



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97118239.6

[43]公开日 1998年3月18日

[11] 公开号 CN 1176405A

[22]申请日 97.9.9

[30]优先权

[32]96.9.10 [33]US[31]707,020

[32]97.3.12 [33]US[31]820,322

[71]申请人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 C·H·常 A·玛 T·H·恩吉因

H·J·艾弗斯

H·S·拉弗

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进光象质量的方法

[57]摘要

本发明涉及一种提高光象质量和分辨率的方法，该法通过将所选数量的聚合抑制剂加到使用的可光固化的树脂组合物中，以致在未直接被光照射的区域中可光固化的树脂的光聚合受到抑制。

## 权 利 要 求 书

1. 一种减少由散射光在可光聚合的材料中引起的不希望出现的聚合和提高由光照射所述的可光聚合的材料形成的最终显影图象的质量和分辨率的方法，其中该方法包括将有效抑制数量的抑制剂加到可光聚合的材料中，所述的抑制剂选自 N-氧基化合物或硝酰基化合物、醌的甲基化物、亚硝基化合物、galvinoxyl、吩噻嗪类、氢醌类和有选择的酚类，其中所述抑制剂的数量足以阻止或减少由散射光引起的聚合，但不足以阻止光直接照射的可光聚合的材料聚合。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合抑制剂存在的有效抑制量为组合物总重的 0.0001-0.2% (重量)。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合抑制剂是二叔丁基硝酰基化合物，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮，

乙酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

2-乙基己酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

硬脂酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯

苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

4-叔丁基苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

琥珀酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

己二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

癸二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

正丁基丙二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

邻苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

间苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

六氢对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

N, N'-双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二酰胺，

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺，

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基琥珀酰亚胺，

2, 4, 6-三(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)异氰酸酯，

2, 4, 6-三[N-丁基-N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]-S-三嗪，或

4, 4'-亚乙基双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)。

4. 根据权利要求1的方法，其中聚合抑制剂是癸二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯；4-亚苄基-2, 6-二叔丁基环己-2, 5-二烯酮；或1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶。

5. 根据权利要求1的方法，其中光为光化光。

6. 根据权利要求1的方法，其中通过光掩模进行照射。

7. 一种制备凸印板、抗蚀剂、焊料掩模或网版印刷模板的光敏树脂组合物，它含有按(A)、(B)、(C)和(D)组分的总重计，(A) 5-98%(重量)选自预聚物、粘合剂聚合物的聚合物及其混合物；(B) 1.0-94%(重量)乙烯属不饱和单体；(C) 0.001-10%(重量)光聚合引发剂，选自苯乙酮及其衍生物、苯偶姻及其衍生物、二苯酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、咕吨酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物；以及这些引发剂中一种或多种的混合物；(D) 0.0001-0.2%(重量)选自硝酰

基化合物、醌的甲基化物、吩噻嗪类、氢醌类、有选择的酚类、亚硝基化合物和 galvinoxyl 的聚合抑制剂。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中还含有组分 (E)，按组合物的总重计，组分 (E) 为 0.05 - 10% (重量) 含有 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶部分的受阻胺。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中硝酰基化合物是：二叔丁基硝酰基化合物，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮，

乙酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

2-乙基己酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

硬脂酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

4-叔丁基苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

琥珀酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

己二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

癸二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

正丁基丙二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

邻苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

间苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯，

六氢对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，

N, N'-双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己

二酰胺，

N - (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - 己内酰胺，

N - (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 十二烷基琥珀酰亚胺，

2, 4, 6 - 三 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 异氰酸酯，

2, 4, 6 - 三 [N - 丁基 - N - (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基)] - S - 三嗪，或

4, 4' - 亚乙基双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 3 - 酮)。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中聚合抑制剂是癸二酸双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 酯，4 - 亚苄基 - 2, 6 - 二叔丁基环己 - 2, 5 - 二烯酮；或 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羟基哌啶。

11. 选自 N - 氧基或硝酰基化合物、醌的甲基化物、亚硝基化合物、galvinoxyl、吩噻嗪类、氢醌类和有选择的酚类的聚合抑制剂的应用，用于减少散射光在可光聚合材料中引起的不希望出现的聚合以及提高光照射所述的可光聚合的材料形成的最终显影图象的质量和分辨率。

# 说明书

## 改进光象质量的方法

本发明涉及一种用以下方法来改进光象的质量和分辨率的方法，即：将所选数量的聚合抑制剂加到所用的可光固化的树脂组合物中，以致在未被光直接照射的那些区域中，可光固化的树脂的光聚合受到抑制。所述的光可为可见光、红外光、光化光或激光。

美国专利 4264705、4427759、4431723、4442302、4517279、4540649 和 4716094，加拿大专利 1267475 以及欧洲专利 335247 公开了多层弹性体印刷板、苯胺印刷板以及用于制备这些板相关的可光聚合的组合物。由这些代表性专利可清楚知道，对制备合格的印刷板有许多要求，但在这些要求中主要的是光象必需有最高的质量。也就是说，除了耐用性和耐水基油墨或溶剂基油墨的降解和侵蚀外，良好的分辨率或清晰界限的图象是最重要的。欧洲专利 335247 公开，为了使固化的产物稳定，还应有受阻胺存在。

美国专利 4216019、欧洲专利 252150 和世界专利 95/12148 公开了制造耐溶剂/水的模版的网版印刷模版组合物的制备方法。这些模版用于得到有良好分辨率和质量的网版印刷图象。

使用模版组合物的一般方法包括将光敏的模版组合物涂覆到网版上、使组合物干燥；适当地通过光掩模使模版对光化射线曝光成象；任选地使图象干燥；用碱性显影溶液处理模版或用含水的碱性油墨处理干燥的模版和印刷基材。

美国专利 4517279 公开含有所选羧基和丙烯腈含量的高分子量丁二烯/丙烯腈共聚物、可光聚合的乙烯属不饱和单体和光引发剂用作可光聚合的树脂组合物。美国专利 4716094 公开乙烯属不饱和预聚物、乙烯属不饱和单体、光引发剂和表面粘性改性剂（得到不粘手的表面）用作可光聚合的组合物。

美国专利 4666821 公开了用可光聚合的组合物制备热熔体焊料掩模。

美国专利 4824765 公开了在一般的光成象法中水溶性光引发剂用于制备印刷板、网版印刷模板、焊料掩模、平版印刷和活版印刷版、抗蚀剂、UV 固化油墨、护膜漆以及抗磨或抗划痕涂料。

美国专利 5501942 提出一种制备焊料掩模或抗蚀剂的典型方法，它包括将光敏的组合物涂覆到基材上；从组合物中除去水，以便在基材上形成光敏膜；用光化光按所需的图案使涂覆的基材曝光；用含水溶剂或含水的碱性溶液除去未曝光区域的所述涂层，以便在未曝光区域得到未覆盖的基材；使基材上的涂层热固化或 UV 固化。

欧洲专利 261910 和 295944 公开了适用于制备高耐水基油墨的凸印板的可水显影的光敏树脂板。

从这些专利和技术通常可清楚知道，制备印刷板、焊料掩模或任何其他上述的最终应用的步骤都涉及到有以下组分的可光聚合的组合物：

- (a) 含有一些可聚合的或可交联的基团的聚合物或预聚物；
- (b) 乙烯属不饱和单体；
- (c) 光引发剂或光活化的阳离子催化剂；以及任选
- (d) 旨在使最终聚合的或固化的最后产物的某些方面改性的其他化合物。

这些专利指出，光化照射用来使液体的可光聚合的树脂组合物聚合，以制备模版、印刷板、抗蚀剂或焊料掩模，但没有一个专利提出，通过将聚合抑制剂加到可光聚合的树脂组合物中可大大提高光象的质量或稳定性。

光成象技术被用于许多领域，如印刷板、抗蚀剂和焊料掩模应用场合。光掩模总是用在使图象转移到光敏材料或可光聚合的材料上的应用场合。该法从光化光照射到放在光掩模下的光敏材料上开始。在入射光通过光掩模的透明部分或明露部分射在光敏材料上的场合下，所述的材料通过聚合步骤或交联步骤变硬。在照射的光被光掩模屏蔽的场合下，在光掩模下的光敏材料不接收入射的光化光，因此仍保持未聚合的状态。在所述的光象显影过程中，未聚合的材料然后从已聚合的材料中除去，后一材料变成光象。

理论上，这样的图象应是清楚的、清晰的和最高质量的。但是，在实践中，当光通过光掩模时，或当激光射出光掩模时，激光束照射产生所述光散射，由于光散射引起问题。这一结果由如下的事实产生：任何光掩模都有一定的厚度，它引起入射光的某些散射。同样，配方中的杂质或填充料本身也可引起入射光的某些散射。散射的入射光使光掩模明露部分的准确尺寸以外不希望聚合的地方出现某些聚合。在印刷板的情况下，不希望出现的聚合将产生反象充斥过量的聚合物，以致使印刷图象失去清晰度和明晰度。在电子学应用场合的情况下，不希望出现的聚合将充斥两线之间，也降低了所需图象的分辨率。

应当指出，本方法涉及正性光刻胶和负性光刻胶，因为每类光刻胶都需要高分辨率图象。

本发明涉及一种阻止或至少减少由散射的入射光所引起的可光聚合的材料不希望出现的聚合的方法。所述的方法涉及将有效抑制量的单体聚合抑制剂加到可光聚合的材料中。这种抑制剂足以在入射光散射和不直接入射在材料上时阻止聚合，但它又不足以阻止在入射光直接照射到材料时出现的聚合。按光抑制剂的浓度计，有效抑制量可在 0.1 - 20% (重量) 范围内，或按树脂组合物的重量计，有效抑制量可在 0.0001-0.2% (重量) 范围内。

更具体地说，本发明涉及这样一种方法：减少由散射光在可光聚合的材料中引起的不希望出现的聚合，以及提高通过光照射所述的可光聚合材料形成的最终显影图象的质量和分辨率，其中该法包括将有效抑制量的抑制剂加到可光聚合的材料中，抑制剂选自 N-氧基化合物或硝基氧化物、醌的甲基化物、亚硝基化合物、吩噻嗪、氢醌类和有选择的酚类，其中所述抑制剂的数量足以阻止或减少由散射光引起的聚合，但又不足以阻止光直接照射的可光聚合的材料聚合。

应当指出，本发明不在于可光聚合材料的准确定义，或所用的光化光照射设备的相同性，或都是常规的光引发剂或可光聚合溶液的其他组分的性质，而是在于将聚合抑制剂加入以提高所得到的光象的质量这一事实。

用于本方法的组合物还可含有与上述 N-氧基抑制剂不同的有效稳定



数量的受阻胺。这种受阻胺和由N-氧基抑制剂得到的任何残留物也可提高由本方法制得的印刷板的贮存稳定性。在板中的残留自由基抑制剂可起自由基清除剂作用，以防止印刷板由氧化和/或光降解造成的损坏。应当指出，本N-氧基抑制剂可清除自由基，以形成NOR-受阻胺。已知NOR-受阻胺本身对有机基材是有效的稳定剂。由于本N-氧基聚合抑制剂对本产物有某种附加的稳定作用，因此它们的使用有附加的好处。

应当指出，大多数印刷过程都在高速下进行，因而印刷板和印刷基材之间的摩擦产生热量。因此，可能很容易出现氧化。对于防止板的降解来说，任何残留的自由基抑制剂或加入的受阻胺稳定剂都是有好处的。

自由基抑制剂的加入还提高了印刷板的耐水性。因此，当水基油墨作用时，由于图象溶胀较少，有可能保持其图象的分辨率。同样，自由基抑制剂的加入还提高了印刷板的耐化学品性。附加的受阻胺的存在使印刷板的耐热性和耐光化引起的降解提高。

聚合抑制剂的有效抑制量优选为组合物总重的0.0001-0.2%（重量）。

适用于本发明的抑制剂是硝酰基化合物、醌的甲基化物、吩噻嗪、氢醌类、有选择的酚类、亚硝基化合物、galvinoxyl [2,6-二叔丁基- $\alpha$ -(3,5-二叔丁基-4-氧-2,5-亚环戊二烯-1-基-对-甲苯氧基, 自由基]等。

特别有意义的一些具体的硝酰基化合物如下：

二叔丁基硝酰基，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮，

乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯

2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯，

硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯，

苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯，

4-叔丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯，

琥珀酸双(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯，

己二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,  
癸二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,  
正丁基丙二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

邻苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,  
间苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

六氢对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-  
基)酯,

N, N'-双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己  
二酰胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-己内酰  
胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基  
琥珀酰亚胺,

异氰酸2,4,6-三(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

2,4,6-三-[N-丁基-N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基  
哌啶-4-基)]-S-三嗪, 以及

4,4'-亚乙基双-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)  
特别优选作为聚合抑制剂的是癸二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6  
-四甲基哌啶-4-基)酯; 4-亚苄基-2, 6-二叔丁基-环己-2,  
5-二烯酮; 或1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-烷基哌啶。

优选其中光为光化光的方法。也优选其中通过光掩模进行照射的方  
法。

本发明特别优选的实施方案涉及制备凸印板的光敏树脂组合物, 按组  
分(A)、(B)、(C)和(D)的总重计, 它含有:

(A) 5 - 98 % (重量) 选自预聚物、粘合剂聚合物的聚合物及其混合物,

(B) 1.0 - 94 % (重量) 乙烯属不饱和单体或其混合物。

(C) 0.001 - 10 % (重量) 光聚合引发剂, 选自苯乙酮及其衍生物、苯偶姻及其衍生物、二苯酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、咕吨酮及其衍生物、噻吨酮及其混合物, 以及这些抑制剂中一种或多种的混合物,

(D) 0.0001 - 0.2 % (重量) 聚合抑制剂, 选硝酰基化合物、醌的甲基化物、吩噻嗪、氢醌类、有选择的酚类、galvinoxyl 化合物和亚硝基化合物。

特别优选的实施方案是当上述组合物还含有按组合物的总重计, 0.05 - 10 % (重量) 组分 (E), 它为含有 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶部分的受阻胺。

可用于本方法的乙烯属不饱和单体或低聚物包括天然橡胶、合成橡胶、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、不饱和聚酯苯乙烯、乙烯基醚类和乙烯基功能树脂以及上述单体或低聚物或共聚物的衍生物。

可用于本发明方法的不同类光引发剂包括苯偶姻和苯偶姻醚衍生物、苯偶酰缩酮衍生物、 $\alpha, \alpha$ -二烷氧基苯乙酮衍生物、 $\alpha$ -羟烷基苯酮衍生物、 $\alpha$ -氯烷基苯酮衍生物、酰基氧化膦、酰基硫化膦、苯基乙醛酸衍生物、O-酰基- $\alpha$ -肟酮衍生物、二苯酮及其衍生物、Michler 酮、噻吨酮及其衍生物、金属茂化合物、双咪唑及其衍生物, 以及上述的所有聚合物键联的化合物。

更具体地说, 适合的光引发剂体系的例子是芳族羰基, 如苯偶姻; 苯偶姻烷基醚, 如异丙基醚或正丁基醚;  $\alpha$ -取代的苯乙酮, 优选苯偶酰缩酮, 如苯偶酰二甲基缩酮; 或 $\alpha$ -卤素取代的苯乙酮, 如三氯甲基-对-叔丁基苯基酮或吗啉代甲基苯基酮; 或二烷氧基苯乙酮, 如二乙氧基苯乙酮; 或 $\alpha$ -羟基苯乙酮, 如 1-羟基环己基苯基酮; 或二苯酮类, 如二苯酮或双(4-二甲基氨基)二苯酮; 或金属茂引发剂, 如钛茂引发剂, 如双( $\pi$ -甲基环戊二烯基)双( $\sigma$ -五氟苯基)钛(IV); 或与可光还原的染料结合的



锡烷，如与亚甲基兰或孟加拉粉红结合的二甲基苄基锡烷；或与在 $\alpha$ 碳原子上至少有一个氢原子的胺结合的醌或噻吨酮，如与双（4-二甲基氨基）二苯酮或三乙醇胺结合的蒽醌、苯并醌或噻吨酮；或噻吨酮，如烷基或卤素取代的噻吨酮，如2-异丙基噻吨酮或2-氯噻吨酮；或酰基磷化物；或电子转移体系，如与吸收光的电子受体结合的硼酸盐；或与胺类或其他共引发剂结合的可光还原的染料。

适合的可光聚合的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体和低聚物也是已知的，如在欧洲专利 115354 中公开的。特别优选的是二丙烯酸二乙二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三丙烯酸季戊四醇酯或环氧丙烯酸酯、双酚 A、酚或甲酚清漆、聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。环氧丙烯酸酯还可用羧酸酐按常用的方法改性。

除了受阻胺组分（E）稳定剂外，许多其他的添加剂也可存在，如染料、增塑剂、粘合促进剂、乳化剂、颜料、链转移剂、增感剂、增固剂如胺类、溶剂、流动控制剂等。

优选的是含有外加组分（E）的组合物，其中聚合抑制剂选自硝酰基化合物、醌的甲基化物、吩噻嗪类、氢醌类、有选择的酚类、亚硝基化合物和 galvinoxyl。

更优选的是含有外加组分（E）的组合物，其中硝酰基化合物是：

二叔丁基硝酰基，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇，

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮，

乙酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

2-乙基己酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

硬脂酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

4-叔丁基苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯，

琥珀酸双（1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基）酯，

己二酸双（1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基）酯，



癸二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,  
正丁基丙二酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

邻苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

间苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

六氢对苯二甲酸双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)  
酯,

N,N'-双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二  
酰胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-己内酰  
胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基  
琥珀酰亚胺,

2,4,6-三(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)异氰  
酸酯,

2,4,6-三[N-丁基-N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌  
啶-4-基)]-S-三嗪, 或

4, 4'-亚乙基双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-  
酮)。

最优选的是含有外加组分(E)的组合物, 其中聚合引发剂是癸二酸  
双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯; 4-亚苄基  
-2, 6-二叔丁基环己-2, 5-二烯酮或1-氧基-2, 2, 6, 6  
-四甲基-4-羟基哌啶。

至于射线源, 任何能得到适合的光照射的来源都是适合的, 如汞灯、  
荧光灯、激光等。

虽然主要使用光引发剂，但是在本发明中也可使用包括自由基和阳离子引发剂或光/热引发剂在内的混合引发剂体系。

虽然通过光掩模产生光的散射是一普遍的问题，但光也可通过可能存在于配方中的杂质或填充料产生散射。在厚的印刷板中，情况尤其是如此。另外，在不需光掩模的场合下还存在成象技术问题。例如，可用激光通过可光聚合的配方扫描或将激光聚焦到固体的可聚合材料上的方法进行成象，制成三维图象。这可用于这样的应用场合，如立体平版印刷和全息摄影术。

本发明的另一目的是选自 N - 氧基化合物或硝酰基化合物、醌的甲基化物、亚硝基化合物、galvinoxyl、吩噻嗪类、氢醌类和有选择的酚类的聚合抑制剂用于减少散射光在可光聚合材料中引起的不希望出现的聚合以及提高光照射所述的可光聚合材料形成的最终显影图象的质量和分辨率。

以下实施例用来说明本发明，但不打算用任何方式限制本发明的范围。

### 实施例 1

#### 印刷板应用

将含有 70 份脂族二丙烯酸酯、20 份环氧化大豆油丙烯酸酯和 10 份二丙烯酸 1, 6 - 己二醇酯的液体光聚合物混合物作为光敏材料来制作印刷板。光源为装有 12 VHO 低压汞弧荧光灯的 NAPP Model 9000 Napprinter 装置。光掩模是 Sayce Logarithmic Test Chart (SLTC)。SLTC 在光聚合物成象和后者显影后得到一系列光带。在两凸光带之间的深度被测量，并含有和不含自由基聚合抑制剂的各种试验配方之间进行比较。当光带的识别号变大时，两光带之间的空间逐渐变窄。因此，两凸光带之间的深度变浅。

Flexo Plate Test Chart 也用作评价图象质量的试验对象。当其识别线数变小时，由几种逐渐变窄的相反光带组成 Flexo Plate Test Chart。

下表 I 表明，在相同的曝光条件下，通过将少量自由基抑制剂加到试验配方中可提高反象的质量。在配方中不含自由基抑制剂的情况下，空间 15<sup>#</sup> 的反象深度为 0.61 毫米；通过将 0.001% (重量) 抑制剂 A 加到试验

配方中以防止散射光引发不希望出现的聚合，相同空间 15<sup>#</sup>的反象深度为 0.71 毫米。这一点说明通过使用自由基抑制剂可使得到的反象质量提高 17.4 %。这就意味着，在光带之间有较少的充斥，以致图象更洁净、更清晰、更深并有更好的分辨率。

在使用 0.001% (重量) 抑制剂 B 的情况下，空间 15<sup>#</sup>的反象深度为 1.26 毫米，或者比在配方中不含抑制剂时的象深提高 107 %。

表 I  
各种抑制剂的应用\*

空间[毫米]

抑制剂**	抑制剂 浓度%	# 15	# 16	# 17	# 18	# 19	# 20
无	0	0.61	0.56	0.53	0.47	0.44	0.40
A	0.0001	0.88	0.78	0.73	0.65	0.62	0.53
A	0.001	0.71	0.67	0.59	0.59		
B	0.0001	0.67	0.58	0.55	0.52	0.48	0.43
B	0.001	1.26	1.24	1.20	1.11	0.95	1.04
C	0.0001	0.64	0.57	0.53	0.49	0.45	0.43
C	0.001	0.79	0.73	0.68	0.65	0.58	0.54
D	0.0001	0.39	0.63	0.59	0.51	0.49	0.42
D	0.001	0.57	0.51	0.48	0.44	0.42	0.37
D	0.01	0.59	0.53	0.50	0.49	0.43	0.39
E	0.0001	0.37	0.35	0.32	0.30	0.30	0.30
E	0.001	0.39	0.36	0.38	0.28	0.34	0.34
E	0.01	0.49	0.41	0.45	0.40	0.38	0.35
F	0.0001	0.50	0.47	0.44	0.39	0.38	0.34
F	0.001	0.50	0.46	0.44	0.40	0.39	0.34
F	0.01	0.49	0.40	0.41	0.39	0.35	0.32

\*所用的光引发剂为 1.5% (重量) 2, 2 - 二甲氧基 - 2 - 苯基苯乙酮,



Irgacure<sup>®</sup> 651 (Ciba-Geigy 公司)。曝光时间对于底板为 60 秒，对于图象为 30 秒。液体印刷板配方样需要两次曝光来完成制板过程。一次曝光用于底板形成，而另一次曝光用于图象形成。有几种方法来评价在板中抑制剂的影 响。一个实验采用不变的曝光时间，而不管抑制剂对光聚合过程的影响。一般认为，由于曝光时间不变，对于表 I 和 II 给出的实施例，不是底板厚度就是图象的凹凸可能是不相同的。所以，图象分辨率的提高可能不能归因于配方中的抑制剂。为了证实表 I 和 II 中的结果，进行了另一实验，见表 III。制备了两类液体印刷板。包括底板厚和凹凸厚的板的总厚度为 250 密耳 (6.35 毫米) 和 67 密耳 (1.70 毫米)。这两种厚度通常是于商业板中。这一实验的目的是要得到相同的底板厚度和凹凸厚度，以及评价抑制剂对图象分辨率的影响。为了达到这一目的，采用不同的曝光时间。表 III 所示的结果证明，抑制剂适用于提高图象的分辨率。在每一空间两光带之间的深度以毫米为单位测量。试验对象是 Sayce Logarithmic Test Chart (SLTC)。

\*\*A 为癸二酸双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 酯。

B 为一种醌的甲基化物，4 - 亚苄基 - 2, 6 - 二叔丁基环己 - 2, 5 - 二烯酮。

C 为 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羟基哌啶。

D 为 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基肉桂酸正十八烷基酯，Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba-Geigy 公司)。

E 为 2, 6 - 二硝基 - 4 - 甲基苯酚。

F 为 4 - 甲氧基苯酚。

在不同的试验条件下，通过调节曝光时间使含有或不含抑制剂的试验配方得到相同的底板厚度是可能的，如表 II 所示。显然，甚至当使用不同的光引发剂浓度时，将聚合抑制剂加到配方中也可提高形成的反象的深度。



表 II  
各种光引发剂的应用\*

空间[毫米]

光引发剂**	抑制剂 A 浓度%	# 15	# 16	# 17	# 18	# 19	# 20
1	0	0.61	0.56	0.53	0.47	0.44	0.40
1	0.0001	0.88	0.78	0.73	0.65	0.62	0.53
1	0.001	0.71	0.67	0.59	0.59		
2	0	0.32	0.30	0.28	0.25	0.22	
2	0.0001	0.36	0.36	0.34	0.31	0.26	0.26
3	0	0.32	0.32		0.24	0.26	0.24
3	0.0001	0.33	0.36	0.29	0.28	0.24	0.25

\*抑制剂 A 为癸二酸双 (1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 酯。两光带之间的深度以毫米测量, 而试验对象是 Sayce Logarithmic Test Chart。用光引发剂 2 进行的实验底板厚为 75 密耳 (1.91 毫米), 而用引发剂 3 进行的实验为 79 密耳 (2 毫米)。

\*\*光引发剂 1 为 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, Irgacure<sup>®</sup> 651 (Ciba-Geigy 公司)。

光引发剂 2 为双 (2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基苯基) 氧化磷。

光引发剂 3 为 2-苄基-2-(N, N-二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮, Irgacure<sup>®</sup> 369 (Ciba-Geigy 公司)。

表 III  
抑制剂在液体印刷板中的作用\*

250 密耳 (6.3 毫米) 厚板

			线				
%光引发剂**	抑制剂 A 浓度%	底板厚 密耳 (毫米)	#30	#15	#10	#7	#5
0.8	0	118(2.98)	11.5	3.35	1.8	1.4	
0.8	0.005	108(2.73)	16.5	5.65	2.8	2.0	1.25
0.5	0	129(3.26)	3.95	2.65	2.1	1.45	
0.5	0.005	120(3.03)	17.7	5.85	2.45	2.3	1.8
67 密耳 (1.7 毫米) 厚板							
0.8	0	45(1.14)	5.4	2.25	2.1	1.5	
0.8	0.005	33(0.84)	13.5	3.75	1.55		
0.8	0.01	48(1.22)	8.9	3.9	2.8	1.9	

\*抑制剂 A 为癸二酸双 (1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 酯。两光带之间的深度以毫米测量, 而试验对象为 Sayce Logarithmic Test Chart。

\*\*光引发剂为 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, Irgacure<sup>®</sup> 651 (Ciba-Geigy 公司)。

总地说, 实施例 1 中给出的数据表明, 在相同的曝光条件下, 可得到不同的底板厚度, 或可通过调节曝光时间, 得到相同的底板厚度。在两种情况下, 反象的质量都可通过将少量有效数量的聚合抑制剂加到可光固化的配方中得到提高, 这一改进与底板的厚度无关。

## 实施例 2

### 电子应用

按以下步骤制备双包装的焊料掩模配方。第一组合物通过将以下组分在室温下混合来制备: 25.4 份重甲基丙烯酸羟乙基部分酯和苯乙烯-顺酐共聚物 [SMA 1000 (Arco 化学公司; 比值 45: 55)]; 6.44 份重乙二醇单丁醚乙酸酯; 4.97 份重酸改性的双酚 A 基环氧树脂的丙烯酸酯 (Novacure<sup>®</sup> 3800, Interez 公司); 1.84 份重乙氧基化的在三丙烯酸三羟甲基丙烷酯; 2.0 份重三丙烯酸三羟甲基丙烷酯; 0.93 份重 Modaflow 流动促进剂; 0.92 份重释放剂; 7.37 份重 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙酮-1-(Irgacure<sup>®</sup> 907, Ciba-Geigy 公司); 和 1.33 份重噻吨酮光引发剂。

第二组合物通过 14.89 份重环氧甲酚清漆树脂 (Epon<sup>®</sup> DPS 164, Shell

公司); 7.35 份重酚醛清漆 (Araldite<sup>®</sup> EPN 1138, Ciba - Geigy 公司) 和 9.10 份重乙二醇单丁酯乙酸酯混合来制备。最后加入 3.66 份重煅制氧化硅 (Carbosil<sup>®</sup> M-5, Cabot 公司)。

将两组合物在室温下用搅拌混合, 然后用三辊研磨机磨碎。将 1 - 2 密耳厚的生成混合物的涂层用 3<sup>#</sup> 棒沉积在铜板上。涂层在 80 °C 下干燥约 25 分钟然后冷却到室温后, 得到不粘手的涂层。将涂覆的印刷板放在真空板上, 负性光掩模放在顶面。然后用薄的透明聚乙烯膜覆盖在印刷板上, 并经约 400 毫焦耳 UV 照射。在 50 °C 下用 1% 碳酸钠水溶液洗涤 1 分钟使图象显影。固化聚合物在印刷板上生成的图象用 2.4 焦耳中压汞灯进行后固化, 最后在 150 °C 炉中烘烤 1 小时。

“Microcopy Resolution Test Chart” 用作光掩模来评价图象的分辨率。试验图有 18 个图案, 每一图案有不同的数字。每一数字表示图案的分辨率。得到的数字越高, 则达到的图象分辨率越好。结果见下表 IV。

表 IV  
抑制剂对焊料掩模分辨率的影响

抑制剂 A(浓度%)	分辨率等级
0	2.5
0.005	2.5
0.01	2.5
0.05	4
0.1	9
0.15	9
0.2	10
0.3	10
0.5	10

\*抑制剂 A 为癸二酸双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 酯。

从表 IV 给出的结果可清楚看出, 将少量自由基抑制剂加到焊料掩模配



方中可明显提高图象的分辨率。不含抑制剂的配方可得到的最好图象分辨率为 2.5，而通过将 0.05% 或 0.1% 抑制剂 A 加到配方中，图象的分辨率分别为 4 和 9。