



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528694 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 07

(21) 申请号 200780040393. 7

(22) 申请日 2007. 12. 21

(30) 优先权数据

351996/2006 2006. 12. 27 JP

221710/2007 2007. 08. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/074646 2007. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/078678 JA 2008. 07. 03

(73) 专利权人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

(72) 发明人 泽本大介 君岛孝一 村田圣

小崎靖典 大石武雄

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51) Int. Cl.

C07D 209/88 (2006. 01)

C08F 2/50 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/031 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 02100903 A1, 2002. 12. 19, 说明书全文.

WO 2006018973 A1, 2006. 02. 23, 说明书全

文.

WO 2007062963 A1, 2007. 06. 07, 说明书全

文.

WO 2008078686 A1, 2008. 07. 03, 说明书全

文.

审查员 胡振

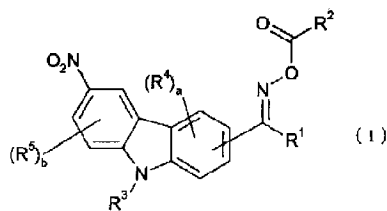
权利要求书 2 页 说明书 27 页

(54) 发明名称

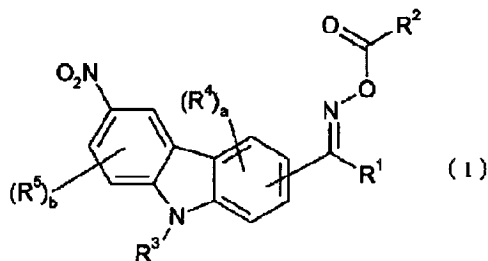
脲酯化合物和含有该化合物的光聚合引发剂

(57) 摘要

一种由下述通式 (I) 表示的脲酯化合物。式中, R¹、R²和 R³分别独立地表示 R¹¹、OR¹¹、COR¹¹、SR¹¹、CONR¹²R¹³或 CN, R¹¹、R¹²和 R¹³分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 6~30 的芳基、碳原子数为 7~30 的芳烷基或碳原子数为 2~20 的杂环基, R⁴和 R⁵分别独立地表示 R¹¹、OR¹¹、SR¹¹、COR¹¹、CONR¹²R¹³、NR¹²COR¹¹、OCOR¹¹、COOR¹¹、SCOR¹¹、OCSR¹¹、COSR¹¹、CSOR¹¹、CN、卤原子或羟基, a 和 b 分别独立地为 0~3。



1. 一种由下述通式 (I) 表示的脲酯化合物,



式中, R^1 表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基或 CN, 烷基、芳基和芳烷基的氢原子进而还可以被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、CN、卤原子、 $-CR^{21} = CR^{22}R^{23}$ 或 $-CO-CR^{21} = CR^{22}R^{23}$ 取代, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, R^2 表示 R^{11} 或 OR^{11} , R^{11} 表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基或碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基, 烷基、芳基和芳烷基的氢原子可以进一步被卤原子取代, R^3 表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基或碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基, 所述 R^1 、 R^3 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的取代基的亚烷基部分的亚甲基也可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断 1 ~ 5 次, 所述取代基的烷基部分可以具有分支侧链, 也可以是环状烷基, 所述取代基的烷基末端也可以是不饱和键, 而且, R^3 也可以和邻接的苯环一起形成环, R^4 表示氢原子, R^5 表示氢原子、甲基或甲氧基, a 和 b 分别独立地为 0 ~ 3。

2. 根据权利要求 1 所述的脲酯化合物, 其中, 所述通式 (I) 中的 R^1 是碳原子数为 11 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基或 CN, 或者 R^3 是被醚键或酯键中断了 1 ~ 5 次且碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 13 ~ 20 的烷基, R^1 和 R^3 的烷基、芳基和芳烷基的氢原子进而还可以被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、CN、卤原子、 $-CR^{21} = CR^{22}R^{23}$ 或 $-CO-CR^{21} = CR^{22}R^{23}$ 取代, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, 所述 R^1 、 R^3 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的取代基的亚烷基部分的亚甲基也可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断 1 ~ 5 次, 所述取代基的烷基部分可以具有分支侧链, 也可以是环状烷基, 所述取代基的烷基末端也可以是不饱和键, R^3 是也可以和邻接的苯环一起形成环的取代基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的脲酯化合物, 其中, 所述通式 (I) 中的 R^1 是碳原子数为 11 ~ 20 的烷基或碳原子数为 6 ~ 30 的芳基, 烷基和芳基的氢原子进而还可以被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、CN、卤原子、 $-CR^{21} = CR^{22}R^{23}$ 或 $-CO-CR^{21} = CR^{22}R^{23}$ 取代, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基, R^1 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的取代基的亚烷基部分的亚甲基也可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断 1 ~ 5 次, 所述取代基的烷基部分可以具有分支侧链, 也可以是环状烷基, 所述取代基的烷基末端可以具有不饱和键。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的脲酯化合物, 其中, 所述通式 (I) 中的 R^3 是烷基的亚烷基部分的亚甲基也可以被醚键或酯键中断 1 ~ 5 次且碳原子数为 8 以上的分支烷基。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的脲酯化合物,其中,所述通式 (I) 中的 R^3 是烷基的亚烷基部分的亚甲基也可以被醚键或酯键中断 1 ~ 5 次且碳原子数为 13 以上的烷基。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的脲酯化合物,其中,所述通式 (I) 中的 R^3 是被醚键中断了 1 ~ 5 次的烷基。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的脲酯化合物,其中,所述通式 (I) 中的 R^3 是被酯键中断了 1 ~ 5 次的烷基。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的脲酯化合物,其在丙二醇 -1- 单甲醚 -2- 乙酸酯或环己酮中溶解 1 质量%以上。
9. 一种光聚合引发剂,其以权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的脲酯化合物作为有效成分。
10. 一种感光性组合物,其含有权利要求 9 所述的光聚合引发剂和具有烯键式不饱和键的聚合性化合物。
11. 根据权利要求 10 所述的感光性组合物,其进一步含无机化合物。
12. 一种碱显影性感光性树脂组合物,其含有权利要求 9 所述的光聚合引发剂和具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物。
13. 一种着色碱显影性感光性树脂组合物,其是在权利要求 12 所述的碱显影性感光性树脂组合物中进一步含有色料而形成的。

脲酯化合物和含有该化合物的光聚合引发剂

技术领域

[0001] 本发明涉及作为感光性组合物中使用的光聚合引发剂而有用的新型脲酯化合物、以该化合物作为有效成分的光聚合引发剂、以及在具有烯键式不饱和键的聚合性化合物中含有该光聚合引发剂而形成的感光性组合物。

背景技术

[0002] 感光性组合物是在具有烯键式不饱和键的聚合性化合物中加入光聚合引发剂而得到的,通过对该感光性组合物照射 405nm 或 365nm 的光,可以使其聚合固化,因而可用于光固化性油墨、感光性印刷版、各种光致抗蚀剂等。

[0003] 作为用于上述感光性组合物光聚合引发剂,在下述专利文献 1~8 中提出了使用具有咪唑基结构的 O-酰基脲化合物的技术。但是这些公知的 O-酰基脲化合物在特别是灵敏度方面还不能充分满足。

[0004] 专利文献 1:日本特开 2001-302871 号说明书

[0005] 专利文献 2:日本特表 2004-534797 号说明书

[0006] 专利文献 3:日本特开 2005-25169 号说明书

[0007] 专利文献 4:日本特开 2005-128483 号说明书

[0008] 专利文献 5:日本特开 2005-242279 号说明书

[0009] 专利文献 6:日本特开 2005-242280 号说明书

[0010] 专利文献 7:日本特开 2006-16545 号说明书

[0011] 专利文献 8:日本特许 3754065 号说明书

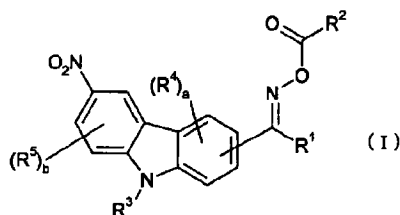
发明内容

[0012] 本发明要解决的问题是到目前为止还没有具有能够满足的灵敏度的光聚合引发剂。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种能高效地吸收 405nm 或 365nm 等长波长的光而活化的高灵敏度的光聚合引发剂。

[0014] 本发明通过提供下述通式 (I) 表示的脲酯化合物和以该化合物作为有效成分的光聚合引发剂,实现了上述目的。

[0015]



[0016] (式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或 CN, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 6~30 的芳基、碳原子数为 7~30 的芳烷基或碳原子数为 2~20 的杂环基, 烷基、芳基、芳烷基和杂环基的

氢原子进而还可以被 OR^{21} 、 COR^{21} 、 SR^{21} 、 $NR^{22}R^{23}$ 、 $CONR^{22}R^{23}$ 、 $-NR^{22}-OR^{23}$ 、 $-NCOR^{22}-OCOR^{23}$ 、 $-C(=N-OR^{21})-R^{22}$ 、 $-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$ 、 CN 、卤原子、 $-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-CO-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、羧基、环氧基取代， R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基，上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的取代基的亚烷基部分的亚甲基也可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫酸酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断 1 ~ 5 次，上述取代基的烷基部分可以具有分支侧链，也可以是环状烷基，上述取代基的烷基末端也可以是不饱和键，另外， R^{12} 和 R^{13} 、以及 R^{22} 和 R^{23} 也可以分别一起形成环， R^3 也可以和邻接的苯环一起形成环。 R^4 和 R^5 分别独立地表示 R^{11} 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、 COR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 、 $NR^{12}COR^{11}$ 、 $OCOR^{11}$ 、 $COOR^{11}$ 、 $SCOR^{11}$ 、 $OCSR^{11}$ 、 $COSR^{11}$ 、 $CSOR^{11}$ 、 CN 、卤原子或羟基， a 和 b 分别独立地为 0 ~ 3。)

[0017] 另外，本发明提供一种感光性组合物，其含有上述光聚合引发剂和具有烯键式不饱和键的聚合性化合物。

[0018] 另外，本发明提供一种碱显影性感光性树脂组合物，其含有上述光聚合引发剂和具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物。

[0019] 另外，本发明提供一种着色碱显影性感光性树脂组合物，其是在上述碱显影性感光性树脂组合物中进一步含有色料而形成的。

具体实施方式

[0020] 下面，对本发明的脲酯化合物和以该化合物作为有效成分的光聚合引发剂进行详细说明。

[0021] 本发明的脲酯化合物因脲的双键而存在几何异构体，但并不将它们加以区别，上述通式 (I) 以及后述的例示化合物表示两者的混合物或任意一方，并不限于表示异构体的结构。

[0022] 上述通式 (I) 中，作为 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的烷基，可以列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、环戊基、环己基、环己基甲基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、乙炔基、丙炔基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、丙氧基乙基、戊氧基乙基、辛氧基乙基、甲氧基乙氧基乙基、乙氧基乙氧基乙基、丙氧基乙氧基乙基、甲氧基丙基、2-甲氧基-1-甲基乙基等。作为 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的芳基，可以列举出例如苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、氯苯基、萘基、蒽基、菲基、被 1 个以上的上述烷基取代的苯基、联苯基、萘基、蒽基等。作为 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的芳烷基，可以列举出例如苄基、氯苄基、 α -甲基苄基、 α ， α -二甲基苄基、苯基乙基、苯基乙烯基等。作为 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 表示的杂环基，可以优选列举出例如吡啶基、嘧啶基、咪唑基、噁唑基、四氢咪唑基、二氧杂环戊基、苯并噁唑-2-基、四氢吡喃基、吡咯烷基、咪唑烷基、吡唑烷基、噻唑烷基、异噻唑烷基、噁唑烷基、异噁唑烷基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基等 5 ~ 7 元杂环。此外，作为 R^{12} 和 R^{13} 可以一起形成的环、 R^{22} 和 R^{23} 可以一起形成的环以及 R^3 可以与邻接的苯环一起形成的环，可以列举出例如环戊烷环、环己烷环、环戊烯环、苯环、哌啶环、吗啉环、内酯环、内酰胺环等 5 ~ 7 元杂环。另外，作为可以取代 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 的卤原子和 R^4 、 R^5 表示的卤原子，可以列举出

氟、氯、溴、碘。

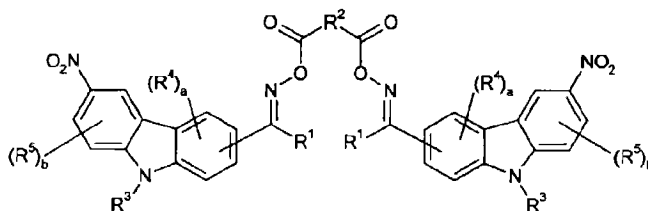
[0023] 上述取代基的亚烷基部分的亚甲基也可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断 1 ~ 5 次, 此时中断的连结基团 (linking group) 也可以是 1 种或 2 种以上的基团, 在为能够连续中断的基团的情况下, 也可以 2 个以上的连结基团连续地中断。另外, 上述取代基的烷基部分可以是分支侧链, 也可以是环状烷基, 上述取代基的烷基末端也可以具有不饱和键。

[0024] 本发明的胍酯化合物中, 上述通式 (I) 中, R^1 是碳原子数为 11 ~ 20 的烷基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基、碳原子数为 2 ~ 20 的杂环基、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或 CN 的胍酯化合物, 或者 R^3 是被醚键或酯键中断了 1 ~ 5 次且碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 13 ~ 20 的烷基、 OR^{11} 、 COR^{11} 、 SR^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ 或 CN 的胍酯化合物, 特别是 R^1 是碳原子数为 11 ~ 20 的烷基或碳原子数为 6 ~ 30 的芳基的胍酯化合物, 或者 R^3 是烷基的亚烷基部分的亚甲基也可以被醚键或酯键中断 1 ~ 5 次且碳原子数为 8 以上的分支烷基的胍酯化合物; R^3 是烷基的亚烷基部分的亚甲基也可以被醚键或酯键中断 1 ~ 5 次且碳原子数为 13 以上的烷基的胍酯化合物; R^3 是被醚键中断了 1 ~ 5 次的烷基的胍酯化合物; R^3 是被酯键中断了 1 ~ 5 次的烷基的胍酯化合物, 由于这些胍酯化合物容易合成且灵敏度也高, 而且作为光聚合引发剂使用时, 在溶剂即丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯或环己酮中溶解 1 质量% 以上, 可以满足作为光聚合引发剂的要求, 所以是优选的。该溶解度的测定优选在 20 ~ 30°C 下进行。

[0025] 本发明的胍酯化合物还可以如下述 [化学式 2] 和 [化学式 3] 所示那样, 通过 R^1 或 R^2 而二聚化。

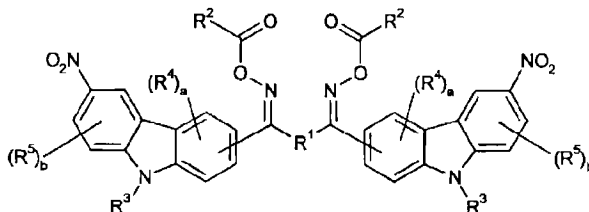
[0026] [化学式 2]

[0027]



[0028] [化学式 3]

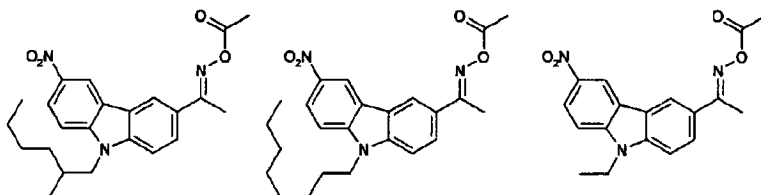
[0029]



[0030] 因此, 作为上述通式 (I) 表示的本发明的胍酯化合物的优选的具体例子, 可以列举出以下的化合物 No. 1 ~ No. 71 的化合物。但是, 本发明不受以下化合物的任何限制。

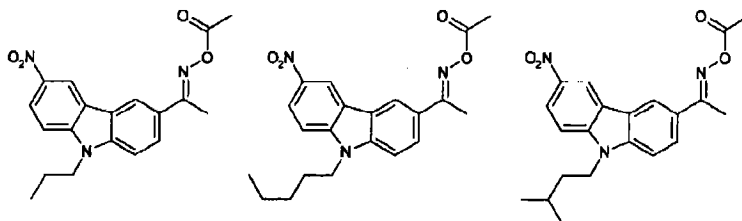
[0031] 化合物 No. 1 化合物 No. 2 化合物 No. 3

[0032]



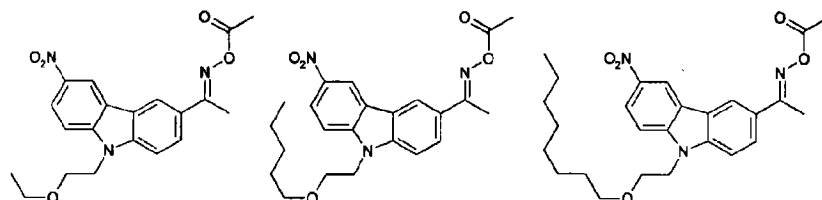
[0033] 化合物 No. 4 化合物 No. 5 化合物 No. 6

[0034]



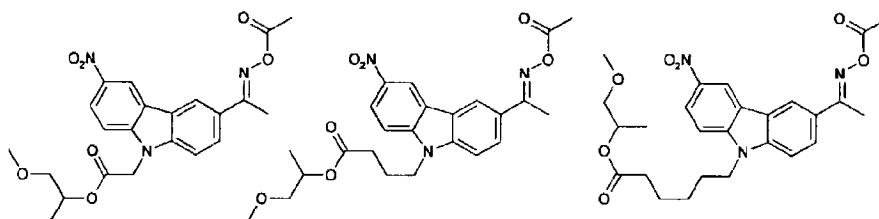
[0035] 化合物 No. 7 化合物 No. 8 化合物 No. 9

[0036]



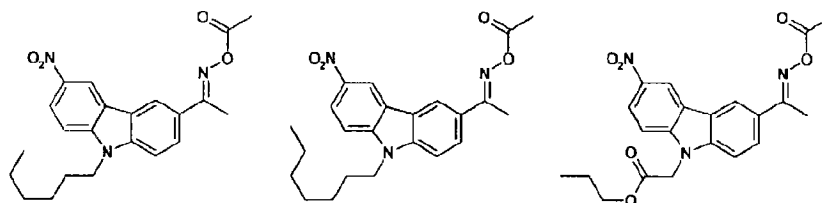
[0037] 化合物 No. 10 化合物 No. 11 化合物 No. 12

[0038]



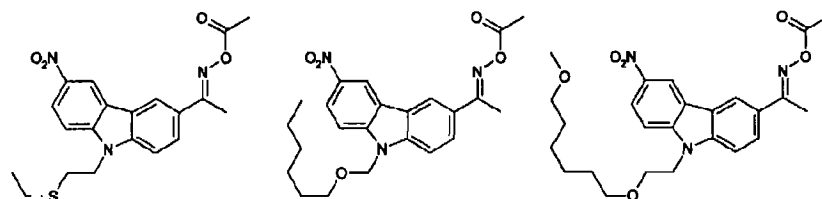
[0039] 化合物 No. 13 化合物 No. 14 化合物 No. 15

[0040]



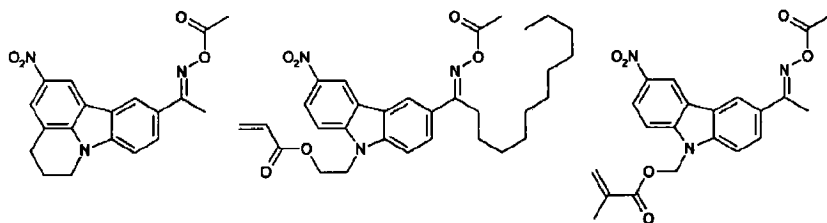
[0041] 化合物 No. 16 化合物 No. 17 化合物 No. 18

[0042]



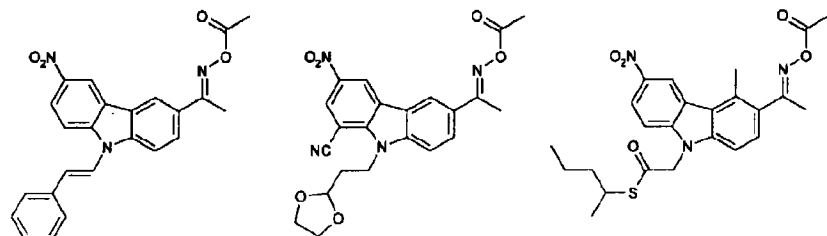
[0043] 化合物 No. 19 化合物 No. 20 化合物 No. 21

[0044]



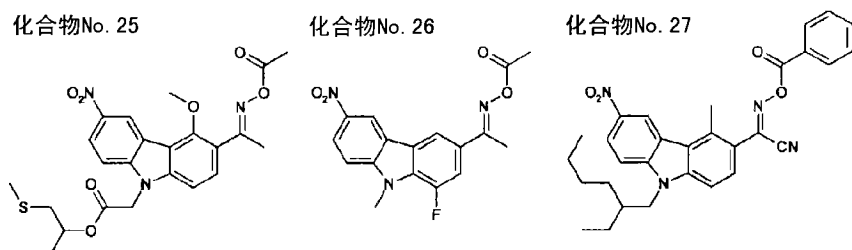
[0045] 化合物 No. 22 化合物 No. 23 化合物 No. 24

[0046]



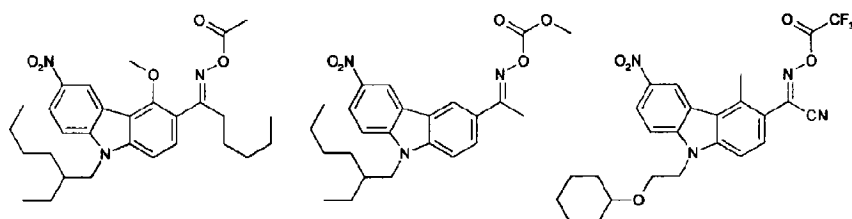
[0047] 化合物 No. 25 化合物 No. 26 化合物 No. 27

[0048]



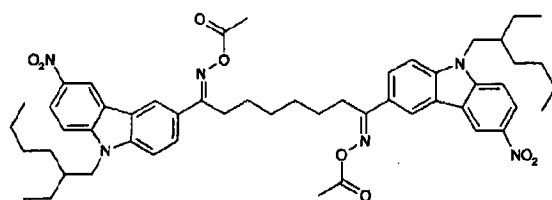
[0049] 化合物 No. 28 化合物 No. 29 化合物 No. 30

[0050]



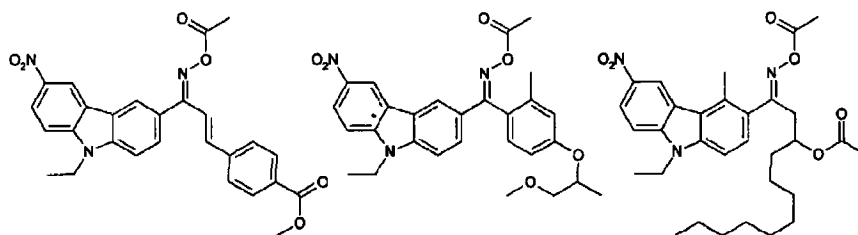
[0051] 化合物 No. 31

[0052]



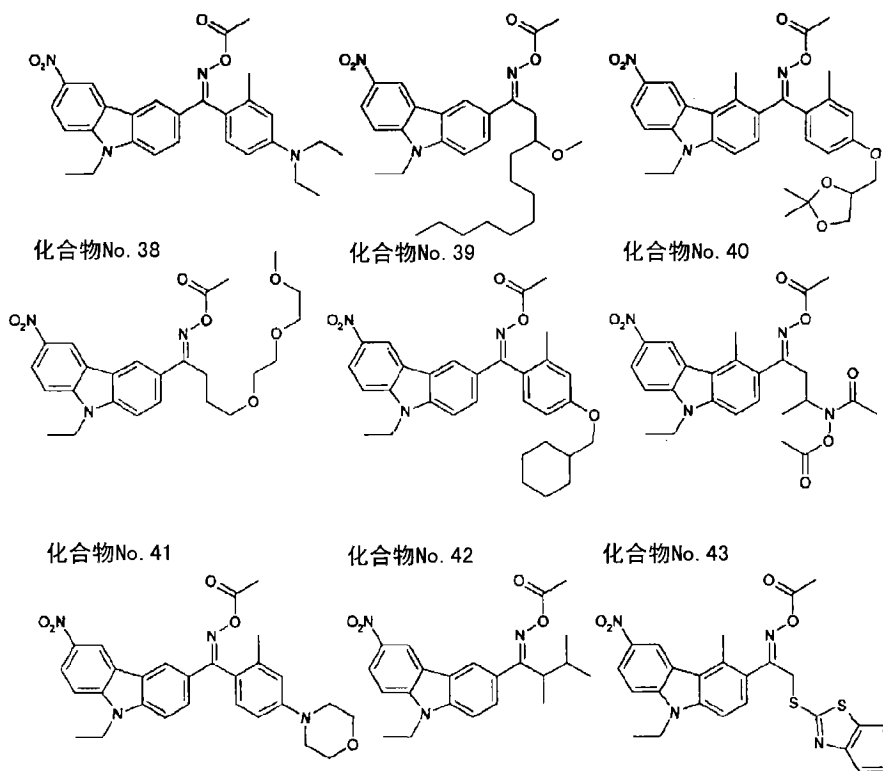
[0053] 化合物 No. 32 化合物 No. 33 化合物 No. 34

[0054]



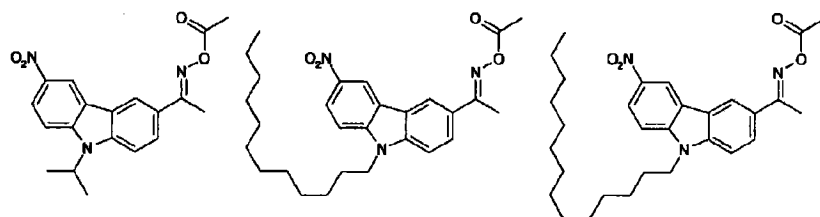
[0055] 化合物 No. 35 化合物 No. 36 化合物 No. 37

[0056]



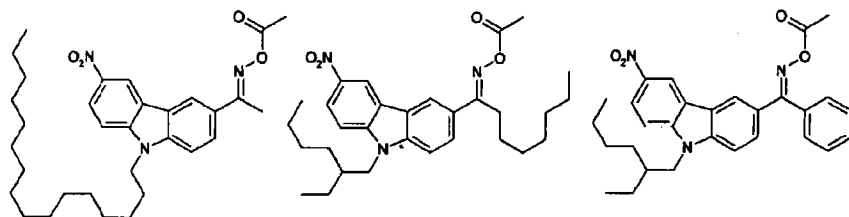
[0057] 化合物 No. 44 化合物 No. 45 化合物 No. 46

[0058]



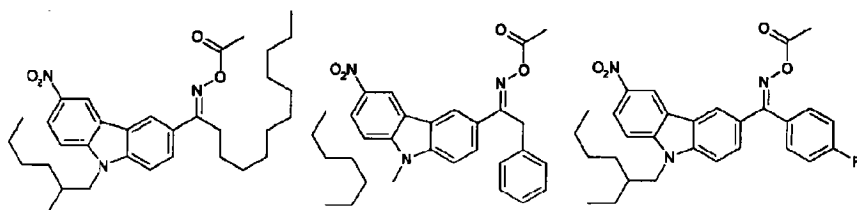
[0059] 化合物 No. 47 化合物 No. 48 化合物 No. 49

[0060]



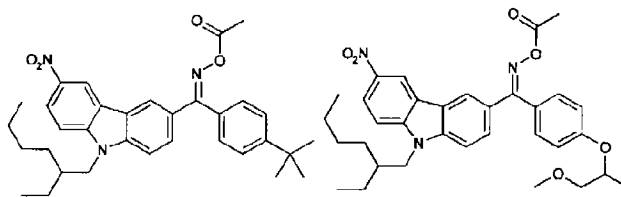
[0061] 化合物 No. 50 化合物 No. 51 化合物 No. 52

[0062]



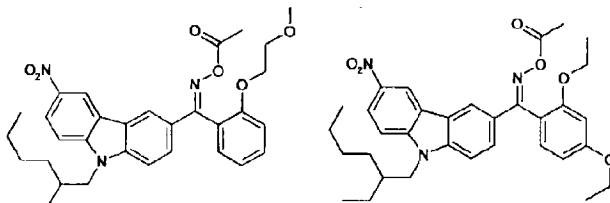
[0063] 化合物 No. 53 化合物 No. 54

[0064]



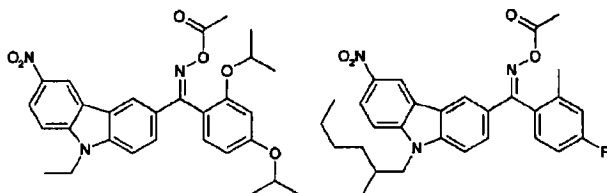
[0065] 化合物 No. 55 化合物 No. 56

[0066]



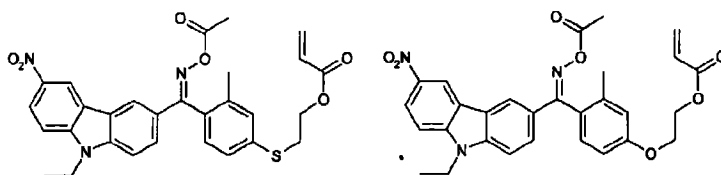
[0067] 化合物 No. 57 化合物 No. 58

[0068]



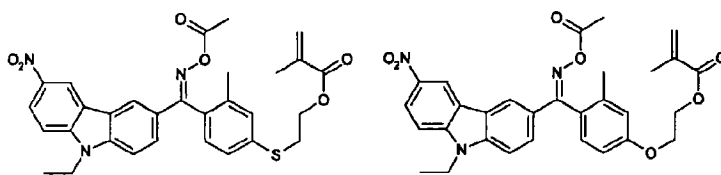
[0069] 化合物 No. 59 化合物 No. 60

[0070]



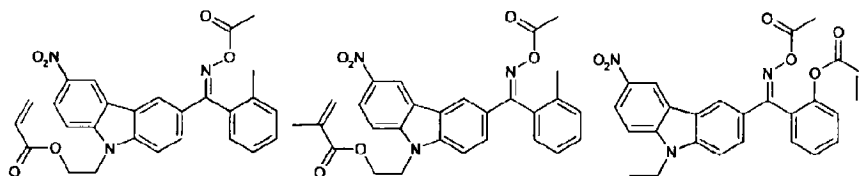
[0071] 化合物 No. 61 化合物 No. 62

[0072]



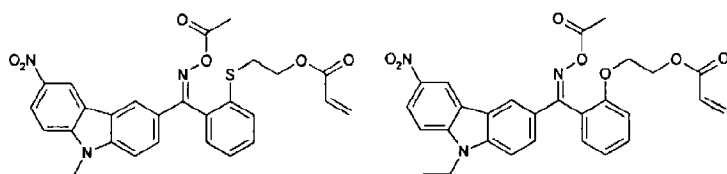
[0073] 化合物 No. 63 化合物 No. 64 化合物 No. 65

[0074]



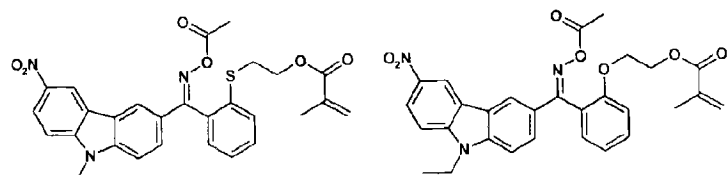
[0075] 化合物 No. 66 化合物 No. 67

[0076]



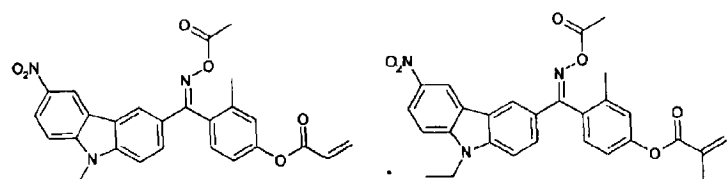
[0077] 化合物 No. 68 化合物 No. 69

[0078]



[0079] 化合物 No. 70 化合物 No. 71

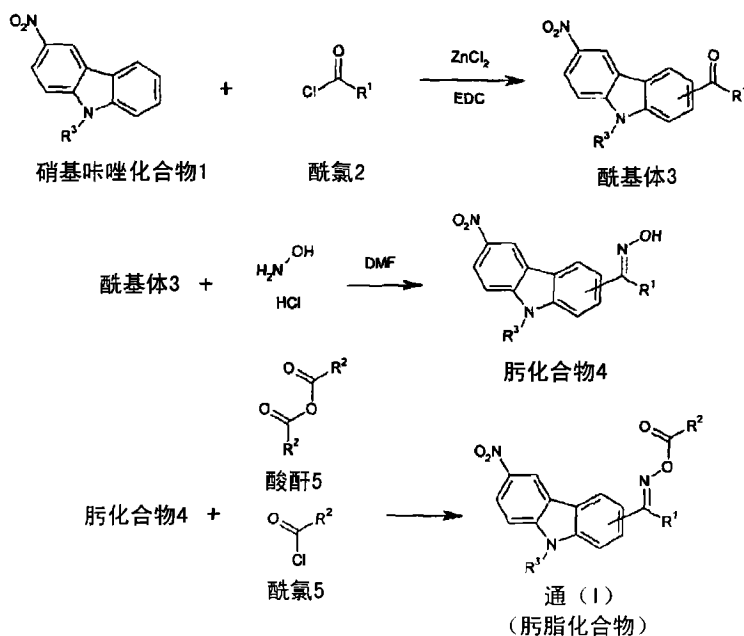
[0080]



[0081] 上述通式 (I) 表示的本发明的脲酯化合物没有特别限定,但例如可以按照下述 [化学式 10] 的反应式通过以下的方法来制备。首先,在氯化锌的存在下使硝基咪唑化合物 1 和酰氯 2 反应,得到酰基体 3。然后,在 DMF 的存在下使酰基体 3 和盐酸羟胺反应,得到脲化合物 4。接着,使脲化合物 4 和酸酐 5 或酰氯 5' 反应,得到上述通式 (I) 表示的本发明的脲酯化合物。

[0082] [化学式 10]

[0083]



[0084] 本发明的脲酯化合物作为具有烯键式不饱和键的聚合性化合物的光聚合引发剂是有用的。

[0085] 下面,对本发明的感光性组合物进行说明。

[0086] 本发明的感光性组合物含有以上述的本发明的脞酯化合物作为有效成分的光聚合引发剂及具有烯键式不饱和键的聚合性化合物、以及根据需要添加的无机化合物和 / 或色料、还有溶剂等任意成分。

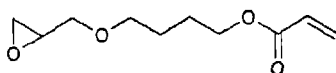
[0087] 作为上述具有烯键式不饱和键的聚合性化合物,没有特别限定,可以使用以往用于感光性组合物的化合物。可以列举出例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、偏氯乙烯、偏氟乙烯、四氟乙烯等不饱和脂肪族烃;(甲基)丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、衣康酸、马来酸、柠康酸、富马酸、纳迪克酸、巴豆酸、异巴豆酸、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、肉桂酸、山梨酸、中康酸、偏苯三酸、均苯四酸、2,2'-3,3'-二苯甲酮四羧酸、3,3'-4,4'-二苯甲酮四羧酸、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯等在两末端具有羧基和羟基的聚合物的单(甲基)丙烯酸酯、羟基乙基(甲基)丙烯酸酯-苹果酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯-苹果酸酯、二环戊二烯-苹果酸酯或具有1个羧基和2个以上的(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯等不饱和多元酸;(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、下述化合物 No. 72 ~ No. 75、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚(乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰基乙基]异氰脲酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物等不饱和一元酸和多元醇或多元酚的酯;(甲基)丙烯酸锌、(甲基)丙烯酸镁等不饱和多元酸的金属盐;马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、十二碳烯基琥珀酸酐、甲基纳迪克酸酐等不饱和多元酸的酸酐;(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、二乙三胺三(甲基)丙烯酰胺、苯二甲基双(甲基)丙烯酰胺、 α -氯代丙烯酰胺、N-2-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等不饱和一元酸和多元胺的酰胺;丙烯醛等不饱和醛;(甲基)丙烯腈、 α -氯代丙烯腈、偏二氯乙烯、烯丙基氰等不饱和腈;苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-氯苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯酚、乙烯基磺酸、4-乙烯基苯磺酸、乙烯基苄基甲基醚、乙烯基苄基缩水甘油醚等不饱和芳香族化合物;甲基乙烯基酮等不饱和酮;乙烯基胺、烯丙基胺、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基哌啶等不饱和胺化合物;烯丙醇、巴豆醇等乙烯基醇;乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、正

丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、烯丙基缩水甘油醚等乙烯基醚；马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等不饱和酰亚胺类；茛、1-甲基茛等茛类；1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等脂肪族共轭二烯类；聚苯乙烯、聚（甲基）丙烯酸甲酯、聚（甲基）丙烯酸正丁酯、在聚硅氧烷等聚合物分子链的末端具有单（甲基）丙烯酰基的大分子单体类；氯乙烯、偏氯乙烯、琥珀酸二乙烯基酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯、乙烯基硫醚、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基呋唑、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、含羟基的乙烯基单体和聚异氰酸酯化合物的乙烯基尿烷化合物、含羟基的乙烯基单体和聚环氧化合物的乙烯基环氧化物。其中，对于在两末端具有羧基和羟基的聚合物的单（甲基）丙烯酸酯、具有1个羧基和2个以上的（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯、不饱和一元酸和多元醇或多元酚的酯来说，以本发明的酯化合物作为有效成分的光聚合引发剂是适合的。

[0088] 这些聚合性化合物可以单独使用或2种以上混合使用，而且当2种以上混合使用时，可以预先将它们共聚而作为共聚物来使用。

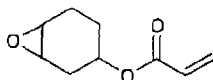
[0089] 化合物 No. 72

[0090]



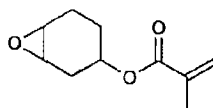
[0091] 化合物 No. 73

[0092]



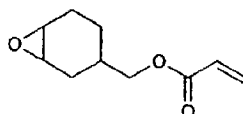
[0093] 化合物 No. 74

[0094]



[0095] 化合物 No. 75

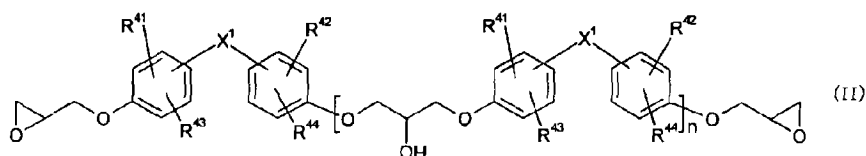
[0096]



[0097] 另外，作为上述具有烯键式不饱和键的聚合性化合物，也可以使用具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物，将本发明的感光性组合物制成碱显影性感光性树脂组合物。作为该具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物，可以使用丙烯酸酯的共聚物；苯酚和/或甲酚酚醛清漆环氧树脂；具有多官能环氧基的聚苯基甲烷型环氧树脂；以及使不饱和一元酸与下述通式 (II) 表示的环氧化合物等环氧化合物作用、进而使多元酸酐与其作用而得到的树脂。其中，使不饱和一元酸与下述通式 (II) 表示的环氧化合物等环氧化合物作用、进而使多元酸酐与其作用而得到的树脂是优选的。

[0098] 另外，上述具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物优选含有 0.2 ~ 1.0 当量的不饱和基。

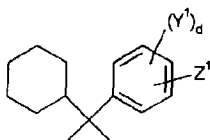
[0099]



[0100] (式中, X^1 表示直接键合、亚甲基、碳原子数为 1 ~ 4 的烷叉基(亚烷基)、碳原子数为 3 ~ 20 的脂环式烃基、O、S、 SO_2 、SS、SO、CO、OCO 或下述 [化学式 16] 或 [化学式 17] 表示的取代基, 该烷叉基(亚烷基)也可以被卤原子取代, R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、和 R^{44} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 5 的烷基、碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基、碳原子数为 2 ~ 5 的链烯基或卤原子, 烷基、烷氧基和链烯基也可以被卤原子取代, m 为 0 ~ 10 的整数。)

[0101] [化学式 16]

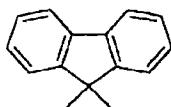
[0102]



[0103] (式中, Y^1 表示氢原子、也可以被碳原子数为 1 ~ 10 的烷基或烷氧基取代的苯基或碳原子数为 3 ~ 10 的环烷基, Z^1 表示碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧基、碳原子数为 2 ~ 10 的链烯基或卤原子, 烷基、烷氧基和链烯基也可以被卤原子取代, d 为 0 ~ 5 的整数。)

[0104] [化学式 17]

[0105]



[0106] 作为与上述环氧化合物作用的上述不饱和一元酸, 可以列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、羟基乙基甲基丙烯酸酯 - 苹果酸酯、羟基乙基丙烯酸酯 - 苹果酸酯、羟基丙基甲基丙烯酸酯 - 苹果酸酯、羟基丙基丙烯酸酯 - 苹果酸酯、二环戊二烯 - 苹果酸酯等。

[0107] 另外, 作为在使上述不饱和一元酸作用后使其作用的上述多元酸酐, 可以列举出联苯基四羧酸二酐、四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、联苯四甲酸二酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、2,2'-3,3'-二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双偏苯三酸酐、丙三醇三偏苯三酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧化四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐 - 马来酸酐加成物、十二碳烯基琥珀酸酐、甲基纳迪克酸酐等。

[0108] 上述环氧化合物、上述不饱和一元酸和上述多元酸酐的反应摩尔比优选如下设定。即, 相对于上述环氧化合物的 1 个环氧基, 上述不饱和一元酸的羧基为 0.1 ~ 1.0 个, 在具有以该比例加成后的结构的环氧加成物中, 优选达到下述比例, 相对于该环氧加成物的 1 个羟基, 上述多元酸酐的酸酐结构为 0.1 ~ 1.0 个。

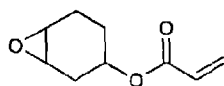
[0109] 上述环氧化合物、上述不饱和一元酸和上述多元酸酐的反应可以按照常规方法进行。

[0110] 为了调整酸值以改善本发明的（着色）碱显影性感光性树脂组合物的显影性，与上述具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物一起还可以使用单官能或多官能环氧化合物。上述具有烯键式不饱和键的碱显影性化合物的固体成分的酸值优选为 5 ~ 120mgKOH/g 的范围，单官能或多官能环氧化合物的使用量优选按照满足上述酸值的量来选择。

[0111] 作为上述单官能环氧化合物，可以列举出甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、丙基缩水甘油醚、异丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、异丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、戊基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、庚基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、壬基缩水甘油醚、癸基缩水甘油醚、十一烷基缩水甘油醚、十二烷基缩水甘油醚、十三烷基缩水甘油醚、十四烷基缩水甘油醚、十五烷基缩水甘油醚、十六烷基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、炔丙基缩水甘油醚、对甲氧基乙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、对甲氧基缩水甘油醚、对丁基苯酚缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、2-甲基甲苯基缩水甘油醚、4-壬基苯基缩水甘油醚、苜基缩水甘油醚、对枯基苯基缩水甘油醚、三苯甲基缩水甘油醚、甲基丙烯酸 2,3-环氧丙酯、环氧化大豆油、环氧化亚麻仁油、丁酸缩水甘油酯、乙烯基环己烷一氧化物、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、氧化苯乙烯、蒎烯环氧化物、氧化甲基苯乙烯、氧化环己烯、氧化丙烯、下述化合物 No. 76、No. 77 等。

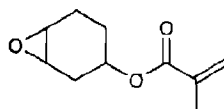
[0112] 化合物 No. 76

[0113]



[0114] 化合物 No. 77

[0115]



[0116] 作为上述多官能环氧化合物，如果使用选自双酚型环氧化合物和缩水甘油醚类中的一种以上，则可以得到特性更好的（着色）碱显影性感光性树脂组合物，因而优选。作为该双酚型环氧化合物，除了可以使用上述通式 (II) 表示的环氧化合物之外，还可以使用例如加氢双酚型环氧化合物等双酚型环氧化合物。作为该缩水甘油醚类，可以列举出乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,8-辛二醇二缩水甘油醚、1,10-癸二醇二缩水甘油醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、三乙二醇二缩水甘油醚、四乙二醇二缩水甘油醚、六乙二醇二缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、1,1,1-三（缩水甘油氧基甲基）丙烷、1,1,1-三（缩水甘油氧基甲基）乙烷、1,1,1-三（缩水甘油氧基甲基）甲烷、1,1,1,1-四（缩水甘油氧基甲基）甲烷。

[0117] 除此之外，还可以使用苯酚酚醛清漆型环氧化合物、联苯酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物、双酚 A 酚醛清漆型环氧化合物、二环戊二烯酚醛清漆型环氧化合物等酚醛清漆型环氧化合物；3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、1-环氧乙基-3,4-环氧环己烷等脂环式环氧化合物；邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯类；四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、

N,N-二缩水甘油基苯胺等缩水甘油基胺类;1,3-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲、三缩水甘油基异氰脲酸酯等杂环式环氧化合物;二氧化二环戊二烯等二氧化物;萘型环氧化合物、三苯基甲烷型环氧化合物、二环戊二烯型环氧化合物等。

[0118] 在本发明的感光性组合中,光聚合引发剂的添加量没有特别限定,本发明的脲酯化合物的添加量相对于100质量份的具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物,优选为1~70质量份,更优选为1~50质量份,最优选为5~30质量份。

[0119] 特别是在将本发明的感光性组合制成(着色)碱显影性感光性树脂组合物的情况下,具有烯键式不饱和键的上述碱显影性化合物的含量优选为,在本发明的(着色)碱显影性感光性树脂组合中为1~20质量%,特别优选为3~12质量%。

[0120] 本发明的感光性组合中还可以进一步添加溶剂。作为该溶剂,通常是能够根据需要溶解或分散上述各成分(本发明的脲酯化合物和具有烯键式不饱和键的聚合性化合物等)的溶剂,可以列举出例如甲乙酮、甲基戊基酮、二乙酮、丙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;乙醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二丙二醇二甲醚等醚系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯等酯系溶剂;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇-1-单甲醚-2-乙醚等溶纤剂系溶剂;甲醇、乙醇、异或正丙醇、异或正丁醇、戊醇等醇系溶剂;乙二醇单甲基乙酸酯、乙二醇单乙基乙酸酯、丙二醇甲基乙酸酯等醚酯系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等BTX系溶剂;己烷、庚烷、辛烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;松节油、D-柠檬烯、蒎烯等萜烯系精油;矿油精、Swazol#310(Cosmo 松山石油株式会社)、Solvesso#100(Exxon 化学株式会社)等链烷烃系溶剂;四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代脂肪族烃系溶剂;氯苯等卤代芳香族烃系溶剂;卡必醇系溶剂、苯胺、三乙胺、吡啶、乙酸、乙腈、二硫化碳、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砷、水等,这些溶剂可以使用1种,也可以使用2种以上的混合溶剂。

[0121] 其中酮类、溶纤剂系溶剂等特别是丙二醇-1-单甲醚-2-乙醚、环己酮等使得在感光性组合中抗蚀剂和光聚合引发剂的相容性良好,因而优选。

[0122] 本发明的感光性组合中还可以进一步含有无机化合物。作为该无机化合物,可以列举出例如氧化镍、氧化铁、氧化铍、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化钙、氧化钾、二氧化硅、氧化铝等金属氧化物;层状粘土矿物、米洛丽蓝、碳酸钙、碳酸镁、钴系、锰系、玻璃粉末、云母、滑石、高岭土、亚铁氰化物、各种金属硫酸盐、硫化物、硒化物、硅酸铝、硅酸钙、氢氧化铝、铂、金、银、铜等,其中,优选氧化钛、二氧化硅、层状粘土矿物、银等。本发明的感光性组合中,无机化合物的含量是,相对于具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物100质量份优选为0.1~50质量份,更优选为0.5~20质量份,这些无机化合物可以使用1种或2种以上。

[0123] 上述无机化合物可以用作例如填充剂、防反射剂、导电剂、稳定剂、阻燃剂、机械强度提高剂、特殊波长吸收剂、防油墨剂等。

[0124] 另外,本发明的感光性组合(特别是碱显影性感光性树脂组合)中可以进一步含有色料而成为着色感光性组合。作为该色料,可以列举出颜料、染料、天然色素等。这些色料可以单独使用或者2种以上混合使用。

[0125] 作为上述颜料,可以使用例如亚硝基化合物、硝基化合物、偶氮化合物、重氮化合

物、氧杂蒽化合物、喹啉化合物、蒽醌化合物、香豆素化合物、酞菁化合物、异吲哚啉酮化合物、异吲哚啉化合物、喹吡酮化合物、二并蒽酮化合物、紫环酮 (perylene) 化合物、二萘嵌苯化合物、二氧化吡咯并吡咯化合物、硫靛化合物、二噁嗪化合物、三苯基甲烷化合物、喹酞酮化合物、萘四羧酸；偶氮染料、菁染料的金属络合物；色淀颜料；用炉法、槽法、热裂解法得到的炭黑、或乙炔黑、科琴黑或灯黑等炭黑；将上述炭黑进行酸性或碱性表面处理而得到的物质；石墨、石墨化炭黑、活性炭、碳纤维、碳纳米管、螺旋状碳纤维、碳纳米突、碳气凝胶、富勒烯、苯胺黑、颜料黑 7、钛黑；疏水性树脂、氧化铬绿、米洛丽蓝、钴绿、钴蓝、锰系、亚铁氧化物、磷酸盐群青、普鲁士蓝、群青、钴天蓝、浓绿色颜料、翡翠绿、硫酸铅、铬黄、锌黄、氧化铁（红色氧化铁 (III)）、镉红、合成铁黑、棕土 (amber) 等有机或无机颜料。这些颜料可以单独使用或多种混合使用。

[0126] 作为上述颜料，还可以使用市售的颜料，可以列举出例如颜料红 1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254；颜料橙 13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65、71；颜料黄 1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180、185；颜料绿 7、10、36；颜料蓝 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、22、24、56、60、61、62、64；颜料紫 1、19、23、27、29、30、32、37、40、50 等。

[0127] 作为上述染料，可以列举出偶氮染料、蒽醌染料、靛类染料、三芳基甲烷染料、氧杂蒽染料、茜素染料、吡啶染料、芪染料、噻唑染料、萘酚染料、喹啉染料、硝基染料、吲达胺染料、噁嗪染料、酞菁染料、菁染料等染料等，它们也可以多种混合使用。

[0128] 在本发明的感光性组合中，上述色料的添加量是，相对于 100 质量份的具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物优选为 50 ~ 350 质量份，更优选为 100 ~ 250 质量份。

[0129] 此外，通过在使用具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物的同时，使用其它的有机聚合物，还可以改善固化物的特性。作为该有机聚合物，可以列举出例如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物、聚(甲基)丙烯酸、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙炔基共聚物、聚氯乙烯树脂、ABS 树脂、尼龙 6、尼龙 66、尼龙 12、聚氨酯树脂、聚碳酸酯聚乙醇醇缩丁醛、纤维素酯、聚丙烯酰胺、饱和聚酯、酚醛树脂、苯氧基树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰胺酸树脂、环氧树脂等，其中优选聚苯乙烯、(甲基)丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、环氧树脂。

[0130] 在使用其它有机聚合物时，其用量相对于 100 质量份的具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物，优选为 10 ~ 500 质量份。

[0131] 本发明的感光性组合中可以进一步并用具有不饱和键的单体、链转移剂、表面活性剂等。

[0132] 作为上述具有不饱和键的单体，可以列举出丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸锌、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙

烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、双酚 F 二缩水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、双酚 Z 二缩水甘油醚（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯等。

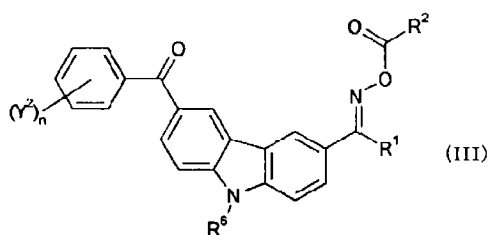
[0133] 作为上述链转移剂，可以列举出巯基乙酸、硫代苹果酸、邻巯基苯甲酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、3-巯基丁酸、N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸、2-巯基烟酸、3-[N-(2-巯基乙基)氨基甲酰基]丙酸、3-[N-(2-巯基乙基)氨基]丙酸、N-(3-巯基丙酰基)丙氨酸、2-巯基乙磺酸、3-巯基丙磺酸、4-巯基丁磺酸、十二烷基(4-甲硫基)苯基醚、2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、1-巯基-2-丙醇、3-巯基-2-丁醇、巯基苯酚、2-巯基乙胺、2-巯基咪唑、2-巯基-3-吡啶酚、2-巯基苯并噻唑、巯基乙酸、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)等巯基化合物、将该巯基化合物氧化而得到的二硫化物、碘乙酸、碘丙酸、2-碘乙醇、2-碘乙磺酸、3-碘丙磺酸等碘化烷基化合物。

[0134] 作为上述表面活性剂，可以使用全氟烷基磷酸酯、全氟烷基羧酸盐等含氟表面活性剂、高级脂肪酸碱盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐等阴离子系表面活性剂；高级胺卤代酸盐、季铵盐等阳离子系表面活性剂；聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯等非离子表面活性剂；两性表面活性剂；硅酮系表面活性剂等表面活性剂，它们也可以组合起来使用。

[0135] 此外，本发明的感光性组合物中，作为光聚合引发剂，除了本发明的胍酯化合物以外，根据需要还可以并用其它的光聚合引发剂或增感剂，有时通过并用其它光聚合引发剂可以起到显著的协同效应。

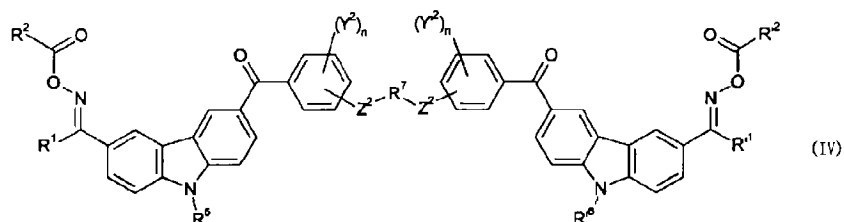
[0136] 作为可以与本发明的胍酯化合物并用的光聚合引发剂，可以使用以往已知的化合物，可以列举出例如二苯甲酮、苯基联苯酮、1-羟基-1-苯酰基环己烷、苯偶姻、苯偶酰双甲醚、1-苄基-1-二甲胺基-1-(4'-吗啉代苯酰基)丙烷、2-吗啉基-2-(4'-甲基巯基)苯酰基丙烷、噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、乙基蒽醌、4-苯酰基-4'-甲基二苯基硫化物、苯偶姻丁醚、2-羟基-2-苯酰基丙烷、2-羟基-2-(4'-异丙基)苯酰基丙烷、4-丁基苯酰基三氯甲烷、4-苯氧基苯酰基二氯甲烷、苯酰基甲酸甲酯、1,7-双(9'-吡啶基)庚烷、9-正丁基-3,6-双(2'-吗啉代异丁酰基)吡啶、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-萘基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,2-双(2-氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、4,4'-偶氮二异丁腈、三苯基膦、樟脑醌、N-1414、N-1717、N-1919、PZ-408(ADEKA 株式会社制造)、IRGACURE369、IRGACURE907、IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02(Ciba Specialty Chemicals 株式会社制造)、过氧化苯甲酰、下述通式(III)~(V)表示的化合物等，这些光聚合引发剂可以使用1种或组合2种以上使用。在使用这些其它的光聚合引发剂时，其使用量优选设定为本发明的胍酯化合物的使用量的1质量倍以下。

[0137]



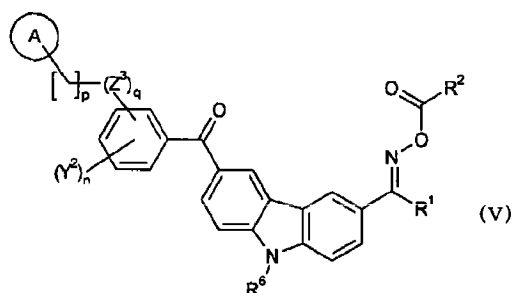
[0138] (式中, R^1 和 R^2 的定义与上述通式 (I) 相同, R^6 与 R^1 相同, Y^2 表示卤原子或烷基, n 为 0 ~ 5。)

[0139]



[0140] (式中, R^1 和 R^2 的定义与上述通式 (I) 相同, R^6 、 Y^2 和 n 的定义与上述通式 (III) 相同, R'^1 、 R'^2 和 $R'6$ 与 R^1 相同, Y'^2 与 Y^2 相同, R^7 表示二醇残基或二硫醇残基, Z^2 表示氧原子或硫原子。)

[0141]



[0142] (式中, R^1 和 R^2 的定义与上述通式 (I) 相同, R^6 、 Y^2 和 n 的定义与上述通式 (III) 相同, Z^3 表示氧原子、硫原子或硒原子, A 表示杂环基, p 为 0 ~ 5 的整数, q 为 0 或 1。)

[0143] 此外,在本发明的感光性组合物中,根据需要可以加入对苯甲醚、氢醌、焦儿茶酚、叔丁基儿茶酚、吩噻嗪等热聚合抑制剂;增塑剂;粘接促进剂;填充剂;消泡剂;流平剂;表面调整剂;抗氧化剂;紫外线吸收剂;分散助剂;抗凝剂;催化剂;效果促进剂;增感剂;交联剂;增粘剂等惯用的添加物。

[0144] 本发明的感光性组合物中,具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物和本发明的酐酯化合物以外的任意成分(但是上述的其它光聚合引发剂、无机填充剂、色料以及溶剂除外)的使用量可以根据其使用目的而适当地选择,并没有特别限制,但优选相对于 100 质量份的具有烯键式不饱和键的上述聚合性化合物,合计为 50 质量份以下。

[0145] 本发明的感光性组合物可以通过旋涂器、辊涂器、棒涂器、模涂器、帘式涂布器、各种印刷、浸渍等公知的手段应用于钠玻璃、石英玻璃、半导体基板、金属、纸、塑料等支撑基体上。此外,也可以暂时在薄膜等支撑基体上实施后,转印到其它支撑基体上,其应用方法没有限制。

[0146] 本发明的感光性组合物可以用于光固化性涂料或清漆、光固化性粘接剂、印制电路板或彩色电视机、PC 监视器、便携信息终端、数码相机等彩色显示的液晶显示元件中的

滤色器、等离子体显示面板用的电极材料、粉末涂料、印刷油墨、印刷版、粘接剂、牙科用组合物、凝胶涂层、电子工程学用的光致抗蚀剂、电镀抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂、液状和干燥膜这两者、焊锡抗蚀剂、用于制造各种显示用途用的滤色器或在等离子体显示面板、电发光显示装置以及 LCD 的制造工序中用于形成结构的抗蚀剂、用于密封电气或电子部件的组合物、磁记录材料、微小机械部件、波导、光学开关、镀覆用掩模、蚀刻掩模、显色试验系、玻璃纤维电缆涂层、丝网印刷用模版、用于通过立体平版印刷制造三维物体的材料、全息照相记录用材料、图像记录材料、微细电路、脱色材料、用于图像记录材料的脱色材料、使用微囊的图像记录材料用的脱色材料、印制电路板用光致抗蚀剂材料、UV 和可见激光直接图像系用的光致抗蚀剂材料、用于形成印制电路基板的逐次叠层中的电介体层的光致抗蚀剂材料或保护膜等各种用途中,其用途并没有特别限制。

[0147] 此外,作为使含有本发明的脲酯化合物的感光性组合物进行硬化时所使用的活性光的光源,可以使用发出波长为 300 ~ 450nm 的光的光源,例如可以使用超高压汞、汞蒸汽弧、碳弧、氙弧等。

[0148] 实施例

[0149] 下面通过列举实施例等对本发明进行更详细的说明,但是本发明并不限定于这些实施例。

[0150] [实施例 1-1 ~ 1-22] 化合物 No. 1 ~ No. 3、No. 7、No. 10、No. 12、No. 20、No. 33、No. 45 ~ 51、No. 53 ~ 58 的制造。

[0151] < 步骤 1> 酰基体的制造

[0152] 在氮气氛下加入氯化铝 10.4g(78 毫摩尔)和二氯乙烷 33.0g,在冰冷下缓慢滴加酰氯 36 毫摩尔,然后缓慢滴加硝基咪唑化合物 30 毫摩尔和二氯乙烷 33.0g,在 5℃下搅拌 30 分钟。将反应液倒入至冰水中,进行油水分离。脱溶剂后分别得到目标物的酰基体。

[0153] < 步骤 2> 化合物 No. 1 ~ No. 3、No. 7、No. 10、No. 12、No. 20、No. 33、No. 45 ~ 51、No. 53 ~ 58 的制造

[0154] 在氮气流下加入步骤 1 得到的酰基体 20 毫摩尔、盐酸羟胺 2.1g(30 毫摩尔)以及二甲基甲酰胺 16.9g,在 80℃下搅拌 1 小时。冷却至室温进行油水分离。馏去溶剂,在剩下的部分中加入乙酸丁酯 25.4g、然后加入乙酸酐 2.45g(24 毫摩尔),在 90℃下搅拌 1 小时,冷却至室温。用 5%氢氧化钠水溶液进行中和,经过油水分离、脱溶剂、由乙酸乙酯的再结晶后分别得到目标物的 No. 1 ~ No. 3、No. 7、No. 10、No. 12、No. 20、No. 33、No. 45 ~ 51、No. 53 ~ 58。分析结果示于表 1 ~ 表 3 中。另外,对于化合物 No. 49,由于分离得到了 2 种异构体,所以记载了各自的分析结果,对于化合物 No. 53 和 No. 54,由于仅在 NMR 的分析结果中能够分析得到 2 种异构体的值,所以记载这两者。

[0155] 表 1

[0156]

	脲酯 化合物	λ_{\max}^{*1} (nm)	熔点(℃)	分解点(℃)	溶解度 PGM-Ac ^{*2} (%)	溶解度 CHN ^{*3} (%)
实施例 1-1	化合物 No. 1	277, 372	125. 1	278. 3	4. 1	18. 9

实施例 1-2	化合物 No. 2	272,373	126.9	262.2	1.4	9.2
实施例 1-3	化合物 No. 3	272,371	204.9	263.9	0.12	0.80
实施例 1-4	化合物 No. 7	275,370	152.4	258.0	0.38	2.4
实施例 1-5	化合物 No. 10	261,272,362	205.1	257.1	0.091	0.54
实施例 1-6	化合物 No. 12	275,372	67.3	281.0	25	31
实施例 1-7	化合物 No. 20	273,365	158.0	264.3	0.16	3.7
实施例 1-8	化合物 No. 33	280,372	140.9	272.8	5.1	27
实施例 1-9	化合物 No. 45	272,374	107.2	277.8	0.4	7.2
实施例 1-10	化合物 No. 46	271,374	92.7	261.3	0.5	5.0
实施例 1-11	化合物 No. 47	275,373	98.1	271.7	0.3	5.3
实施例 1-12	化合物 No. 48	275,374	85.5	245.9	5.0	42
实施例 1-13	化合物 No. 49(1)	279,378	176.1	277.4	0.49	5.3
实施例 1-14	化合物 No. 49(2)	279,369	150.9	288.2	1.0	6.8
实施例 1-15	化合物 No. 50	276,373	77.3	248.5	6.0	45
实施例 1-16	化合物 No. 51	267,373	142.4	256.6	1.5	13

实施例 1-17	化合物 No. 53	276,378	147.1	280.1	5.0	24
实施例 1-18	化合物 No. 54	279,373	油状	258.9	20	14
实施例 1-19	化合物 No. 55	283,373	152.5	302.4	1.2	3.2
实施例 1-20	化合物 No. 56	282,375	137.1	283.5	3.6	23
实施例 1-21	化合物 No. 57	280,373	164.0	275.5	2.4	12
实施例 1-22	化合物 No. 58	283,372	153.4	269.3	1.2	7.6

[0157] *1 :使用 CHCl_3 作为溶剂。

[0158] *2 :PGM-Ac :丙二醇 -1- 单甲醚 -2- 乙酸酯

[0159] *3 :CHN :环己酮

[0160] 表 2

[0161]

	脲酯 化合物	IR 吸收光谱 (cm^{-1})
实施例 1-1	化合物 No. 1	2958, 2930, 2872, 1766, 1631, 1600, 1513, 1485, 1459, 1366, 1328, 1223, 1203, 1152, 1135, 1092, 984, 931, 879, 823, 749, 728
实施例 1-2	化合物 No. 2	2928, 2858, 1765, 1633, 1600, 1506, 1488, 1368, 1323, 1203, 1153, 1137, 1092, 984, 930, 883, 822, 807, 751, 727, 648
实施例 1-3	化合物 No. 3	2980, 1766, 1630, 1599, 1488, 1458, 1377, 1339, 1316, 1277, 1209, 1200, 1152, 1130, 1094, 1004, 983, 935, 912, 884, 806, 750, 717, 645
实施例 1-4	化合物 No. 7	2971, 2864, 1769, 1600, 1509, 1487, 1362, 1321, 1266, 1223, 1156, 1130, 1114, 1094, 1049, 1021, 931, 888, 843, 811, 750, 717
实施例 1-5	化合物 No. 10	2941, 1762, 1744, 1630, 1601, 1508, 1489, 1459, 1375, 1330, 1308, 1205, 1159, 1136, 1096, 1009, 984, 888, 819, 751, 729
实施例 1-6	化合物 No. 12	3090, 2979, 2935, 2360, 2342, 1765, 1732, 1631, 1599, 1513, 1487, 1458, 1368, 1330, 1263, 1203, 1155, 1136, 1094, 1004, 983, 936, 885, 817, 751, 728

实施例 1-7	化合物 No. 20	2924, 2851, 1764, 1719, 1635, 1604, 1513, 1484, 1458, 1410, 1362, 1321, 1303, 1200, 1136, 1092, 1005, 943, 886, 864, 816, 747, 728, 682
实施例 1-8	化合物 No. 33	2979, 1765, 1604, 1514, 1484, 1365, 1328, 1275, 1234, 1201, 1096, 1006, 922, 823, 751, 649
实施例 1-9	化合物 No. 45	2923, 2850, 1766, 1627, 1596, 1580, 1511, 1486, 1468, 1427, 1363, 1330, 1290, 1238, 1224, 1198, 1154, 1133, 1092, 1000, 982, 933, 903, 884, 819, 752, 727
实施例 1-10	化合物 No. 46	2925, 2851, 1759, 1627, 1597, 1583, 1509, 1487, 1469, 1365, 1325, 1226, 1207, 1156, 1134, 1092, 1043, 1004, 980, 936, 913, 901, 882, 833, 817, 751, 728, 714
实施例 1-11	化合物 No. 47	2918, 2849, 1761, 1746, 1629, 1598, 1509, 1487, 1467, 1369, 1321, 1227, 1153, 1133, 1091, 1011, 939, 908, 887, 811, 751, 725
实施例 1-12	化合物 No. 48	2926, 2856, 1768, 1629, 1599, 1507, 1487, 1459, 1368, 1333, 1204, 1153, 1135, 1094, 1002, 934, 891, 819, 751
实施例 1-13	化合物 No. 49(1)	2930, 1760, 1630, 1599, 1510, 1484, 1326, 1202, 1153, 1133, 1091, 1004, 922, 824, 776, 752, 696
实施例 1-14	化合物 No. 49(2)	2960, 2930, 2866, 1770, 1629, 1599, 1517, 1484, 1460, 1365, 1326, 1200, 1140, 1090, 1008, 931, 898, 864, 823, 804, 778, 753, 734, 697
实施例 1-15	化合物 No. 50	2918, 2853, 1766, 1600, 1507, 1486, 1334, 1211, 1152, 1094, 1002, 936, 911, 876, 825, 751, 715
实施例 1-16	化合物 No. 51	2928, 1764, 1750, 1630, 1599, 1505, 1487, 1456, 1365, 1332, 1218, 1204, 1153, 1134, 1092, 999, 957, 895, 879, 827, 751, 695
实施例 1-17	化合物 No. 53	2961, 2871, 1765, 1630, 1600, 1513, 1483, 1364, 1330, 1204, 1157, 1133, 1092, 1004, 931, 843, 815, 752, 687
实施例 1-18	化合物 No. 54	2929, 1768, 1602, 1508, 1484, 1329, 1250, 1201, 1155, 1092, 1003, 930, 815, 752, 732
实施例 1-19	化合物 No. 55	2929, 1764, 1600, 1510, 1484, 1329, 1203, 1132, 1091, 930, 753
实施例 1-20	化合物 No. 56	2931, 1753, 1607, 1509, 1483, 1328, 1199, 1121, 1091, 1043, 926, 817, 752
实施例 1-21	化合物 No. 57	2979, 1764, 1509, 1484, 1329, 1274, 1233, 1195, 1119, 1009, 944, 752

实施例 1-22	化合物 No. 58	2960, 2930, 1764, 1601, 1515, 1484, 1365, 1329, 1198, 1159, 1133, 1092, 1005, 952, 918, 864, 819, 794, 752, 704, 644
-------------	---------------	--

[0162] 表 3-1

[0163]

	酯 化合物	¹ H-NMR (CDCl ₃)
实施例 1-1	化合物 No. 1	0.85 (t, 3H), 0.92 (t, 3H), 1.20-1.44 (m, 8H), 2.03 (dddd, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 4.21 (dd, 1H), 4.24 (dd, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 9.04 (d, 1H)
实施例 1-2	化合物 No. 2	0.85 (t, 3H), 1.18-1.39 (m, 10H), 1.84-1.91 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 4.33 (t, 2H), 7.41 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 8.04 (dd, 1H), 8.37 (dd, 1H), 8.46 (d, 1H), 8.99 (dd, 1H)
实施例 1-3	化合物 No. 3	1.49 (t, 3H), 2.32 (t, 3H), 2.54 (s, 3H), 4.43 (q, 2H), 7.43 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.39 (dd, 1H), 8.48 (d, 1H), 9.01 (d, 1H)
实施例 1-4	化合物 No. 7	1.06 (t, 3H), 2.32 (t, 3H), 2.55 (s, 3H), 3.39 (q, 2H), 3.83 (t, 2H), 4.54 (t, 2H), 7.39 (d, 2H), 8.06 (dd, 1H), 8.39 (dd, 1H), 8.49 (d, 1H), 9.04 (d, 1H)
实施例 1-5	化合物 No. 10	1.22 (t, 3H), 2.32 (t, 3H), 2.54 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.37 (d, 1H), 3.38 (d, 1H), 5.09 (s, 2H), 5.20 (ddq, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 9.05 (d, 1H)
实施例 1-6	化合物 No. 12	1.18 (d, 3H), 1.42 (tt, 2H), 1.69 (tt, 2H), 1.92 (tt, 2H), 2.30 (t, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.37 (dd, 1H), 3.39 (dd, 1H), 4.37 (t, 2H), 5.07 (ddq, 2H), 7.44 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.50 (dd, 1H), 9.04 (dd, 1H)
实施例 1-7	化合物 No. 20	0.85 (t, 3H), 1.21-1.68 (m, 18H), 2.31 (s, 3H), 2.99 (t, 2H), 4.59 (t, 2H), 4.69 (t, 2H), 5.80 (dd, 1H), 5.97 (dd, 1H), 6.27 (dd, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 8.02 (dd, 1H), 8.41 (dd, 1H), 8.47 (d, 1H), 9.05 (d, 1H)
实施例 1-8	化合物 No. 33	1.42 (d, 3H), 1.47 (t, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 3.55 (dd, 1H), 3.67 (dd, 1H), 4.43 (q, 2H), 4.67 (ddq, 1H), 6.88 (dd, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.05 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.46 (d, 1H), 8.05 (dd, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.39 (dd, 1H), 8.95 (d, 1H)

实施例 1-9	化合物 No. 45	0.87(t, 3H), 1.22-1.33(m, 18H), 1.87(tt, 2H), 2.31(s, 3H), 2.54(s, 3H), 4.35(t, 2H), 7.43(d, 1H), 7.46(d, 1H), 8.06(dd, 1H), 8.40(dd, 1H), 8.49(d, 1H), 9.04(d, 1H)
实施例 1-10	化合物 No. 46	0.87(t, 3H), 1.23-1.38(m, 22H), 1.89(tt, 2H), 2.32(s, 3H), 2.54(s, 3H), 4.36(t, 2H), 7.44(d, 1H), 7.47(d, 1H), 8.06(d, 1H), 8.41(dd, 1H), 8.50(d, 1H), 9.05(d, 1H)
实施例 1-11	化合物 No. 47	0.87(t, 3H), 1.22-1.33(m, 26H), 1.89(tt, 2H), 2.31(s, 3H), 2.54(s, 3H), 4.36(t, 2H), 7.44(d, 1H), 7.47(d, 1H), 8.06(dd, 1H), 8.41(dd, 1H), 8.50(d, 1H), 9.06(d, 1H)
实施例 1-12	化合物 No. 48	0.84-0.96(m, 9H), 1.25-1.69(m, 18H), 2.05(ddddd, 1H), 2.32(s, 3H), 3.00(t, 2H), 4.24(d, 2H), 7.43(d, 1H), 7.47(d, 1H), 8.02(dd, 1H), 8.40(dd, 1H), 8.47(d, 1H), 9.06(d, 1H)
实施例 1-13	化合物 No. 49(1)	0.85(t, 3H), 0.92(t, 3H), 1.22-1.43(m, 8H), 2.03(ddddd, 1H), 2.13(s, 3H), 4.23(d, 2H), 7.38-7.45(m, 4H), 7.51-7.55(m, 3H), 7.97(dd, 1H), 8.19(s, 1H), 8.37(dd, 1H), 8.91(d, 1H)
实施例 1-14	化合物 No. 49(2)	0.88(t, 3H), 0.98(t, 3H), 1.24-1.50(m, 8H), 2.11(ddddd, 1H), 2.17(s, 3H), 4.27(d, 2H), 7.38-7.45(m, 4H), 7.51-7.55(m, 3H), 8.13(d, 1H), 8.41(dd, 1H), 8.96(d, 1H)
实施例 1-15	化合物 No. 50	0.85(t, 3H), 0.86(t, 3H), 0.93(t, 3H), 1.16-1.50(m, 24H), 1.56-1.70(m, 2H), 2.04(ddddd, 1H), 2.30(s, 3H), 2.98(t, 2H), 4.21(d, 2H), 7.42(d, 1H), 7.46(d, 1H), 8.01(dd, 1H), 8.40(dd, 1H), 8.46(d, 1H), 9.05(d, 1H)
实施例 1-16	化合物 No. 51	0.84(t, 3H), 0.91(t, 3H), 1.16-1.46(m, 8H), 2.01(ddddd, 1H), 2.26(s, 3H), 4.20(d, 2H), 4.39(s, 2H), 7.17-7.33(m, 5H), 7.39(d, 1H), 7.42(d, 1H), 8.02(dd, 1H), 8.38(dd, 1H), 8.51(d, 1H), 8.98(d, 1H)

[0164] 表 3-2

[0165]

	羧酯 化合物	¹ H-NMR(CDC ₃)
实施例 1-17	化合物 No. 53	(1): 0.87(t, 3H), 0.92(t, 3H), 1.27-1.52(m, 8H), 1.42(s, 9H), 1.98-2.14(m, 1H), 2.17(s, 3H), 4.23(d, 2H), 7.16-7.58(m, 6H), 7.95(dd, 1H), 8.22(d, 1H), 8.38(dd, 1H), 8.94(d, 1H) (2): 0.85(t, 3H), 0.97(t, 3H), 1.27-1.52(m, 8H), 1.34(s, 9H), 1.98-2.14(m, 1H), 2.15(s, 3H), 4.27(d, 2H), 7.16- (1)/(2) = 52/48

实施例 1-18	化合物 No. 54	(1) :0.87(t, 3H), 0.97(t, 3H), 1.22-1.46(m, 8H), 1.34(d, 3H), 2.01-2.14(m, 1H), 2.12(s, 3H), 3.41(s, 3H), 3.51(dd, 1H), 3.59(dd, 1H), 4.26(d, 2H), 4.61(ddq, 1H), 6.92(ddd, 2H), 7.41(d, 1H), 7.45(d, 1H), 7.54(ddd, 2H), 7.58(dd, 1H), 8.10(d, 1H), 8.38(dd, 1H), 8.97(d, 1H) (2) :0.85(t, 3H), 0.92(t, 3H), 1.22-1.46(m, 8H), 1.41(d, 3H), 2.01-2.14(m, 1H), 2.17(s, 3H), 3.46(s, 3H), 3.55(dd, 1H), 3.66(dd, 1H), 4.23(d, 2H), 4.68(ddq, 1H), 7.04(ddd, 2H), 7.36(ddd, 2H), 7.44(d, 1H), 7.51(d, 1H), 7.95(dd, 1H), 8.21(d, 1H), 8.41(dd, 1H), 8.95(d, 1H) (1)/(2) = 53/47
实施例 1-19	化合物 No. 55	0.85(t, 3H), 0.92(t, 3H), 1.19-1.46(m, 8H), 2.03(ddddd, 1H), 2.10(s, 3H), 3.18(s, 3H), 3.50(t, 2H), 4.10(t, 2H), 4.21(dd, 1H), 4.23(dd, 1H), 7.09(dd, 1H), 7.11(dd, 1H), 7.18(dd, 1H), 7.40(d, 1H), 7.42(d, 1H), 7.50(ddd, 1H), 8.02(dd, 1H), 8.19(d, 1H), 8.37(dd, 1H), 8.91(d, 1H)
实施例 1-20	化合物 No. 56	0.86(t, 3H), 0.93(t, 3H), 1.16(t, 3H), 1.21-1.49(m, 8H), 1.51(t, 3H), 2.05(ddddd, 1H), 2.14(s, 3H), 3.99(q, 2H), 4.15(q, 2H), 4.23(dd, 1H), 4.25(dd, 1H), 6.60(dd, 1H), 6.61(d, 1H), 7.10(d, 1H), 7.41(d, 1H), 7.43(d, 1H), 8.06(dd, 1H), 8.18(d, 1H), 8.38(dd, 1H), 8.94(d, 1H)
实施例 1-21	化合物 No. 57	1.12(d, 6H), 1.44(d, 6H), 1.49(t, 3H), 2.13(s, 3H), 4.43(q, 2H), 4.48(sep, 1H), 4.65(sep, 1H), 6.56(dd, 1H), 6.56(d, 1H), 7.06(d, 1H), 7.42(d, 1H), 7.44(d, 1H), 8.02(dd, 1H), 8.19(d, 1H), 8.39(dd, 1H), 8.94(d, 1H)
实施例 1-22	化合物 No. 58	0.85(t, 3H), 0.92(t, 3H), 1.21-1.46(m, 8H), 2.03(ddddd, 1H), 2.10(s, 3H), 2.20(s, 3H), 4.23(d, 2H), 7.05(ddd, 1H), 7.10(dd, 1H), 7.14(dd, 1H), 7.41(d, 1H), 7.44(d, 1H), 8.02(dd, 1H), 8.13(d, 1H), 8.38(dd, 1H), 8.93(d, 1H)

[0166] [实施例 2] 感光性组合物 No. 1 的调制

[0167] 在丙烯酸系共聚物 14.0g 中加入 5.90g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、2.70g 实施例 1-1 得到的化合物 No. 1 以及 79.0g 乙基溶纤剂, 充分搅拌, 得到感光性组合物 No. 1。

[0168] 另外, 上述丙烯酸系共聚物通过如下方法得到: 将 20 质量份甲基丙烯酸、15 质量份甲基丙烯酸羟乙酯、10 质量份甲基丙烯酸甲酯和 55 质量份甲基丙烯酸丁酯溶解于 300 质量份乙基溶纤剂中, 在氮气氛下加入 0.75 质量份偶氮二异丁腈后在 70℃ 下反应 5 小时, 由此得到上述丙烯酸系共聚物。

[0169] [实施例 3] 感光性组合物 No. 2 的调制

[0170] 代替实施例 1-1 得到的化合物 No. 1, 使用 2.70g 实施例 1-2 得到的化合物 No. 2, 除此之外, 与实施例 2 同样地得到感光性组合物 No. 2。

[0171] [实施例 4] 感光性组合物 No. 3 的调制

[0172] 代替实施例 1-1 得到的化合物 No. 1, 使用 2.70g 实施例 1-3 得到的化合物 No. 3, 除此之外, 与实施例 2 同样地得到感光性组合物 No. 3。

[0173] [实施例 5] 感光性组合物 No. 4 的调制

[0174] 代替实施例 1-1 得到的化合物 No. 1, 使用 2.70g 实施例 1-4 得到的化合物 No. 7, 除此之外, 与实施例 2 同样地得到感光性组合物 No. 4。

[0175] [实施例 6] 感光性组合物 No. 5 的调制

[0176] 代替实施例 1-1 得到的化合物 No. 1, 使用 2.70g 实施例 1-5 得到的化合物 No. 10, 除此之外, 与实施例 2 同样地得到感光性组合物 No. 5。

[0177] [实施例 7] 感光性组合物 No. 6 的调制

[0178] 代替实施例 1-1 得到的化合物 No. 1, 使用 2.70g 实施例 1-6 得到的化合物 No. 12, 除此之外, 与实施例 2 同样地得到感光性组合物 No. 6。

[0179] [实施例 8] 感光性组合物 No. 7 的调制

[0180] 将 15.0g 二季戊四醇五丙烯酸酯和 3.74g 1,4-丁二醇二缩水甘油醚进行混合, 添加 3.30g 实施例 1 得到的化合物 No. 1 和 78g 乙基溶纤剂, 充分搅拌, 得到感光性组合物 No. 7。

[0181] [实施例 9] 作为碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 8 的调制

[0182] < 步骤 1> 碱显影性树脂组合物 No. 8 的调制

[0183] 加入 1,1-双(4'-环氧丙氧基苯基)-1-(1"-联苯基)-1-环己基甲烷 17.0g、丙烯酸 4.43g、2,6-二叔丁基-对甲酚 0.06g、四丁基乙酸铵 0.11g 和丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 14.3g, 在 120℃ 下搅拌 16 小时。冷却至室温, 加入丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 7.18g、琥珀酸酐 4.82g 和四丁基乙酸铵 0.25g, 在 100℃ 下搅拌 5 小时。进而, 加入 1,1-双(4'-环氧丙氧基苯基)-1-(1"-联苯基)-1-环己基甲烷 5.08g 和丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 2.18g, 在 120℃ 下搅拌 12 小时, 在 80℃ 下搅拌 2 小时, 在 40℃ 下搅拌 2 小时后, 加入丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 13.1g, 作为丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯溶液, 得到目标物的碱显影性树脂组合物 No. 8 (Mw = 4200、Mn = 2100、酸值 (固体成分) 55mgKOH/g)。

[0184] < 步骤 2> 感光性组合物 No. 8 的调制

[0185] 将 2.68g 实施例 9 的步骤 1 得到的碱显影性树脂组合物 No. 8、0.73g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、7.91g 丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯和 5.18g 环己酮进行混合, 添加 1.58g 实施例 1 得到的化合物 No. 1, 充分搅拌, 得到作为碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 8。

[0186] [实施例 10] 作为碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 9 的调制

[0187] < 步骤 1> 碱显影性树脂组合物 No. 9 的调制

[0188] 加入双酚 A 型环氧树脂 (环氧当量为 231) 184g、丙烯酸 58.0g、2,6-二叔丁基-对甲酚 0.26g、四丁基乙酸铵 0.11g 和丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 23.0g, 在 120℃ 下搅拌 16 小时。冷却至室温, 加入丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 35.0g、联苯四甲酸二酐 59.0g 和四正丁基溴化铵 0.24g, 在 120℃ 下搅拌 4 小时。进而, 加入四氢邻苯二甲酸酐 20g, 在 120℃ 下搅拌 4 小时, 在 100℃ 下搅拌 3 小时, 在 80℃ 下搅拌 4 小时, 在 60℃ 下搅拌 6 小时, 在 40℃ 下搅拌 11 小时后, 加入丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 90.0g, 作为丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯溶液, 得到目标物的碱显影性树脂组合物 No. 9 (Mw = 5000、Mn = 2100、酸值 (固体成

分)92.7mgKOH/g)。

[0189] <步骤 2> 感光性组合物 No. 9 的调制

[0190] 将 2.68g 实施例 10 的步骤 1 得到的碱显影性树脂组合物 No. 9、0.73g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、7.91g 丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯和 5.18g 环己酮进行混合,添加 1.58g 实施例 1 得到的化合物 No. 1,充分搅拌,得到作为碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 9。

[0191] [实施例 11] 作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 10 的调制

[0192] 除了进一步加入 2.00g 颜料蓝 15 之外,与实施例 9 同样地得到作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 10。

[0193] [实施例 12] 作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 11 的调制

[0194] 除了进一步加入 3.00g 炭黑之外,与实施例 10 同样地得到作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 11。

[0195] [实施例 13] 感光性组合物 No. 12 的调制

[0196] 除了进一步加入 4.52g 氧化钛之外,与实施例 2 同样地得到感光性组合物 No. 12。

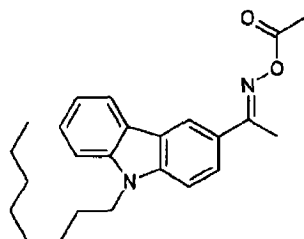
[0197] [比较例 1] 感光性组合物 No. 13 的制造

[0198] 代替实施例 1-1 得到的化合物 No. 1,使用 2.70g 下述 [化学式 23] 所示的比较化合物 1,除此以外,与实施例 2 同样地得到比较用的感光性组合物 No. 13。

[0199] [化学式 23]

[0200] 比较化合物 1

[0201]



[0202] [比较例 2] 作为碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 14 的制造

[0203] 除了使用 1.58g 比较化合物 1 代替 1.58g 实施例 1-1 得到的化合物 No. 1 之外,与实施例 9 同样地得到作为比较用的碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 14。

[0204] 对得到的感光性组合物 No. 1 和比较用的感光性组合物 No. 13 如下地进行硬度试验。试验结果示于表 4 中。

[0205] 另外,对作为碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 8 和作为比较用的碱显影性感光性树脂组合物的感光性树脂组合物 No. 14 如下地进行灵敏度试验。试验结果示于表 5 中。

[0206] <硬度试验>

[0207] 用 #3 的棒涂器将感光性组合物涂布于厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上。使用带有皮式传输机的光照射装置对其照射 80W/cm 的高压汞灯的光。从灯至皮式传输机的距离设为 10cm,皮式传输机的线速度设为 8cm/分钟。固化后在室温下放置 24 小时,然后使用铅笔硬度试验机测定负荷为 1kg 时的铅笔硬度。

[0208] <灵敏度>

[0209] 用 #3 的棒涂器将碱显影性感光性树脂组合物以大约 $1\ \mu\text{m}$ 的厚度涂布于铝基板上。在 60°C 下预烘焙 15 分钟后,利用日本分光株式会社制造的分光照射装置 CT-25CP 并使用超高压汞灯作为光源进行曝光,然后在 25°C 下浸渍于 2.5 质量%碳酸钠溶液中进行显影,充分水洗,测定 365nm 和 405nm 的分光灵敏度。灵敏度是指,由铝板上残留的固化膜层数和 365nm 及 405nm 的射出光量求出的在 365nm 及 405nm 的光下固化所需的最小固化能量。

[0210] 表 4

[0211]

感光性组合物	铅笔硬度
No. 1 (实施例 2)	3H
No. 13 (比较例 1)	1H

[0212] 表 5

感光性组合物	灵敏度 (mJ/cm^2)	
	365nm	405nm
No.8 (实施例 9)	5.9	2.4
No.14 (比较例 2)	18.6	762

[0214] 实施例 2 的感光性组合物 No. 1 的硬度较高,但比较例 1 的感光性组合物 No. 13 不能得到充分的硬度。

[0215] 另外,实施例 9 的碱显影性感光性树脂组合物 No. 8 对于长波长的 365nm 和 405nm 的光具有优良的灵敏度,但比较例 2 的碱显影性感光性树脂组合物 No. 14 由于对 365nm 和 405nm 的光的灵敏度低,所以不得不加大曝光量。

[0216] [实施例 14] 作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 15 的调制

[0217] 将 11.5g 实施例 9 的步骤 1 得到的碱显影性树脂组合物 No. 8、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物 0.3g、炭黑 6.6g、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯 30.0g 和环己酮 30.0g 进行混合,添加 1.0g 实施例 1-17 得到的化合物 No. 54,充分搅拌,得到作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 15。

[0218] [比较例 3] 作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 16 的制造

[0219] 除了使用 1.0g 比较化合物 1 代替实施例 1-17 得到的化合物 No. 54 之外,与实施例 14 同样地得到作为比较用的着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 16。

[0220] 对得到的感光性组合物 No. 15 和比较用的感光性组合物 No. 16 如下地进行评价。试验结果示于表 6 中。

[0221] 在玻璃基板上旋涂 (900r. p. m、10 秒钟) 着色碱显影性感光性树脂组合物,在 70°C 下预烘焙 20 分钟。使用规定掩模,使用高压汞灯作为光源进行曝光,然后在 25°C 下浸渍于 2.5 质量%碳酸钠溶液中 40 秒钟进行显影,充分水洗。水洗干燥后,在 230°C 烘焙 1 小时使图案定影,对得到的图案进行以下项目的评价。

[0222] <灵敏度>

[0223] 曝光时,将能够以 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量形成图案者设定为 a,将如果不用 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行曝光就不能形成图案者设定为 b,将如果不用 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行曝光就不能形成图案者设定为 c。

[0224] < 析像度 >

[0225] 曝光显影时,将即便线宽为 $8\ \mu\text{m}$ 以下也能够良好地形成图案者设定为 A,将如果线宽为 $10 \sim 30\ \mu\text{m}$ 则能够良好地形成图案者设定为 B,将如果线宽不为 $30\ \mu\text{m}$ 以上则不能良好地形成图案者设定为 C。

[0226] < 粘附性 >

[0227] 对显影得到的图案的剥落进行观察,将未观察到图案剥落者设定为 O,将观察到一部分剥落者设定为 X。

[0228] 表 6

[0229]

感光性组合物	灵敏度	析像度	粘附性
No. 15(实施例 14)	a	A	O
No. 16(比较例 3)	c	C	X

[0230] 实施例 14 的作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 15 具有高的灵敏度并且析像度优良。另外,与基板的粘附性优良,也未观察到图案的剥落。

[0231] 与之相反,比较例 3 的作为着色碱显影性感光性树脂组合物的感光性组合物 No. 16 具有低灵敏度,析像度和与基板的粘附性也低。

[0232] 本发明的脲酯化合物由于具有优良的感光性,特别是对长波长的 365nm (i 线) 和 405nm (h 线) 的亮线具有优良的灵敏度,所以作为光聚合引发剂是有用的。