃	CH ₃	-
3			フェニル	n-C ₇ H ₁₅	-
4			OCH ₃		-
5			CH ₃	H	-
6			CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	液体 0.87 (t,3H) 1.23-1.60 (m,10H) 2.27 (s,3H) 2.84 (t,2H) 7.10-7.84 (m,10H)
7			CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	62-65 0.80-0.89 (m,6H) 1.23-1.60 (m,8H) 2.26 (s,3H) 2.82 (t,2H) 4.43 (q,2H) 7.21-8.88 (m,9H)
8			CH ₃	CH ₃	-
9			CH ₃	CH ₃	-
10			CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	液体 0.80 (t,3H) 1.23- 1.60 (m,8H) 2.26 (s,3H) 2.79 (t,2H) 7.17 (td,1H) 7.39 (dd,2H) 7.53 (dd,2H) 7.66 (dt,1H) 7.75 (dt,1H) 7.86 (dd,2H) 7.20 (dd,2H)

【表 5】

表 2

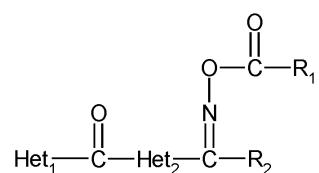
[式 I, $\text{Ch}_1 = \text{Ar}_1'-(\text{CO})-\text{Het}_2-$]

実施例	Ar_1'	Het_2	R_1	R_2	状態／融点 [°C] $^1\text{H-NMR } \delta [\text{ppm}]$
11			CH ₃	CH ₃	141-143 0.88 (t,3H) 2.27 (s,3H) 2.83 (t,2H) 7.34 (d,2H) 7.48 (m,4H) 7.59 (m,1H) 7.72 (m,4H) 7.78 (dd,2H)
12			CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	-
13			CH ₃	CH ₃	液体 1.43 (t,3H) 2.27-2.40 (m,9H) 4.48 (q,2H) 6.72- 7.63 (m,6H)
14			CH ₃	CH ₃	-
15			CH ₃	フェニル	-
16			フェニル	CH ₃	-

【0338】

【表6】

表3

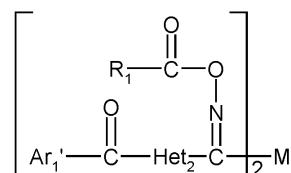
[式I, $\text{Ch}_1 = \text{Het}_1\text{-}(\text{CO})\text{-}\text{Het}_2\text{-}$]

実施例	Het ₁	Het ₂	R ₁	R ₂	状態／融点 [°C] ¹ H-NMR δ [ppm]
17			CH ₃	CH ₃	139-140 0.94 (t,3H) 1.34 (dt,2H) 1.83 (tt,2H) 2.23 (s,3H) 2.38 (s,3H) 4.15 (t,2H) 7.18 (d,1H) 7.42 (d,1H) 7.48 (s,1H) 7.67 (d,1H) 7.82 (d,1H) 7.90 (d,1H) 9.00 (d,1H)
18			CH ₃	CH ₃	-

【0339】

【表7】

表4

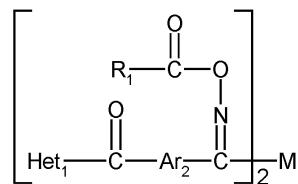
[式II, $\text{Ch}_1 = \text{Ar}_1\text{'-}(\text{CO})\text{-}\text{Het}_2\text{-}$]

実施例	Ar ₁	Het ₂	R ₁	M
19			CH ₃	n-C ₃ H ₆

【0340】

【表 8】

表 5

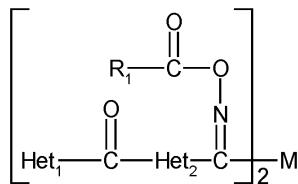
[式 II, $\text{Ch}_1 = \text{Het}_1-(\text{CO})-\text{Ar}_2-$]

実施例	Het ₁	Ar ₂	R ₁	M
20			CH ₃	n-C ₇ H ₁₄
21			CH ₃	n-C ₃ H ₆

【0 3 4 1】

【表 9】

表 6

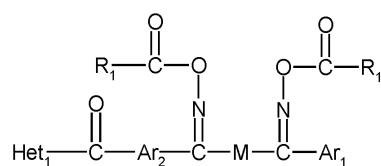
[式 II, $\text{Ch}_1 = \text{Het}_1-(\text{CO})-\text{Het}_2-$]

実施例	Het ₁	Het ₂	R ₁	M
22			フェニル	n-C ₃ H ₆

【0 3 4 2】

【表 10】

表 7

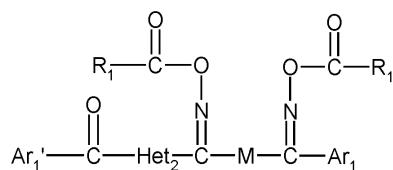
[式 III, $\text{CH}_1 = \text{Het}_1-(\text{CO})-\text{Ar}_2-$]

実施例	Het ₁	Ar ₂	Ar ₁	R ₁	M
23				CH ₃	n-C ₃ H ₆

【0 3 4 3】

【表 1 1】

表 8

[式 III, $\text{CH}_1 = \text{Ar}_1'-(\text{CO})-\text{Het}_2^-$]

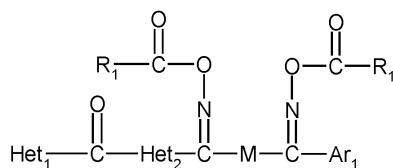
実施例	Ar_1'	Het_2	Ar_1	R_1	M
24				CH ₃	n-C ₃ H ₆

10

【0 3 4 4】

【表 1 2】

表 9

[式 III, $\text{CH}_1 = \text{Het}_1-(\text{CO})-\text{Het}_2^-$]

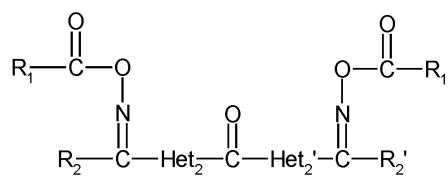
実施例	Het_1	Het_2	Ar_1	R_1	M
25				CH ₃	n-C ₃ H ₆

20

【0 3 4 5】

【表 1 3】

表 10

[式 IV, $\text{CH}_2 = -\text{Het}_2-(\text{CO})-\text{Het}_2'$]

実施例	Het_2	Het_2'	R_1	R_2	R_2'
26			CH ₃	CH ₃	CH ₃
27			CH ₃	CH ₃	CH ₃

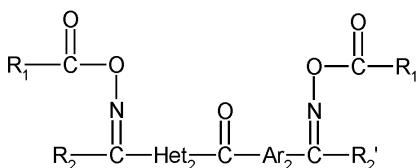
30

【0 3 4 6】

40

【表14】

表11

[式IV, $\text{CH}_2 = -\text{Het}_2-(\text{CO})-\text{Ar}_2-$]

実施例	Het ₂	Ar ₂	R ₁	R ₂	R' ₂
28			CH ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
29			CH ₃	CH ₃	CH ₃

【0347】

実施例30

30.1 : ポリ(ベンジルメタクリレート-co-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 glycole 1-モノメチルエーテル2-アセテート(PGMEA)90ml中に溶解した。その結果生じた反応混合物を、80の予熱油浴中に入れた。窒素下80で5時間攪拌した後、結果として生じた粘性溶液を室温に冷却し、それ以上の精製を行なわずに用いた。固体含量は約25%であった。

【0348】

30.2 感受性テスト

感受性テスト用の光硬化性組成物を、次の成分を混合して調製した：

先に記載したように調製された

ベンジルメタクリレートとメタクリル酸とのコポリマー(ベンジルメタクリレート：メタクリル酸=80:20重量)

25%プロピレン glycole 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(UCB Chemicalsによって供給されている(DPHA))50.0重量部

光開始剤2.0重量部、および

PGMEA 150.0重量部

【0349】

すべての操作は、黄色灯下で実施した。これらの組成物を、巻線棒を備えた電気アプリケーターを用いてアルミニウム板に塗布した。溶剤を対流式オーブンで2分間100で加熱して除去した。ドライフィルムの厚さは約2μmであった。異なる光学密度の21ステップを有する標準化されたテストネガフィルム(Stoufferステップウエッジ)を、フィルムとレジストとの間の約100μmのエアギャップとともに配置した。露光は、15cmの距離において、250W超高圧水銀ランプ(USHIO、USH-250BY)を用いて実施した。テストネガフィルムに対して光出力計(UV-35検出器を有するORC UV Light Measure Model UV-M02)によって測定された総露光線量は、1,000mJ/cm²であった。露光後、露光されたフィルムを、スプレー型現像機(Walter Lemmen、モデルT21)を用いて、30で100秒間、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。用いられた

10

20

30

40

50

開始剤系の感受性は、現像後に残留した（すなわち重合された）最高ステップ数を示すことで特徴付けられる。ステップ数が高くなればなるほど、テストされた系はそれだけ一層感受性が高くなる。これらの結果を、表12に記載した。

【0350】

【表15】

表12

実施例の 化合物	1000 mJ/cm ² の露光後に 再生されたステップ数
1	20
6	15
7	16
10	17
11	16
17	18

10

【0351】

実施例31

20

感受性テストのための光硬化性配合物を、次の成分を混合して調製した：

アクリル化アクリルコポリマー (Daicel Industries, Ltd. によって供給されている A C A 2 0 0 M、固体含量は 50 重量%である) 2 0 0 . 0 重量部

ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート (UCB Chemicalsによって供給されている (D P H A)) 1 5 . 0 重量部

アセトン 1 0 0 . 0 重量部

【0352】

この混合物に、イソプロピルチオキサントン (International Biosyntheticsによって供給されている Q U A N T A C U R E I T X (登録商標)) 0 . 5 % (固体含量を基準にして)、およびテストされることになる開始剤 2 % (固体含量を基準にして)を添加し攪拌した。すべての操作は黄色灯下で実施した。これらの配合物をアルミニウム板に塗布した。溶剤を対流式オーブンで 15 分間 80°で加熱して除去した。ドライフィルムの厚さは 25 μm であった。このコーティングにアセテートフィルムを適用した。その上全体に、異なる光学密度の 21 ステップを有する標準化テストネガ (Stouffer ステップウェッジ) を載せた。このサンプルを、第二の UV 透明フィルムで覆い、真空を用いて金属プレート上に押し付けた。露光は、60 cm の距離のところで金属ハロゲン化物ランプ (O R C、モデル S M X 3 0 0 0) を用いて、第一テストシリーズでは 40 秒間、第二シリーズでは 80 秒間、第三シリーズでは 160 秒間実施した。露光後、カバーフィルムおよびマスクを除去し、露光フィルムを、スプレー型現像機 (Walter Lemmen、モデル T 2 1) を用いて、30°で 180 秒間、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。用いられた開始剤系の感受性は、現像後に残留した（すなわち重合された）最高ステップ数を示すことで特徴付けられる。ステップ数が高くなればなるほど、テストされた系はそれだけ一層感受性が高い。これらの結果を、表13に記載した。

30

【0353】

40

【表 16】

表 13

実施例の光開始剤	増感剤	露光時間後に再生された ステップ数		
		40 秒	80 秒	160 秒
1	-	16	17	18
1	QUANTACURE ITX	16	17	18
7	-	12	14	16
7	QUANTACURE ITX	12	14	15
10	-	13	16	17
10	QUANTACURE ITX	13	15	16
17	-	12	15	16
17	QUANTACURE ITX	13	15	16

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 7 D 401/06 (2006.01)	C 0 7 D 401/06
C 0 7 D 333/76 (2006.01)	C 0 7 D 333/76
C 0 7 D 209/14 (2006.01)	C 0 7 D 209/14
C 0 7 D 207/335 (2006.01)	C 0 7 D 207/335
C 0 7 D 333/58 (2006.01)	C 0 7 D 333/58
C 0 7 D 403/06 (2006.01)	C 0 7 D 403/06
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D 11/00
C 0 9 D 4/00 (2006.01)	C 0 9 D 4/00
C 0 9 D 133/10 (2006.01)	C 0 9 D 133/10
C 0 9 D 4/06 (2006.01)	C 0 9 D 4/06
C 0 9 J 4/00 (2006.01)	C 0 9 J 4/00
C 0 9 J 4/06 (2006.01)	C 0 9 J 4/06
C 0 9 J 133/10 (2006.01)	C 0 9 J 133/10
C 0 8 F 2/48 (2006.01)	C 0 8 F 2/48
G 0 3 F 7/031 (2006.01)	G 0 3 F 7/031
H 0 1 L 21/027 (2006.01)	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 岡 英隆

兵庫県宝塚市宝松苑 2 4 - 1 2

(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 富永 保

(56)参考文献 特開2001-233842(JP,A)

特表2002-519732(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

CA/REGISTRY(STN)