



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101142252 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200680008586.X

(22) 申请日 2006.03.15

(30) 优先权数据

073223/2005 2005.03.15 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.09.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/305620 2006.03.15

(87) PCT申请的公布数据

W02006/103979 EN 2006.10.05

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 野泽金男 大野胜俊 服部阳太郎

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08G 18/81 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

C07C 265/12 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 10-316759 A, 1998.12.02, 实施例 1.

JP 特开平 9-316046 A, 1997.12.09, 说明书第 0015 段, 实施例 1.

审查员 庞明娟

权利要求书 10 页 说明书 51 页 附图 8 页

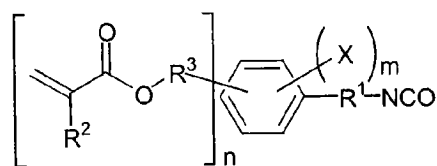
(54) 发明名称

包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物及其制备方法

(57) 摘要

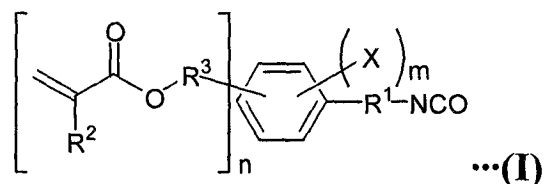
本发明提供了一种单体, 该单体反应性优异、可给予高耐热性和高折射率, 并在分子中具有两个或更多个聚合性能不同的可聚合官能团和芳环。本发明还提供了制备所述单体的工业有利方法。该单体是包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 由式 (I) 代表, 其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为卤原子或吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$ 。

CN 101142252 B



(I)

1. 包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 所述化合物由式 (I) 代表:



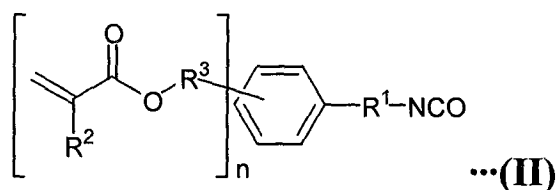
其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$ 。

2. 根据权利要求 1 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其中在式 (I) 中 R^3 为单键。

3. 根据权利要求 1 或 2 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其中在式 (I) 中 n 为 1。

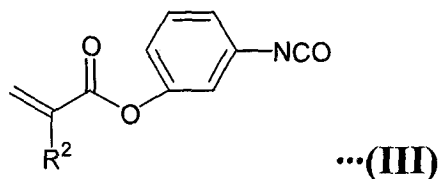
4. 根据权利要求 1 或 2 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其中在式 (I) 中 R^1 为单键。

5. 根据权利要求 1 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其由式 (II) 代表:



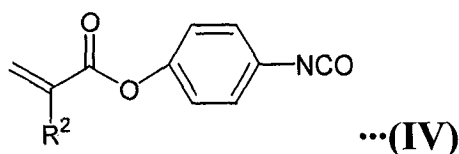
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 n 如式 (I) 中定义。

6. 根据权利要求 1 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其由式 (III) 代表:



其中 R^2 为氢原子或甲基。

7. 根据权利要求 1 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其由式 (IV) 代表:



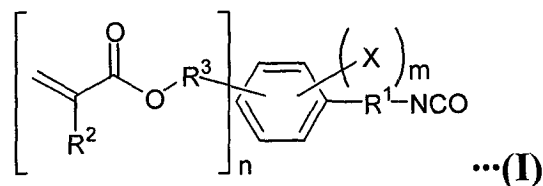
其中 R^2 为氢原子或甲基。

8. 根据权利要求 1 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其中在式 (I) 中, 相对于在芳环上的含异氰酸酯基, 包含所述 (甲基) 丙烯酰氧基的取代基具有 $-0.2 < \sigma < 0.8$ 的取代基常数 σ 。

9. 根据权利要求 1 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其中 X 独立地为

卤原子。

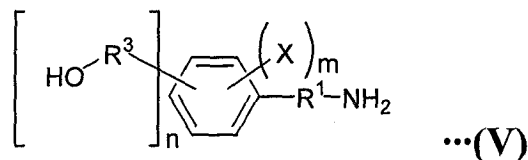
10. 制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,所述化合物由式(I)代表:



其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

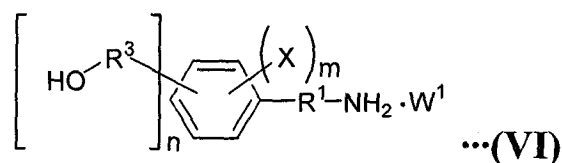
所述方法包括下面步骤 (1)-(4):

(1) 从羟基苯基胺化合物和无机酸得到羟基苯基氨基无机酸盐化合物的步骤,所述羟基苯基胺化合物由式(V)代表:



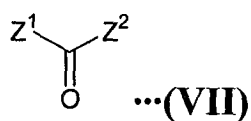
其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义,

所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物由式 (VI) 代表:



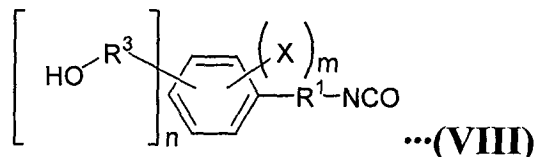
其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义,和 W^1 是所述无机酸;

(2) 从在步骤 (1) 中得到的所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物和式 (VII) 代表的化合物得到羟基苯基异氰酸酯化合物的步骤:



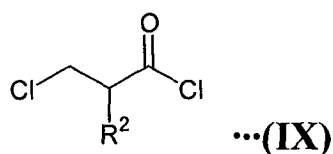
其中 Z^1 和 Z^2 各自为氟原子、氯原子、溴原子、咪唑、吡唑或 $\text{R}'\text{O}-$, 其中 R' 为 1-6 个碳原子的可具有支链的烷基或烯基、或可具有取代基的芳基,

所述羟基苯基异氰酸酯化合物由式 (VIII) 代表:



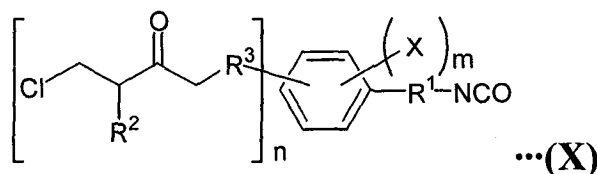
其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义;

(3) 从所述步骤 (2) 中得到的羟基苯基异氰酸酯化合物和式 (IX) 代表的化合物得到包含异氰酸酯基的苯基酯化合物的步骤:



其中 R^2 如式 (I) 中定义,

所述包含异氰酸酯基的苯基酯化合物由式 (X) 代表:



其中 R^1 、 R^3 、 X 、 m 和 n 如式 (I) 中定义;

和

(4) 在碱性氮化合物存在下,将在所述步骤 (3) 中得到的包含异氰酸酯基的苯基酯化合物进行脱氯化氢的步骤。

11. 根据权利要求 10 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中 X 独立地为卤原子。

12. 根据权利要求 10 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中所述无机酸是选自硫酸、硝酸、氢氯酸、碳酸和磷酸中的至少一种酸。

13. 根据权利要求 10 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中在所述步骤 (1)–(4) 中的反应是在溶剂中进行的。

14. 根据权利要求 13 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中用于步骤 (1) 中的所述溶剂是选自水、醇、酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

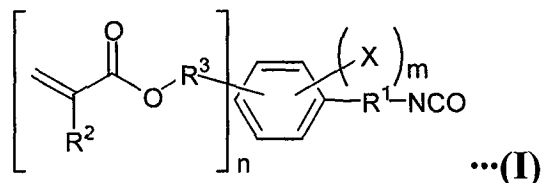
15. 根据权利要求 13 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中用于步骤 (2)–(4) 中的所述溶剂是选自酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

16. 根据权利要求 14 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中所述步骤 (2) 是在用于步骤 (1) 中的溶剂蒸发掉之后进行的。

17. 根据权利要求 10 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中用于步骤 (4) 中的所述碱性氮化合物是三乙基胺。

18. 根据权利要求 10 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中在步骤 (3) 中加入碱性氮化合物作为催化剂。

19. 制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,所述化合物由式 (I) 代表:

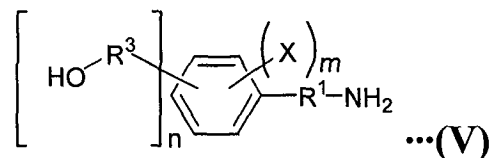


其中 R^1 是单键或 1–5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或

1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

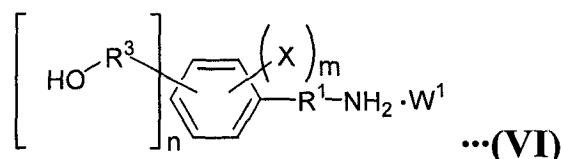
所述方法包含步骤 (1')-(3'):

(1') 从羟基苯基胺化合物和无机酸得到羟基苯基氨基无机酸盐化合物的步骤, 所述羟基苯基胺化合物由式 (V) 代表:



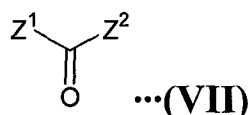
其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义,

所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物由式 (VI) 代表:



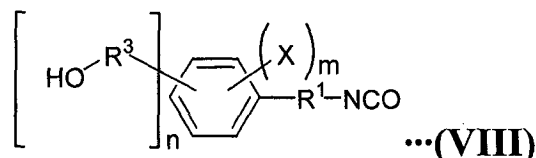
其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义, 和 W^1 是所述无机酸;

(2') 从在步骤 (1') 中得到的所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物和式 (VII) 代表的化合物得到羟基苯基异氰酸酯化合物的步骤:



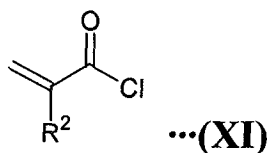
其中 Z^1 和 Z^2 各自为氟原子、氯原子、溴原子、咪唑、吡唑或 R' -O-, 其中 R' 为 1-6 个碳原子的可具有支链的烷基或烯基、或可具有取代基的芳基,

所述羟基苯基异氰酸酯化合物由式 (VIII) 代表:



其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义;

(3') 将在步骤 (2') 中得到的羟基苯基异氰酸酯化合物与式 (XI) 代表的化合物反应的步骤:



其中 R^2 如式 (I) 中定义。

20. 根据权利要求 19 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中 X 独立地为卤原子。

21. 根据权利要求 19 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中所述无机酸是选自硫酸、硝酸、氢氯酸、碳酸和磷酸中的至少一种酸。

22. 根据权利要求 19 的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其

中在所述步骤(1')-(3')中的反应是在溶剂中进行的。

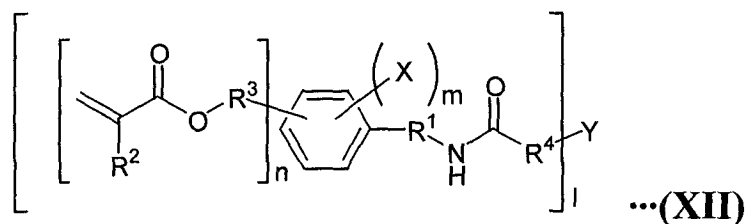
23. 根据权利要求22的制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中用于步骤(1')中的所述溶剂是选自水、醇、酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

24. 根据权利要求22的制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中用于步骤(2')和(3')中的所述溶剂是选自酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

25. 根据权利要求23的制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中所述步骤(2')是在用于步骤(1')中的溶剂蒸发掉之后进行的。

26. 根据权利要求19的制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法,其中在所述步骤(3')中加入碱性氮化合物作为催化剂。

27. 包含(甲基)丙烯酰基的化合物,所述化合物由式(XII)代表:



其中R¹是单键或1-5个碳原子的线型或支化亚烷基,R²是氢原子或甲基,R³是单键或1-3个碳原子的线型或支化亚烷基,R⁴为醚基、硫醚基或NH基,X独立地为吸电子基,Y为脂族基、含芳环基、含杂环基、聚碳酸酯残基、聚氨酯残基、聚酯残基或具有重复单元的多聚羟基化合物的残基,l为2-50的整数,m为0-4的整数,n为1-3的整数,和1 ≤ m+n ≤ 5。

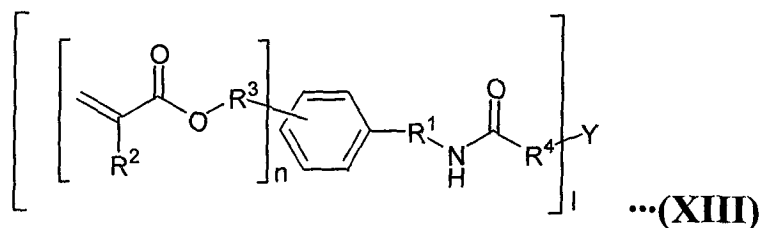
28. 根据权利要求27的包含(甲基)丙烯酰基的化合物,其中X独立地为卤原子。

29. 根据权利要求27的包含(甲基)丙烯酰基的化合物,其中在式(XII)中的R³为单键。

30. 根据权利要求27-29任一项的包含(甲基)丙烯酰基的化合物,其中在式(XII)中的n为1。

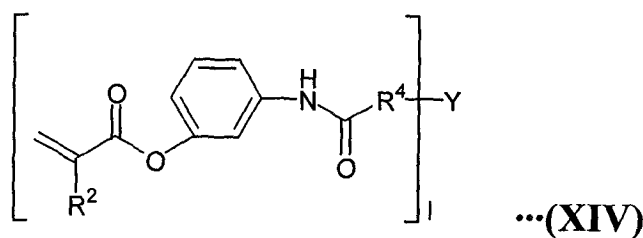
31. 根据权利要求27-29任一项的包含(甲基)丙烯酰基的化合物,其中在式(XII)中的R¹是单键。

32. 根据权利要求27的包含(甲基)丙烯酰基的化合物,其由式(XIII)代表:



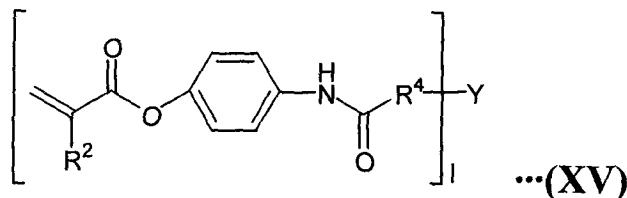
其中R¹、R²、R³、R⁴、Y、l和n如式(XII)中定义。

33. 根据权利要求27的包含(甲基)丙烯酰基的化合物,其由式(XIV)代表:



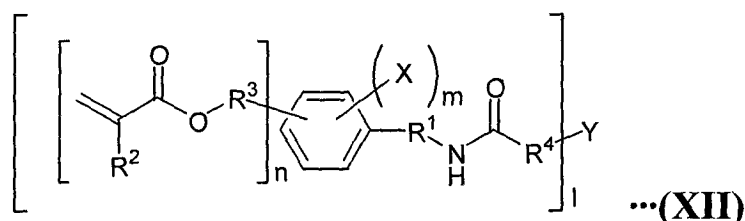
其中 R^2 、 R^4 、Y 和 1 如式 (XIII) 中定义。

34. 根据权利要求 27 的包含 (甲基) 丙烯酰基的化合物, 其由式 (XV) 代表:



其中 R^2 、 R^4 、Y 和 1 如式 (XIII) 中定义。

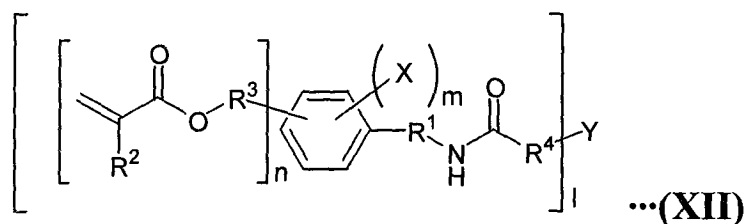
35. 一种反应性单体, 其由式 (XII) 代表:



其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^4 为醚基、硫醚基或 NH 基, X 独立地为吸电子基, Y 为脂族基、含芳环基、含杂环基、聚碳酸酯残基、聚氨酯残基、聚酯残基或具有重复单元的多聚羟基化合物的残基, 1 为 2-50 的整数, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

其中相对于在芳环上的含 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4-$ 键的基团, 包含所述丙烯酰氧基的取代基具有 $0 < \sigma < 0.8$ 的取代基常数 σ 。

36. 一种反应性单体, 其由式 (XII) 代表:

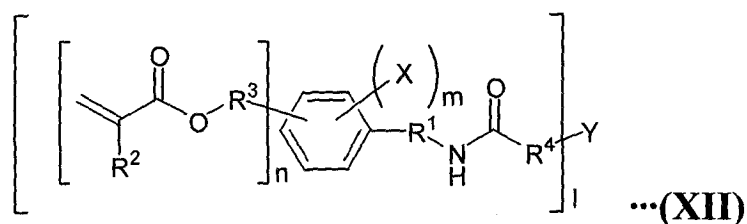


其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

其中 R^4 为醚基, Y 为烷基、亚二甲苯基、含氟基或降冰片烷基, 和 1 为 2。

37. 根据权利要求 36 的反应性单体, 其中式 (XII) 中的 Y 是 $-(\text{CH}_2)_p(\text{CF}_2)_q\text{F}$ 代表的基团, 其中 p 为 0-2 的整数, q 为 0-8 的整数, 和 p 与 q 不能同时为 0。

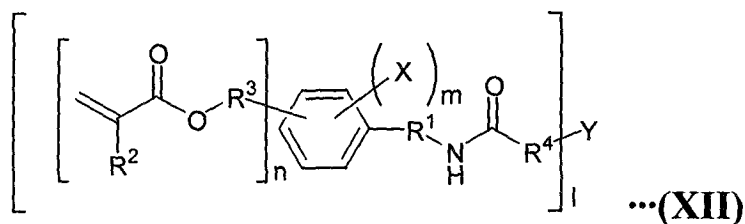
38. 一种反应性单体, 其由式 (XII) 代表:



其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, l 为 2-50 的整数, m 为 0-4 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

其中 R^4 为醚基, Y 为具有茛骨架的基团, 和 n 为 2。

39. 一种反应性单体, 其由式 (XII) 代表:

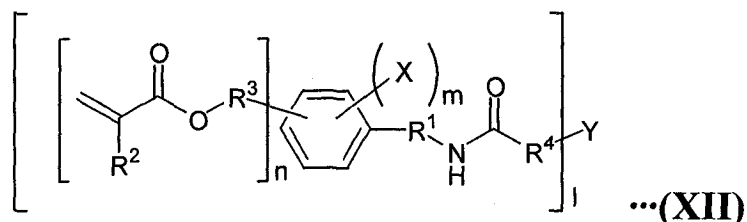


其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, l 为 2-50 的整数, m 为 0-4 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

其中 R^4 为 NH 基, Y 为烷基、亚二甲苯基、含氟基或降冰片烷基, 和 n 为 1 或 2。

40. 根据权利要求 39 的反应性单体, 其中在式 (XII) 中, Y 为 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 代表的基团, 或 $-\text{R}^4-\text{Y}$ 为 2,6-二氟苯胺的残基。

41. 一种反应性单体, 其由式 (XII) 代表:



其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为吸电子基, l 为 2-50 的整数, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

其中 R^4 为硫醚基, 和 Y 为线型或支化的饱和脂族基或苯基。

42. 制备根据权利要求 35-41 任一项中描述的反应性单体的方法, 所述方法包括使权利要求 1 的式 (I) 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与包含具有活性氢的官能团的化合物进行反应。

43. 根据权利要求 27 的包含 (甲基) 丙烯酰基的化合物, 其中在式 (XII) 中:

Y 具有包含聚碳酸酯骨架的结构, 所述聚碳酸酯骨架具有 500-5000 的分子量, 并包括选自如下的至少一种残基:

其中亚烷基结构部分为三亚甲基的脂族二元醇残基;

其中亚烷基结构部分为四亚甲基的脂族二元醇残基;

其中亚烷基结构部分为五亚甲基的脂族二元醇残基；

其中亚烷基结构部分为六亚甲基的脂族二元醇残基；

其中亚烷基结构部分为七亚甲基的脂族二元醇残基；

其中亚烷基结构部分为八亚甲基的脂族二元醇残基；和

1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,20-二十烷二醇和1,4-环己烷二甲醇的残基；和

n 为 2。

44. 根据权利要求 43 的包含（甲基）丙烯酰基的化合物，其中

其中亚烷基结构部分为三亚甲基的所述脂族二元醇残基选自 2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-庚二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇残基；

其中亚烷基结构部分为四亚甲基的所述脂族二元醇残基是 1,4-丁二醇残基；

其中亚烷基结构部分为五亚甲基的所述脂族二元醇残基选自 1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇和 1,5-己二醇残基；

其中亚烷基结构部分为六亚甲基的所述脂族二元醇选自 1,6-己二醇和 2-乙基-1,6-己二醇残基；

其中亚烷基结构部分为七亚甲基的脂族二元醇残基是 1,7-庚二醇残基；

其中亚烷基结构部分为八亚甲基的脂族二元醇残基选自 1,8-辛二醇和 2-甲基-1,8-辛二醇残基。

45. 制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，包括使权利要求 1 的式 (I) 的包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与权利要求 27 的含（甲基）丙烯酰基的化合物进行反应。

46. 制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，包括使权利要求 1 的式 (I) 的包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与包括重复单元的聚合物化合物进行反应，所述重复单元含有具有活性氢的官能团。

47. 根据权利要求 46 的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述聚合物化合物是包括重复单元的多聚羟基化合物。

48. 根据权利要求 45 或 46 的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由权利要求 6 的式 (III) 或权利要求 7 的式 (IV) 代表。

49. 根据权利要求 47 的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物是聚酯多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物、聚醚多元醇化合物、聚氨酯多元醇化合物、羟烷基（甲基）丙烯酸酯均聚物或共聚物、或者环氧（甲基）丙烯酸酯化合物。

50. 根据权利要求 47 的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物包含羧基。

51. 通过使权利要求 1 的式 (I) 的包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与包括重复单元的聚合物化合物进行反应而制备的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，其中所述

重复单元含有具有活性氢的官能团。

52. 根据权利要求 51 的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述聚合物化合物是包括重复单元的多聚羟基化合物。

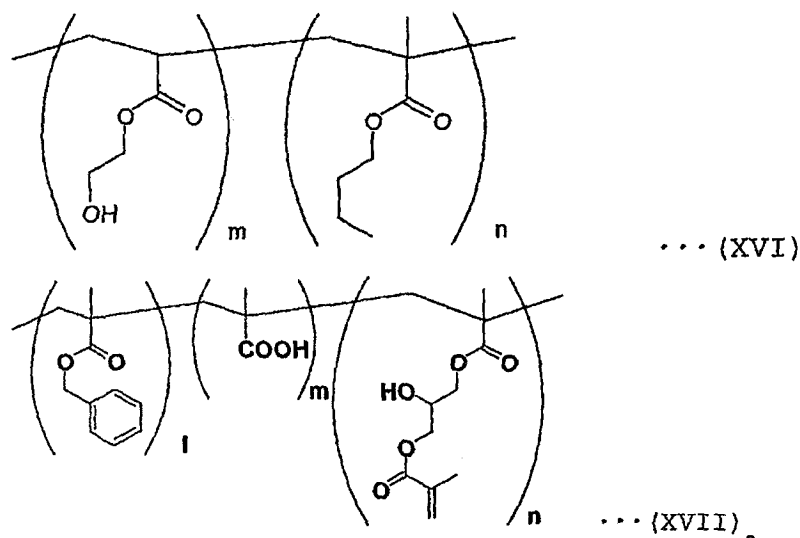
53. 根据权利要求 51 或 52 的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由权利要求 6 的式 (III) 代表。

54. 根据权利要求 51 或 52 的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由权利要求 7 的式 (IV) 代表。

55. 根据权利要求 52 的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物是聚酯多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物、聚醚多元醇化合物、聚氨酯多元醇化合物、羟烷基 (甲基) 丙烯酸酯均聚物或共聚物, 或者环氧 (甲基) 丙烯酸酯化合物。

56. 根据权利要求 52 的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物包含羧基。

57. 根据权利要求 52 的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述多聚羟基化合物是分子量为 5,000-50,000 的丙烯酸共聚物, 所述共聚物包括式 (XVI) 或 (XVII) 代表的重复单元:



58. 包含权利要求 35-41 中任一项描述的反应性单体和聚合引发剂的固化组合物。

59. 通过固化如权利要求 58 中描述的固化组合物制备的固化产物。

60. 根据权利要求 58 的固化组合物, 其中所述聚合引发剂是光聚合引发剂。

61. 根据权利要求 60 的固化组合物, 其进一步包含烯属不饱和单体。

62. 固化组合物, 其包含:

- (A) 10-40 质量%的权利要求 51-57 中任一项描述的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物;
- (B) 25-60 质量%的颜料;
- (D) 2-25 质量%的光聚合引发剂;
- (F) 5-20 质量%的烯属不饱和单体; 和
- (G) 有机溶剂。

63. 固化组合物, 其包含:

- (A) 10-40 质量%的权利要求 51-57 中任一项描述的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物;
- (B) 25-60 质量%的颜料;

- (D) 2-20 质量%的光聚合引发剂；
 - (F) 5-20 质量%的烯属不饱和单体；
 - (G) 有机溶剂；和
 - (H) 2-20 质量%的多功能硫醇。
64. 根据权利要求 61-63 中任一项的固化组合物，其用于形成滤色器。
65. 根据权利要求 62 或 63 的固化组合物，其中所述颜料 (B) 为炭黑。
66. 固化组合物，其包含：
- (A) 权利要求 51-57 中任一项描述的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物；
 - (C) 热固性聚合物；
 - (D) 光聚合引发剂；和
 - (E) 热聚合催化剂。
67. 根据权利要求 66 的固化组合物，其用作阻焊剂。
68. 根据权利要求 66 的固化组合物制备的隔离保护膜。
69. 包括权利要求 68 中描述的隔离保护膜的印刷电路板。

包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是在 35 U.S.C 111(a) 下提交的申请, 根据 35 U.S.C 119(e) 要求依据 35 U.S.C 111(b) 的于 2005 年 3 月 22 日提交的临时申请 60/663,728 的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含（甲基）丙烯酰基的新型芳族异氰酸酯化合物, 所述化合物具有两个或更多个聚合性能不同的可聚合官能团和具有在所述异氰酸酯基处的足够反应性, 以及涉及制备该化合物的方法。本发明也涉及从所述异氰酸酯化合物得到的和特别适用于光学材料的反应单体、包含所述单体的可固化组合物和所述组合物的固化产物。

背景技术

[0004] 在分子中具有不饱和基和异氰酸酯基的化合物 - 其实例包括 2- 异氰酸酯乙基甲基丙烯酸酯 (由 Showa Denko K.K. 生产的 Karenz MOI) - 已知是在分子中具有聚合性能不同的可聚合官能团的单体。在分子中具有具有不同聚合性能的两个官能团 (即不饱和基和异氰酸酯基) 的所述单体是可用于以下领域的树脂的原料的化合物: 涂敷材料、可 UV 固化涂料、热固化涂料、成型材料、粘合剂、油墨、抗蚀剂、光学材料、立体平版印刷树脂、印刷基体材料、牙科材料、聚合物电池材料等。

[0005] 对于该化合物的制备, US 专利 No. 2821544 (专利文献 1) 公开了用于制备在分子中包含不饱和基和异氰酸酯基的脂族化合物的方法。特别地, 所述方法包括使不饱和羧酸酐与氨基醇氢氯化物进行反应以合成不饱和羧酸氨基烷基酯氢氯化物, 和随后使其与光气进行反应以得到不饱和羧酸异氰酸酯烷基酯。

[0006] 然而, 专利文献 1 的所述方法导致了反应产率低和提纯必需大量工作的问题, 这是由于所得化合物包含许多被认为基于所述不饱和基的副产物 (例如, 向所述不饱和基上加成 HCl)。

[0007] 同时, 最近在光学领域等对高折射率和高耐热性存在需求, 和希望获得在分子中具有芳环的单体。如 JP-A-2003-12632 (专利文献 2) 中所公开的, 所述化合物包括在分子中具有不饱和基和异氰酸酯基以及芳环的 3- 异丙烯基 - α , α - 二甲基苄基异氰酸酯化合物。

[0008] 然而, 专利文献 2 的所述化合物在苄基位置具有不饱和基, 因此所述化合物的固化产物显示出低的耐候性以及所述异氰酸酯基的反应速率很低。

[0009] 对于如上讨论的异氰酸酯化合物的加合物, JP-A-2000-086302 (专利文献 3) 公开了包括聚酯聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯低聚物的组合物。所述低聚物通过聚酯多元醇、具有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯和聚异氰酸酯的氨基甲酸酯化而得到, 其中所述聚酯多元醇是通过特定二元醇组分和多元酸组分的反应而得到的。所述文献描述了由于包含所述低聚物, 即使当其包括高吸水性的丙烯酰基单体如 N- 乙烯基吡咯烷酮或当提高氨基甲酸酯基的浓

度时,该组合物也可显示出高光固化性能和高耐热性。

[0010] 此外,JP-A-2000-204125(专利文献4)、JP-A-2001-200007(专利文献5)和JP-A-2004-014327(专利文献6)公开了具有特定化学结构的氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物提供了高耐热性。

[0011] 然而,根据这些文献中的描述,氨基甲酸酯化合物的合成必需高反应温度、长反应时间和使用危害环境的锡催化剂之一。必须改善这些不利因素。

[0012] 发明公开

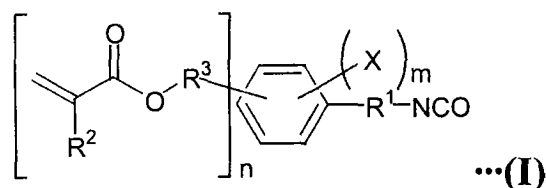
[0013] 本发明的目的是提供一种单体,该单体反应性优异、可给予高耐热性和高折射率,并在分子中具有两个或更多个聚合性能不同的可聚合官能团和芳环。本发明的另一个目的是提供制备所述单体的工业有利方法。本发明的另一个目的是提供在温和条件下得到的所述单体的加合物、具有高耐热性和固化性能的可固化组合物。

[0014] 本发明人努力进行研究以解决上述问题,并发现了包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物,该化合物在分子骨架上具有芳环和在分子中具有两个或更多个聚合性能不同的可聚合官能团,并还发现了用于制备所述化合物的方法。基于这些发现完成了本发明。

[0015] 本发明涉及如下:

[0016] 包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物,所述化合物由式(I)代表:

[0017]



[0018] 其中R¹是单键或1-5个碳原子的线型或支化亚烷基(alkylene),R²是氢原子或甲基,R³是单键或1-3个碳原子的线型或支化亚烷基,X独立地为卤原子或吸电子基,m为0-4的整数,n为1-3的整数,和1 ≤ m+n ≤ 5。

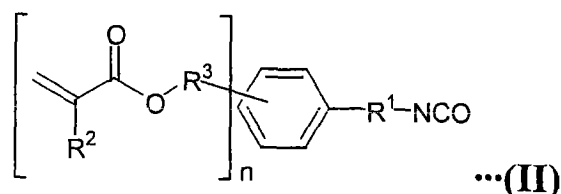
[0019] 如[1]中定义的包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物,其中在式(I)中R³为单键。

[0020] 如[1]或[2]中定义的包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物,其中在式(I)中n为1。

[0021] 如[1]-[3]中任一项定义的包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物,其中在式(I)中R¹为单键。

[0022] 如[1]中定义的包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物,其由式(II)代表:

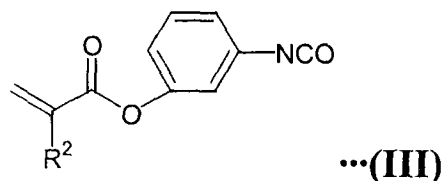
[0023]



[0024] 其中R¹、R²、R³和n如式(I)中定义。

[0025] 如 [1] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其由式 (III) 代表:

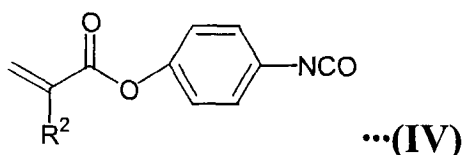
[0026]



[0027] 其中 R^2 为氢原子或甲基。

[0028] 如 [1] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其由式 (IV) 代表:

[0029]

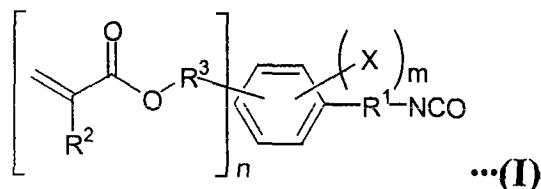


[0030] 其中 R^2 为氢原子或甲基。

[0031] 如 [1] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物, 其中在式 (I) 中, 相对于在芳环上的含异氰酸酯基, 包含所述 (甲基) 丙烯酰氧基的取代基具有 $-0.2 < \sigma < 0.8$ 的取代基常数 σ 。

[0032] 制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 所述化合物由式 (I) 代表:

[0033]

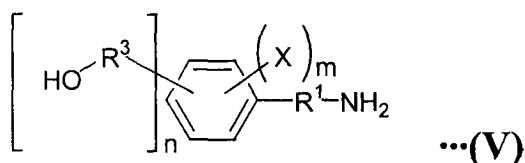


[0034] 其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为卤原子或吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

[0035] 所述方法包括下面步骤 (1)-(4):

[0036] (1) 从羟基苯基胺化合物和无机酸得到羟基苯基氨基无机酸盐化合物的步骤, 所述羟基苯基胺化合物由式 (V) 代表:

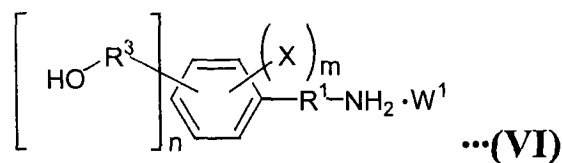
[0037]



[0038] 其中 R^1 、 R^3 、 X 、 m 和 n 如式 (I) 中定义,

[0039] 所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物由式 (VI) 代表:

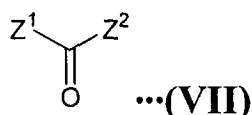
[0040]



[0041] 其中 R^1 、 R^3 、 X 、 m 和 n 如式 (I) 中定义, 和 W^1 是所述无机酸;

[0042] (2) 从在步骤 (1) 中得到的所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物和式 (VII) 代表的化合物得到羟基苯基异氰酸酯化合物的步骤:

[0043]

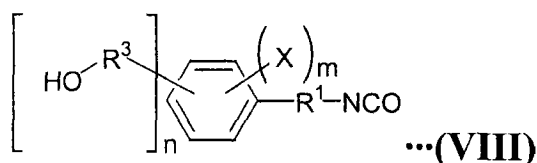


[0044] 其中 Z^1 和 Z^2 各自为氟原子、氯原子、溴原子、咪唑、吡唑或 $\text{R}'\text{O}-$,

[0045] 其中 R' 为 1-6 个碳原子的可具有支链的烷基或烯基、或可具有取代基的芳基,

[0046] 所述羟基苯基异氰酸酯化合物由式 (VIII) 代表:

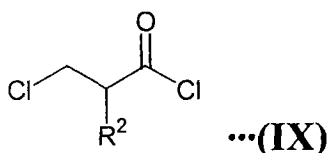
[0047]



[0048] 其中 R^1 、 R^3 、 X 、 m 和 n 如式 (I) 中定义;

[0049] (3) 从在步骤 (2) 中得到的羟基苯基异氰酸酯化合物和式 (IX) 代表的化合物得到包含异氰酸酯基的苯基酯化合物的步骤:

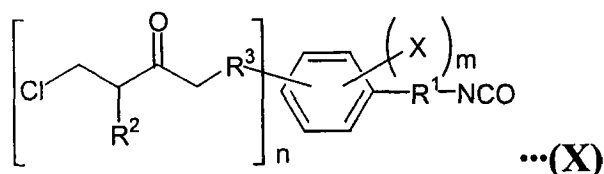
[0050]



[0051] 其中 R^2 如式 (I) 中定义,

[0052] 所述包含异氰酸酯基的苯基酯化合物由式 (X) 代表:

[0053]



[0054] 其中 R^1 、 R^3 、 X 、 m 和 n 如式 (I) 中定义;

[0055] 和

[0056] (4) 在碱性氮化合物存在下, 将在步骤 (3) 中得到的包含异氰酸酯基的苯基酯化合物进行脱氯化氢的步骤。

[0057] 如 [9] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中所述无机酸是选自硫酸、硝酸、盐酸、碳酸和磷酸中的至少一种酸。

[0058] 如 [9] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中在所述步骤 (1)-(4) 中的反应是在溶剂中进行的。

[0059] 如 [11] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中用于步骤 (1) 中的所述溶剂是选自水、醇、酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

[0060] 如 [11] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中用于步骤 (2)-(4) 中的所述溶剂是选自酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

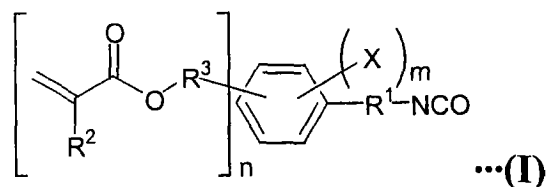
[0061] 如 [12] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中所述步骤 (2) 是在用于步骤 (1) 中的溶剂蒸馏出之后进行的。

[0062] 如 [9] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中用于步骤 (4) 中的所述碱性氮化合物是三乙基胺。

[0063] 如 [9] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 其中在步骤 (3) 中加入碱性氮化合物作为催化剂。

[0064] 制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法, 所述化合物由式 (I) 代表:

[0065]

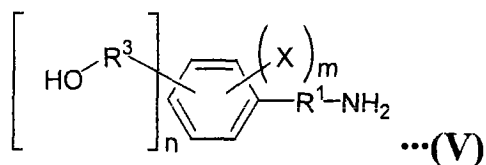


[0066] 其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为卤原子或吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$,

[0067] 所述方法包括步骤 (1')-(3'):

[0068] (1') 从羟基苯基胺化合物和无机酸得到羟基苯基氨基无机酸盐化合物的步骤, 所述羟基苯基胺化合物由式 (V) 代表:

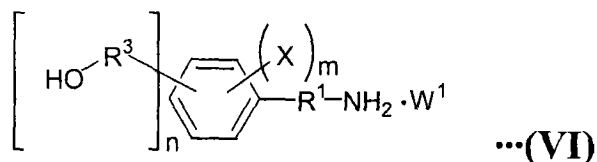
[0069]



[0070] 其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义,

[0071] 所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物由式 (VI) 代表:

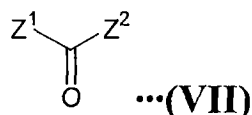
[0072]



[0073] 其中 R^1 、 R^3 、X、m 和 n 如式 (I) 中定义, 和 W^1 是所述无机酸;

[0074] (2') 从在步骤 (1') 中得到的所述羟基苯基氨基无机酸盐化合物和式 (VII) 代表的化合物得到羟基苯基异氰酸酯化合物的步骤:

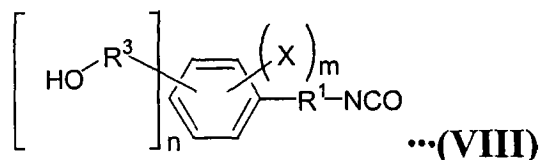
[0075]



[0076] 其中 Z^1 和 Z^2 各自为氟原子、氯原子、溴原子、咪唑类、吡唑类或 $R'-O-$ ，其中 R' 为 1-6 个碳原子的可具有支链的烷基或烯基、或可具有取代基的芳基，

[0077] 所述羟基苯基异氰酸酯化合物由式 (VIII) 代表：

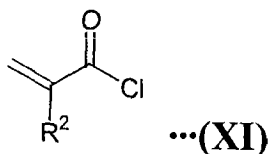
[0078]



[0079] 其中 R^1 、 R^3 、 X 、 m 和 n 如式 (I) 中定义；和

[0080] (3') 将在步骤 (2') 中得到的羟基苯基异氰酸酯化合物与式 (XI) 代表的化合物反应的步骤：

[0081]



[0082] 其中 R^2 如式 (I) 中定义。

[0083] 如 [17] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法，其中所述无机酸是选自硫酸、硝酸、氢氯酸、碳酸和磷酸中的至少一种酸。

[0084] 如 [17] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法，其中在所述步骤 (1')-(3') 中的反应是在溶剂中进行的。

[0085] 如 [19] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法，其中用于步骤 (1') 中的所述溶剂是选自水、醇、酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

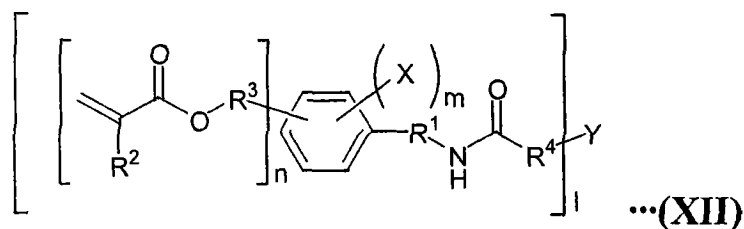
[0086] 如 [19] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法，其中用于步骤 (2') 和 (3') 中的所述溶剂是选自酯、醚、芳族烃、脂族烃和卤化烃中的至少一种溶剂。

[0087] 如 [20] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法，其中所述步骤 (2') 是在用于步骤 (1') 中的溶剂蒸馏出之后进行的。

[0088] 如 [17] 中定义的制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的方法，其中在所述步骤 (3') 中加入碱性氮化合物作为催化剂。

[0089] 包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物，所述化合物由式 (XII) 代表：

[0090]



[0091] 其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^4 为醚基、硫醚基或 NH 基, X 独立地为卤原子或吸电子基, Y 为脂族基、含芳环基、含杂环基、聚碳酸酯残基、聚氨酯残基、聚酯残基或具有重复单元的多羟基化合物的残基, l 为 1-50 的整数, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$ 。

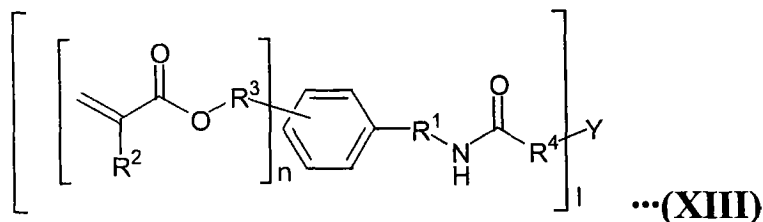
[0092] 如 [24] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其中在式 (XII) 中 R^3 为单键。

[0093] 如 [24] 或 [25] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其中在式 (XII) 中 n 为 1。

[0094] 如 [24]-[26] 任一项中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其中在式 (XII) 中 R^1 是单键。

[0095] 如 [24] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其由式 (XIII) 代表:

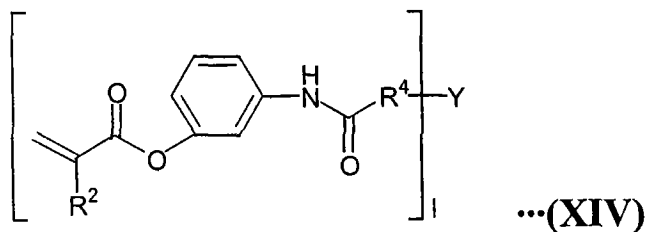
[0096]



[0097] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Y、l 和 n 如式 (XII) 中定义。

[0098] 如 [24] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其由式 (XIV) 代表:

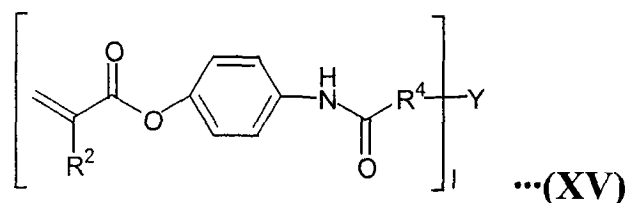
[0099]



[0100] 其中 R^2 、 R^4 、Y 和 l 如式 (XIII) 中定义。

[0101] 如 [24] 中定义的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其由式 (XV) 代表:

[0102]



[0103] 其中 R^2 、 R^4 、Y 和 I 如式 (XIII) 中定义。

[0104] 由 [24] 的式 (XII) 代表的反应性单体, 其中相对于在芳环上的含氨基甲酸酯键的基团, 包含所述丙烯酰氧基的取代基具有 $0 < \sigma < 0.8$ 的取代基常数 σ 。

[0105] 由 [24] 的式 (XII) 代表的反应性单体, 其中 R^4 为醚基, Y 为烷基、亚二甲苯基 (xylylene group)、含氟基或降冰片烷基, 和 I 为 1 或 2。

[0106] 如 [32] 中定义的反应性单体, 其中式 (XII) 中的 Y 为 $-(CH_2)_p(CF_2)_qF$ 代表的基团 (其中 p 为 0-2 的整数, q 为 0-8 的整数, 和 p 与 q 不能同时为 0)。

[0107] 由 [24] 的式 (XII) 代表的反应性单体, 其中 R^4 为醚基, Y 为具有茛骨架的基团, 和 n 为 2。

[0108] 由 [24] 的式 (XII) 代表的反应性单体, 其中 R^4 为 NH 基, Y 为烷基、亚二甲苯基、含氟基或降冰片烷基, 和 n 为 1 或 2。

[0109] 如 [35] 中定义的反应性单体, 其中在式 (XII) 中, Y 为 $-CH_2(CF_2)_8F$ 代表的基团, 或 $-R^4-Y$ 为 2,6-二氟苯胺的残基。

[0110] 由 [24] 的式 (XII) 代表的反应性单体, 其中 R^4 为硫醚基, 和 Y 为线型或支化的饱和脂族基或苯基。

[0111] 制备如 [31]-[37] 中任一项描述的反应性单体的方法, 所述方法包括使 [1] 的式 (I) 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与包含具有活性氢的官能团的化合物进行反应。

[0112] 如 [24] 中描述的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其中在式 (XII) 中:

[0113] Y 具有包含聚碳酸酯骨架的结构, 所述聚碳酸酯骨架具有 500-5000 的分子量, 并包括选自如下的至少一个残基:

[0114] 其中所述亚烷基为三亚甲基的脂族二元醇残基;

[0115] 其中所述亚烷基为四亚甲基的脂族二元醇残基;

[0116] 其中所述亚烷基为五亚甲基的脂族二元醇残基;

[0117] 其中所述亚烷基为六亚甲基的脂族二元醇残基;

[0118] 其中所述亚烷基为七亚甲基的脂族二元醇残基;

[0119] 其中所述亚烷基为八亚甲基的脂族二元醇残基; 和

[0120] 1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,20-二十烷二醇和 1,4-环己烷二甲醇的残基; 和

[0121] n 为 2。

[0122] 如 [39] 中描述的包含 (甲基) 丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物, 其中

[0123] 其中所述亚烷基为三亚甲基的所述脂族二元醇残基选自 2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-庚二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和 2-丁基-2-乙基-1,

3- 丙二醇残基；

[0124] 其中所述亚烷基为四亚甲基的所述脂族二元醇残基是 1,4- 丁二醇残基；

[0125] 其中所述亚烷基为五亚甲基的所述脂族二元醇残基选自 1,5- 戊二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇和 1,5- 己二醇残基；

[0126] 其中所述亚烷基为六亚甲基的所述脂族二元醇选自 1,6- 己二醇和 2- 乙基 -1,6- 己二醇残基；

[0127] 其中所述亚烷基为七亚甲基的脂族二元醇残基是 1,7- 庚二醇残基；

[0128] 其中所述亚烷基为八亚甲基的脂族二元醇残基选自 1,8- 辛二醇和 2- 甲基 -1,8- 辛二醇残基。

[0129] 制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，包括使 [1] 的式 (I) 的包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与 [39] 的包含（甲基）丙烯酰基的氨基甲酸酯化合物进行反应。

[0130] 制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，包括使 [1] 的式 (I) 的包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与包括重复单元的聚合物化合物进行反应，所述重复单元含有具有活性氢的官能团。

[0131] 如 [42] 中描述的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述聚合物化合物是包括重复单元的多聚羟基化合物。

[0132] 如 [41] 或 [42] 中描述的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由 [6] 的式 (III) 或 [7] 的式 (IV) 代表。

[0133] 如 [43] 中描述的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物是聚酯多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物、聚醚多元醇化合物、聚氨酯多元醇化合物、（甲基）丙烯酸羟烷基酯 (hydroxyalkyl(meth)acrylate) 均聚物或共聚物、或者环氧（甲基）丙烯酸酯 (epoxy(meth)acrylate) 化合物。

[0134] 如 [43] 中描述的制备反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物的方法，其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物包含羧基。

[0135] 通过使 [1] 的式 (I) 的包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物与包括重复单元的聚合物化合物进行反应而制备的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，所述重复单元含有具有活性氢的官能团。

[0136] 如 [47] 中描述的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，其中所述聚合物化合物是包括重复单元的多聚羟基化合物。

[0137] 如 [47] 或 [48] 中描述的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，其中所述包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由 [6] 的式 (III) 代表。

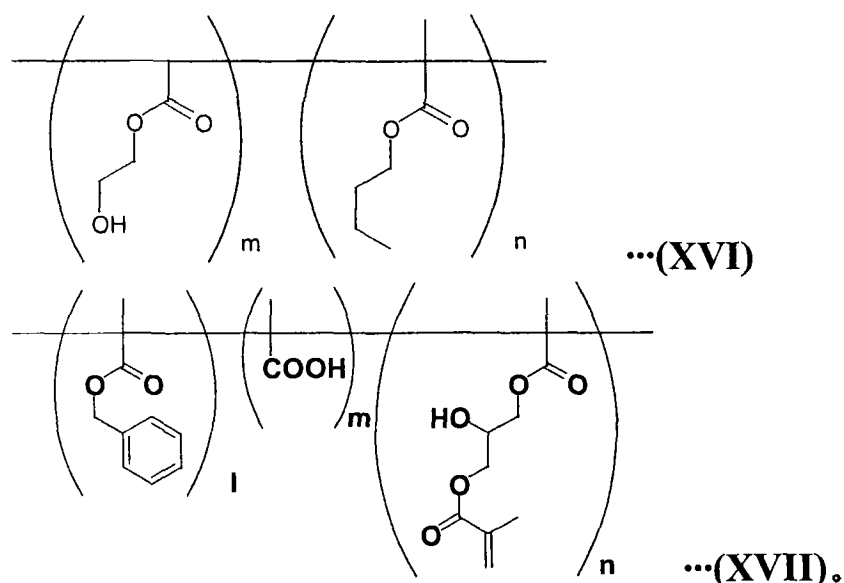
[0138] 如 [47] 或 [48] 中描述的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，其中所述包含（甲基）丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由 [7] 的式 (IV) 代表。

[0139] 如 [48] 中描述的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物是聚酯多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物、聚醚多元醇化合物、聚氨酯多元醇化合物、（甲基）丙烯酸羟烷基酯均聚物或共聚物、或者环氧（甲基）丙烯酸酯化合物。

[0140] 如 [48] 中描述的反应性（甲基）丙烯酸酯聚合物，其中所述包括重复单元的多聚羟基化合物包含羧基。

[0141] 如 [48] 中描述的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物, 其中所述多聚羟基化合物是分子量为 5,000-50,000 的丙烯酸共聚物, 所述共聚物包括式 (XVI) 或 (XVII) 代表的重复单元:

[0142]



[0143] 包含如 [31]-[37] 中任一项描述的反应性单体和聚合引发剂的可固化组合物。

[0144] 通过固化如 [54] 中描述的可固化组合物制备的固化产物。

[0145] 如 [54] 中描述的可固化组合物, 其中所述聚合引发剂是光聚合引发剂。

[0146] 如 [56] 中描述的可固化组合物, 其进一步包含烯属不饱和单体。

[0147] 可固化组合物, 其包含:

[0148] (A) 10-40 质量%的如 [47]-[53] 中任一项描述的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物;

[0149] (B) 25-60 质量%的颜料;

[0150] (D) 2-25 质量%的光聚合引发剂;

[0151] (F) 5-20 质量%的烯属不饱和单体;和

[0152] (G) 有机溶剂。

[0153] 可固化组合物, 其包含:

[0154] (A) 10-40 质量%的如 [47]-[53] 中任一项描述的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物;

[0155] (B) 25-60 质量%的颜料;

[0156] (D) 2-20 质量%的光聚合引发剂;

[0157] (F) 5-20 质量%的烯属不饱和单体;

[0158] (G) 有机溶剂;和

[0159] (H) 2-20 质量%的多官能硫醇。

[0160] 如 [57]-[59] 中任一项描述的可固化组合物, 其用于形成滤色器。

[0161] 如 [58] 或 [59] 中描述的可固化组合物, 其中所述颜料 (B) 为炭黑。

[0162] 可固化组合物, 其包含:

[0163] (A) 如 [47]-[53] 中任一项描述的反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物;

[0164] (C) 热固性聚合物；

[0165] (D) 光聚合引发剂；和

[0166] (E) 热聚合催化剂。

[0167] 如 [62] 中描述的所述可固化组合物，其用作阻焊剂。

[0168] 由 [62] 中描述的所述可固化组合物制备的绝缘保护膜。

[0169] 包括 [64] 中描述的所述绝缘保护膜的印刷电路板 (printing wiringboard)。

[0170] 根据本发明的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物在反应性方面是优异的，和可提供如高耐热性和高折射率的功能。因此，所述化合物可在广泛领域内用作原料单体，所述领域包括涂敷材料、UV 固化涂料、热固化涂料、成型材料、粘合剂、油墨、抗蚀剂、光学材料、立体平版印刷树脂、印刷基体材料、牙科材料和聚合物电池材料。

[0171] 根据本发明的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物可在短时间内于温和条件下产生本发明的所述反应性单体。该合成不涉及用于促进所述反应的任何催化剂，和因此所述单体可制备具有减少的着色作用和杂质的固化产物。

[0172] 附图简述

[0173] 图 1 是实施例 1 得到的化合物的 IR 图；图 2 是实施例 1 中得到的化合物的 NMR 图；图 3 是实施例 2 中得到的化合物的 IR 图；图 4 是实施例 2 中得到的化合物的 NMR 图；图 5 是制备实施例 1 中得到的化合物的 NMR 图；图 6 是对比制备实施例 1 中得到的化合物的 NMR 图；图 7 是制备实施例 3 中得到的化合物的 NMR 图；和图 8 是对比制备实施例 2 中得到的化合物的 NMR 图。

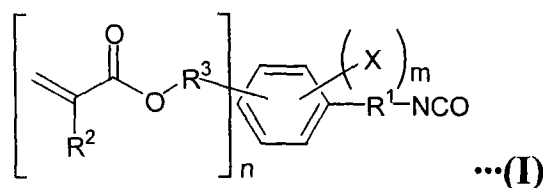
[0174] 实施发明的最佳方式

[0175] 下面将详细描述根据本发明的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物、其制备方法和所述氨基甲酸酯化合物的合成。这里，所述通式应包括成所有可能的立体异构体如顺式立体异构体和反式立体异构体。

[0176] (i) 包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物

[0177] 本发明的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物由式 (I) 代表：

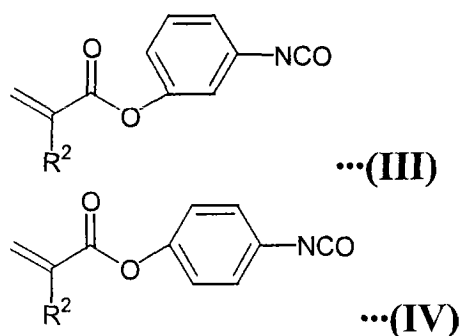
[0178]



[0179] 在式 (I) 中， R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基，具体实例包括单键、亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基和亚异丁基。其中，优选单键、亚甲基和亚乙基。 R^2 是氢原子或甲基。 R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基，具体实例包括单键、亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚异丙基。其中，优选单键、亚甲基和亚乙基。 X 独立地为卤原子或吸电子基。字母 m 为 0-4 的整数；字母 n 为 1-3 的整数，和特别优选为 1；和 $1 \leq m+n \leq 5$ 。

[0180] 式 (I) 代表的所述化合物（以下称为化合物 (I)）的优选实例包括具有式 (III) 和 (IV) 的那些化合物。

[0181]



[0182] 所述化合物 (I) 的特别优选实例包括 4- 丙烯酰氧基苯基异氰酸酯、3- 丙烯酰氧基苯基异氰酸酯、2- 丙烯酰氧基苯基异氰酸酯、4- 甲基丙烯酰氧基苯基异氰酸酯、3- (丙烯酰氧基甲基) 苯基异氰酸酯、2- (丙烯酰氧基甲基) 苯基异氰酸酯、3,5- 二 (甲基丙烯酰氧基乙基) 苯基异氰酸酯和 2,4- 二 (丙烯酰氧基) 苯基异氰酸酯。

[0183] 特别地, 含反应性 (甲基) 丙烯酰基的所述取代基优选为相对于在芳环上的含异氰酸酯基具有 $0 < \sigma < 0.8$ 的取代基常数 σ 的吸电子基。特别实例包括甲基丙烯酰氧基和丙烯酰氧基。

[0184] 在作为所述化合物 (I) 的优选实例的如上所述的异氰酸酯化合物中, 可通过包含反应性 (甲基) 丙烯酰基的所述取代基的取代基常数来控制所述异氰酸酯基的反应性。因此, 可在室温下或无催化剂存在下发生加成反应。

[0185] (ii) 用于制备包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的第一种方法

[0186] 制备所述化合物 (I) 的所述第一种方法包括:

[0187] (1) 从式 (V) 代表的羟基苯基胺化合物 (以下称为化合物 (V)) 和无机酸来合成式 (VI) 代表的羟基苯基氨基无机酸盐化合物 (以下称为化合物 (VI)) 的步骤;

[0188] (2) 从在步骤 (1) 中得到的所述化合物 (VI) 和式 (VII) 代表的化合物来合成式 (VIII) 代表的羟基苯基异氰酸酯化合物 (以下称为化合物 (VIII)) 的步骤;

[0189] (3) 从在步骤 (2) 中得到的所述化合物 (VIII) 和式 (IX) 代表的化合物来合成由式 (X) 代表的含异氰酸酯基的苯基酯化合物 (以下称为化合物 (X)) 的步骤; 和

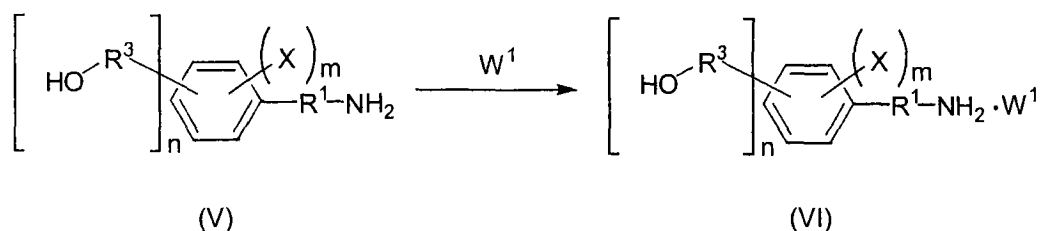
[0190] (4) 在碱性氮化合物存在下, 将在所述步骤 (3) 中得到的所述化合物 (X) 进行脱氯化氢的步骤。

[0191] 下面将逐步描述所述方法。

[0192] < 步骤 (1) >

[0193] 在下面的反应流程中解释了所述步骤 (1), 其中从式 (V) 代表的所述化合物 (V) 和无机酸 (W^1) 来合成式 (VI) 代表的所述化合物 (VI)。

[0194]



[0195] 在所述步骤 (1) 中用作原料的化合物 (V) 的实例包括 4- 氨基苯酚、3- 氨基苯酚、2- 氨基苯酚、4- (氨基甲基) 苯酚、3- (氨基乙基) 苯酚、2- (氨基甲基) 苯酚、4- (1- 氨基乙

基)苯酚、3-(1-氨基乙基)苯酚、2-(1-氨基乙基)苯酚、4-(1-氨基丙基)苯酚、3-(1-氨基丙基)苯酚、2-(1-氨基丙基)苯酚、4-(2-氨基丙基)苯酚、3-(2-氨基丙基)苯酚、2-(2-氨基丙基)苯酚、4-(3-氨基丙基)苯酚、3-(3-氨基丙基)苯酚、2-(3-氨基丙基)苯酚、4-(1-氨基-1-甲基乙基)苯酚、3-(1-氨基-1-甲基乙基)苯酚、2-(1-氨基-1-甲基乙基)苯酚、4-(2-氨基-1-甲基乙基)苯酚、3-(2-氨基-1-甲基乙基)苯酚、2-(2-氨基-1-甲基乙基)苯酚、4-氨基-1,2-苯二醇、3-氨基-1,2-苯二醇、5-氨基-1,3-苯二醇、4-氨基-1,3-苯二醇、2-氨基-1,3-苯二醇、3-氨基-1,4-苯二醇、2-氨基-1,4-苯二醇、5-氨基甲基-1,3-苯二醇、4-氨基甲基-1,3-苯二醇、2-氨基甲基-1,3-苯二醇、4-氨基甲基-1,2-苯二醇、3-氨基甲基-1,2-苯二醇、4-(2-氨基乙基)-1,2-苯二醇、3-(2-氨基乙基)-1,2-苯二醇、5-(2-氨基乙基)-1,3-苯二醇、4-(2-氨基乙基)-1,3-苯二醇、2-(2-氨基乙基)-1,3-苯二醇、3-(3-氨基丙基)-1,4-苯二醇、2-(3-氨基丙基)-1,4-苯二醇、4-(3-氨基丙基)-1,2-苯二醇、3-(3-氨基丙基)-1,2-苯二醇、3-(2-氨基丙基)-1,4-苯二醇、2-(2-氨基丙基)-1,4-苯二醇、4-(2-氨基丙基)-1,2-苯二醇、3-(2-氨基丙基)-1,2-苯二醇、4-(2-氨基-1-甲基乙基)-1,2-苯二醇、3-(2-氨基-1-甲基乙基)-1,2-苯二醇、2-氨基-1,3,5-苯三醇、6-氨基-1,2,4-苯三醇、5-氨基-1,2,4-苯三醇、3-氨基-1,2,4-苯三醇、5-氨基-1,2,3-苯三醇、4-氨基-1,2,3-苯三醇、5-氨基甲基-1,2,3-苯三醇、4-氨基甲基-1,2,3-苯三醇、(4-氨基苯基)甲醇、(3-氨基苯基)甲醇、(2-氨基苯基)甲醇、2-(4-氨基苯基)乙醇、2-(3-氨基苯基)乙醇、2-(2-氨基苯基)乙醇、2-[4-(氨基甲基)苯基]乙醇、2-[2-(氨基甲基)苯基]乙醇和3,5-二(1-氨基苯基)乙醇。

[0196] 其中,优选5-氨基-1,3-苯二醇、3,5-二(1-氨基苯基)乙醇、2-[4-(氨基甲基)苯基]乙醇、4-(氨基甲基)苯酚、2-(氨基甲基)苯酚、4-氨基苯酚、3-氨基苯酚和2-氨基苯酚。

[0197] 用于所述步骤(1)的所述无机酸没有特别的限定,和其实例包括硫酸、硝酸、氢氯酸、碳酸和磷酸。优选氢氯酸、碳酸和干燥氯化氢气体,和更优选氢氯酸和干燥氯化氢气体,和特别优选干燥氯化氢气体。

[0198] 所述无机酸的量没有特别的限定,和可取决于所述胺化合物(V)的类型而改变。其量通常以每摩尔所述胺化合物(V)计为1-5摩尔,优选1-1.2摩尔。当所述无机酸的用量小于上述范围时,产率会降低和会不利地影响后续步骤。当用量大于上述范围时是不利的,因为其造成了废液处理和排出装置等的负担。

[0199] 所述步骤(1)可使用溶剂,该溶剂没有特别地限定和可取决于所述胺化合物(V)的类型而改变。使用溶剂通常是优选的,但当原料胺化合物(V)和/或所形成的氨基无机酸盐化合物(VI)是液体或熔融时则可以省略。

[0200] 所述溶剂的实例包括水;醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和正己醇;酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯;链醚如二乙醚、二丙醚和二丁醚;环醚如二氧六环、二氧戊环和四氢呋喃;芳族烃如甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯和枯烯;脂族烃如丙烷、己烷、庚烷和环己烷;和卤化烃如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和1,2-二氯苯。其中,由于它们的高极性而优选二氧六环、二氧戊环、四氢呋喃和乙酸乙酯。

[0201] 以每质量份所述胺化合物(V)计,所述溶剂可以通常以2-100质量份,优选3-20质量份,更优选5-10质量份使用。当所述溶剂的量小于上述范围时,因为可能难以控制反

应而是不利的。当所述溶剂的量超过上述范围时,因为可显著降低反应速率而是不利的。

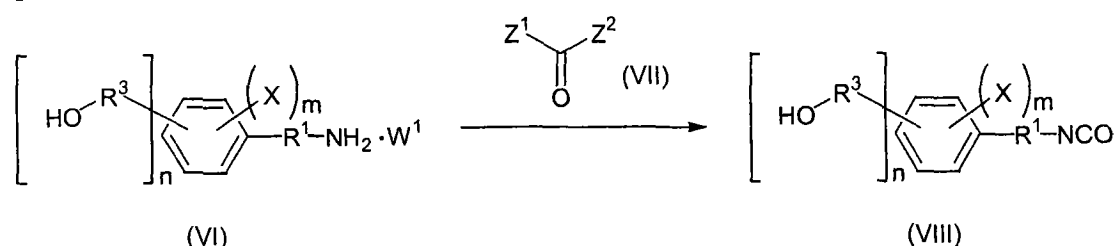
[0202] 反应温度没有特别地限定,和可取决于所用化合物的类型而改变。例如,反应温度通常在 0-150℃,优选 15-120℃,更优选 30-100℃的范围内。当反应温度低于上述范围时,因为可降低反应速率而是不利的。当反应温度超过上述范围时,因为所形成的盐可能发生热分解而是不利的。

[0203] 在所述步骤 (1) 中得到的氨基无机酸盐化合物 (VI) 可直接进行后续步骤 (2)。然而,优选在蒸馏出所述溶剂后再将所述化合物进行步骤 (2)。在所述步骤 (2) 之前,通过常用方法如萃取和重结晶来纯化所述化合物也是合适的。

[0204] < 步骤 2>

[0205] 在下面反应流程中解释了所述步骤 (2),其中从在步骤 (1) 中得到的所述化合物 (VI) 和式 (VII) 代表的所述化合物 (VII) 而合成式 (VIII) 代表的所述化合物 (VIII)。

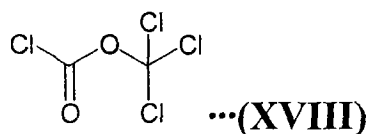
[0206]



[0207] 关于式 (VII), Z^1 和 Z^2 的优选实例包括氟原子、氯原子、溴原子;烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基和环己氧基;链烯氧基如乙烯氧基和烯丙氧基;芳氧基如苯氧基、甲苯氧基、二甲苯氧基、联苯氧基、萘氧基、蒽氧基和菲氧基;咪唑类如咪唑、2-咪唑啉、3-咪唑啉、4-咪唑啉、咪唑烷(imidazolidine)、咪唑烷酮(imidazolidone)、乙烯脲和乙烯硫脲;和吡唑类如吡唑、1-吡唑啉、2-吡唑啉、3-吡唑啉和吡唑烷酮。其中,更优选氯和氟原子,和特别优选氯原子。

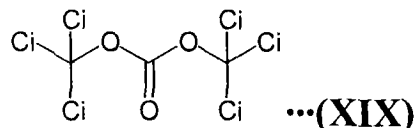
[0208] 也可使用上述化合物的二聚体和三聚体。所述二聚体由所述化合物 (VII) 的两个分子组成,和当 Z^1 与 Z^2 为氯原子时,其由式 (XVIII) 代表。

[0209]



[0210] 所述三聚体由所述化合物 (VII) 的两个分子组成,和当 Z^1 与 Z^2 为氯原子时,其由式 (XIX) 代表。

[0211]



[0212] 所述化合物 (VII) 对所述氨基无机酸盐化合物 (VI) 的量没有特别的限定,和可取决于所用化合物 (VII) 的类型而改变。理论上,在所述化合物 (VI) 和所述化合物 (VII) 之间的反应以 1 : 1 的摩尔比进行。然而,为了反应顺利进行,优选使用过量的所述化合物 (VII)。例如,以每摩尔所述化合物 (VI) 计,所述化合物 (VII) 的量通常在 1-10 摩尔,优选

1-5 摩尔的范围内。当以小于上述范围的量使用所述化合物 (VII) 时, 则未反应的氨基无机酸盐化合物 (VI) 增加, 从而可能降低产率和增加杂质。尽管大于上述范围的量并未不利地影响所述反应, 但由于需要排出装置等和会增大环境负担, 这种过量使用是不利的。

[0213] 所述步骤 (2) 可使用溶剂, 该溶剂没有特别的限定并可取决于所述原料胺化合物 (V) 的类型而改变。溶剂的使用通常是优选的, 但当所述氨基无机酸盐化合物 (VI) 为液体或熔融时则可省略。所述溶剂的实例包括除了水和醇类之外在所述步骤 (1) 中描述的有机溶剂。

[0214] 以每质量份所述氨基无机酸盐化合物 (VI) 计, 所述溶剂可以通常以 1.5-200 质量份, 优选 2-20 质量份的量使用。当所述溶剂的量小于上述范围时, 由于反应不能顺利进行而是不利的。当所述溶剂的量大于上述范围时, 由于增大了待处理溶剂的量和会增大环境负担而是不利的。

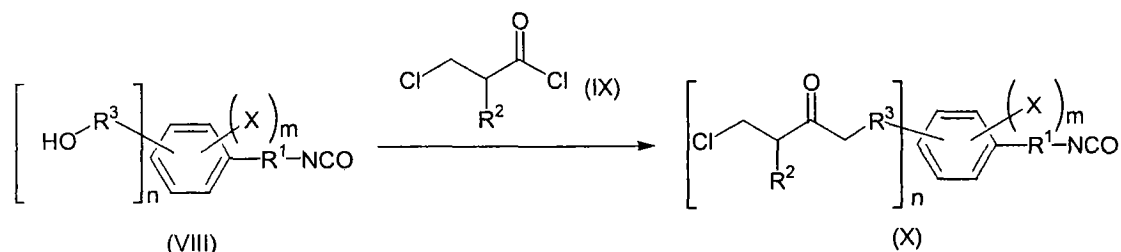
[0215] 所述步骤 (2) 中的反应温度可取决于所用化合物的类型而改变。例如, 所述反应温度通常在 30-150°C 的范围内, 优选 50-120°C。当所述反应温度低于上述范围时, 由于可能降低反应速率而是不利的。当所述反应温度大于上述范围时, 由于从所述氨基无机酸盐化合物 (VI) 中释放出所述无机酸盐而可能导致杂质形成而是不利的。

[0216] 所得到的异氰酸酯化合物 (VIII) 可直接或在通过如萃取、重结晶和蒸馏等方法提纯之后进行随后步骤 (3) 中的反应。

[0217] < 步骤 3 >

[0218] 在下面的反应流程中解释所述步骤 (3), 其中从在步骤 (2) 中得到的所述化合物 (VIII) 和式 (IX) 代表的化合物 (IX) 而合成式 (X) 代表的化合物 (X)。

[0219]



[0220] 所述化合物 (IX), 例如 3-氯丙酰氯可通过使甲基丙烯酸与光气在作为溶剂的二甲基甲酰胺中进行反应而得到。这些化合物可作为试剂商业购得。

[0221] 所述化合物 (IX) 对所述异氰酸酯化合物 (VIII) 的量可取决于所用化合物的类型而改变。例如, 以每摩尔所述化合物 (VIII) 计, 该量通常在 1-10 摩尔, 优选 3-6 摩尔的范围内。当所述化合物 (IX) 的量小于上述范围时, 由于会降低产率和增加杂质而是不利的。当所述化合物 (IX) 的量大于上述范围时, 由于其增加了废料和会增大环境负担而是不利的。

[0222] 在所述步骤 (3) 中, 溶剂的使用通常是优选的, 但当所述异氰酸酯化合物为液体或熔融时则可省略。所述溶剂的实例包括在所述步骤 (2) 中提到的那些溶剂。

[0223] 所述溶剂可以以所述异氰酸酯化合物 (VIII) 质量的 1.5-200 倍、优选 2-20 倍的量使用。当所述溶剂的量小于上述范围时, 由于反应经常不能顺利进行而是不利的。当所述溶剂的量大于上述范围时, 由于其增大了待处理溶剂的量和增大了环境负担而是不利的。

[0224] 所述步骤 (3) 中反应温度可取决于所用化合物的类型而改变。例如, 所述反应温度通常在 30-150°C, 优选 50-120°C 的范围内。当所述反应温度低于上述范围时, 由于可降

低反应速率而是不利的。当所述反应温度大于上述范围时,由于提高了不纯性和不饱和键可发生聚合而是不利的。

[0225] 在所述步骤(3)中,优选加入碱性氮化合物作为催化剂来促进反应。所述碱性氮化合物是指显示碱性的用于脱氯化氢的含氮化合物。

[0226] 所述碱性氮化合物的实例包括三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、二甲基乙胺、二甲基异丙基胺、二乙基甲基胺、二甲基丁基胺、二甲基己基胺、二异丙基乙基胺、二甲基环己基胺、四甲基二氨基甲烷、二甲基苄基胺、四甲基乙二胺、四甲基-1,4-二氨基丁烷、四甲基-1,3-二氨基丁烷、四甲基-1,6-二氨基己烷、五甲基二亚乙基三胺、1-甲基哌啶、1-乙基哌啶、N,N-甲基哌啶、N-甲基吗啉、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)(1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-noene)、2,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺和含叔氮的离子交换树脂。

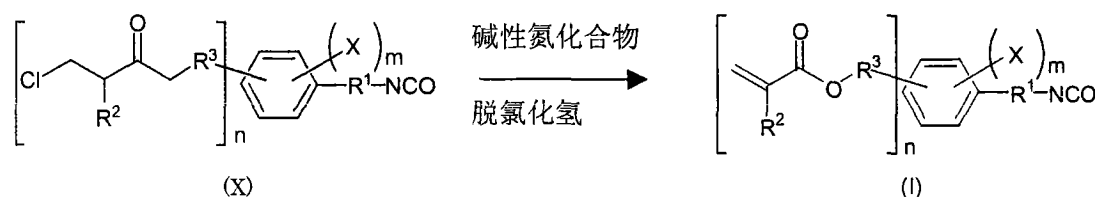
[0227] 所述碱性氮化合物可单独使用或以两种或者多种组合使用。在上述碱性氮化合物中,优选三甲基胺、三乙基胺和三丙基胺。

[0228] 所得的含异氰酸酯基的苯基酯化合物(X)可直接或在通过如萃取、重结晶和蒸馏等方法提纯之后进行后续步骤(4)中的反应。

[0229] <步骤4>

[0230] 在下面反应流程中解释了所述步骤(4),其中通过在所述碱性氮化合物存在下,将所述步骤(3)中得到的所述化合物(X)进行脱氯化氢而合成由式(I)代表的包含(甲基)丙烯酸基的芳族异氰酸酯化合物。

[0231]



[0232] 用于所述步骤(4)的所述碱性氮化合物的实例包括在步骤(3)中提到的那些碱性氮化合物。用于所述步骤(4)的所述碱性氮化合物优选包含叔氮原子,和更优选地包含具有至少一个除芳环基外的基团(如烷基)的叔氮原子。另外优选地,不超过一个芳环基连接到所述叔氮原子上。具体优选实例包括三甲基胺、三乙基胺和三丙基胺,和特别优选三乙基胺。

[0233] 所述碱性氮化合物的量可取决于所用化合物的类型而改变。希望地,所述碱性氮化合物的量根据所述步骤(3)后的反应液体中碱性可分解氯的浓度而进行确定。特别地,以每摩尔所述碱性可分解氯计,所述碱性氮化合物的用量为0.5-10摩尔,优选0.8-5.0摩尔,更优选为0.9-2.0摩尔。

[0234] 当所述碱性氮化合物的量小于上述范围时,由于会降低产率而是不利的。当所述碱性氮化合物的量大于上述范围时,由于会损害所形成化合物的稳定性和增大成本而是不利的。

[0235] 通过电位滴定来确定所述碱性可分解氯的含量,其中用甲醇/水混合溶剂稀释在所述步骤(3)中得到的反应液体,和将氢氧化钠水溶液加入到所述稀释液体中,随后加热,并使用硝酸银溶液对所得液体进行电位滴定。具体细节将在下面描述。

[0236] 所述步骤(4)可使用溶剂,该溶剂并没有特别限定和可取决于所用化合物的类型而改变。溶剂的使用通常是优选的,但当所述酯化合物(X)是液体或熔融时可省略。所述溶剂的实例包括在所述步骤(2)中描述的那些。

[0237] 以每质量份所述酯化合物(X)计,所述溶剂的用量可以为1.5-200质量份,优选2-20质量份。当所述溶剂的量小于上述范围时,由于反应不能顺利进行和难以除去所形成的盐而是不利的。当所述溶剂的量大于上述范围时,由于其增大了待处理溶剂的量和会增大环境负担而是不利的。

[0238] 在所述步骤(4)中的反应温度并没有特别的限定,和可取决于所用化合物的类型而改变。例如,所述反应温度在0-150℃,优选20-100℃的范围内。当反应温度低于上述范围时,由于会降低反应速率而是不利的。当所述反应温度高于上述范围时,由于通过脱氯化氢而形成的不饱和键会发生聚合而是不利的。

[0239] 在所述步骤(4)中得到的本发明化合物(I)可通过常规方法如过滤、萃取、重结晶和蒸馏进行提纯。

[0240] (iii) 制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的第二种方法

[0241] 下面,将描述制备包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的第二种方法。所述第二种方法包括:

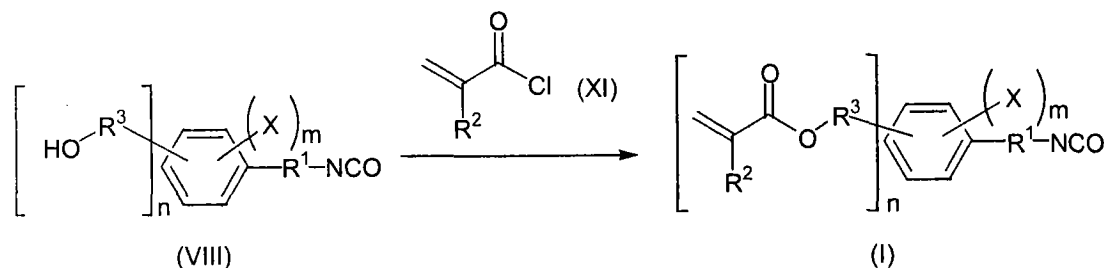
[0242] (1')与所述第一种方法的步骤(1)相同的步骤;

[0243] (2')与所述第一种方法的步骤(2)相同的步骤;和

[0244] (3')从在所述步骤(2')中得到的所述异氰酸酯化合物(VIII)和式(XI)代表的化合物(以下称为化合物(XI))而合成由式(I)代表的包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物的步骤。

[0245] 在下面的反应流程中解释了所述步骤(3'):

[0246]



[0247] 用于步骤(3')中的所述化合物(XI)例如甲基丙烯酰氯可通过在作为溶剂的二甲基甲酰胺中由甲基丙烯酸与光气反应而得到。所述化合物(XI)也可从试剂制备商处购得。

[0248] 所述化合物(XI)的量可取决于所用化合物的类型而改变。例如,以每摩尔羟基苯基异氰酸酯化合物(VIII)计,其用量在1-10摩尔,优选3-6摩尔的范围内。当所述化合物(XI)的量小于上述范围时,由于会降低产率和增加杂质而是不利的。当所述化合物(XI)的量超过上述范围时,由于会增加废料和后续处理成本而是不利的。

[0249] 所述步骤(3')可使用溶剂,该溶剂没有特别的限定和可取决于所用化合物的类型而改变。溶剂的使用是通常是优选的,但当所述异氰酸酯化合物(VIII)是液体或熔融时则可省略。所述溶剂的实例包括在第一种方法的所述步骤(2)中描述的那些。

[0250] 以每质量份所述化合物(VIII)计,所述溶剂的用量可以为1.5-200质量份,优选2-20质量份。当所述溶剂的量小于上述范围时,由于反应不能顺利进行而是不利的。当所述溶剂的量大于上述范围时,由于增大了待处理溶剂的量和会增大环境负担而是不利的。

[0251] 在所述步骤(3')中的反应温度可取决于所用化合物的类型而改变。例如,所述反应温度通常在 30-150℃,优选 50-120℃的范围内。当反应温度低于上述范围时,由于会降低反应速率而是不利的。当所述反应温度高于上述范围时,由于增加杂质和不饱和键会发生聚合而是不利的。

[0252] 在所述步骤(3')中得到的本发明化合物(I)可通过常规方法如过滤、萃取、重结晶和蒸馏进行提纯。

[0253] 根据本发明的包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物具有给予高耐热性和高折射率的功能,和因此可用于功能树脂领域。例如,本发明的所述化合物(I)与(甲基)丙烯酸酯类如甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯或含乙烯基化合物如乙烯基醚和苯乙烯的共聚可制备具有例如高耐热性和高折射率的功能的功能聚合物材料。

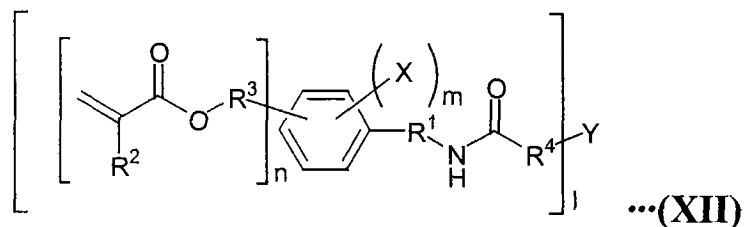
[0254] <iv> 反应性单体

[0255] 所述化合物(I)与包含活性氢(如羟基、氨基或羧基)的单体、低聚物或聚合物的反应可制备对应于所述单体、低聚物或聚合物的材料,并提供例如高耐热性和高折射率的功能。

[0256] 此外,所述化合物(I)的使用提供了获得具有高固化速率和例如高耐热性和高折射率功能的组合物。

[0257] 例如,在所述化合物(I)和在分子中具有羟基的化合物之间的反应得到了包含(甲基)丙烯酸基的氨基甲酸酯化合物,其由式(XII)代表:

[0258]



[0259] 在式 (XII) 中, R¹ 是单键或 1-5 个碳原子的线型或者支化亚烷基, 其具体实例包括单键、亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基和亚异丁基。其中, 优选单键、亚甲基和亚乙基。

[0260] R^2 为氢原子或甲基。

[0261] R³ 为单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, 其具体实例包括单键、亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚异丙基。其中, 优选单键、亚甲基和亚乙基。

[0262] R^4 为醚基、硫醚基或 NH 基。

[0263] X 独立地为卤原子或吸电子基。

[0264] 字母 l 为 1-50 的整数 ; 字母 m 为 0-4 的整数 ; 字母 n 为 1-3 的整数, 和特别优选为 1 ; 和 $1 \leq m+n \leq 5$ 。

[0265] Y 为脂族基、含芳环基、含杂环基、聚碳酸酯残基、聚氨酯残基、聚酯残基或具有重复单元的多聚羟基化合物的残基。

[0266] 所述脂族基 Y 由线型、支化或环碳链组成并具有 1-4 个可取代位置。其具体实例包括线型或支化烷基、线型或支化亚烷基 (alkylene)、和环烷基。

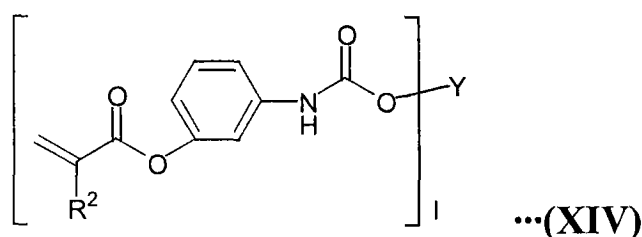
[0267] 所述脂族基 Y 可具有取代基, 其具体实例包括烷基如乙基、正丁基、正己基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$; 和环烷基 (alkylene group) 如环己基, 环烯基 (cycloalkenyl group) 和降冰片烷基。

[0268] 所述芳族基 Y 具有 1-4 个可取代位置。其具体实例包括苯基、二甲苯基、双酚基和茚基。

[0269] 所述杂环基 Y 具有 1-4 个可取代位置。其具体实例包括吡啶基、噻吩基、呋喃基、哌啶基、咪唑基和喹啉基。

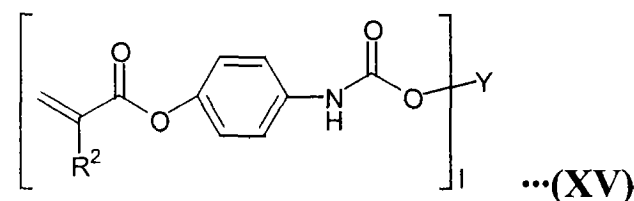
[0270] 具有式 (XII) 的所述化合物的特别优选实例包括式 (XIV) 和 (XV) 代表的那些化合物:

[0271]



[0272] 其中 R^2 、Y 和 I 如式 (XII) 中定义;

[0273]



[0274] 其中 R^2 、Y 和 I 如式 (XII) 中定义。

[0275] 所述反应性单体可通过在所述烯属不饱和基处引起自由基聚合或阳离子聚合的光或热进行固化。

[0276] 将针对其中 R^4 代表醚基的情况、其中 R^4 代表硫醚基的情况、和其中 R^4 代表 NH 基的情况描述本发明中优选反应性单体的具体实例。

[0277] < 其中 R^4 代表醚基的反应性单体 >

[0278] 在第一个实例中的所述反应性单体中, 在式 (XII) 中, R^4 代表醚基, Y 代表含氟基, 和 $I = 1$ 。具有一个可被取代位置的所述含氟基的具体实例包括氟烷基。所述氟烷基优选具有 1-20 个碳原子, 更优选 1-10 个碳原子, 和可具有直链结构 (例如, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$)、支链结构 ($-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$)、脂环结构 (优选五元或六元环, 如全氟环己基、全氟环戊基或被上述基团取代的烷基), 或可具有醚键。含醚键的氟烷基的具体实例包括 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 。

[0279] 在相同分子中可包含上述多种氟烷基。

[0280] 在式 (XII) 中的优选 Y 的一个实例是由 $-(\text{CH}_2)_p(\text{CF}_2)_q\text{F}$ 代表的基团, 其中 p 为 0-2 的整数和 q 为 0-8 的整数, 条件是 p 和 q 不同时代表 0。

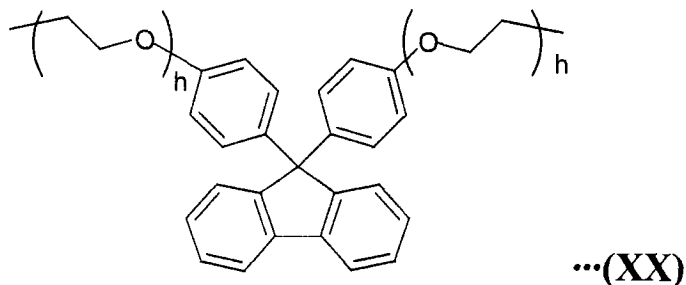
[0281] 基于所述反应性单体的总量,氟含量优选不小于 30 重量%,更优选不小于 40 重量%,进一步优选不小于 50 重量%。当所述氟含量过低时,增大了折射率值。在该情况中,有时,当将产物用作抗反射膜或包覆材料时不能提供作为低折射率材料的性能。例如,当所述氟含量小于 40 重量%时,有时,所述折射率不小于 1.45。该折射率不适合作为低折射率材料。通过使用所述反应性单体作为一种组分来制备所述组合物,可使得基于所述组合物总量的氟含量不小于 50 重量%。

[0282] 在第二个实例中的反应性单体中,在式 (XII) 中, R^4 代表醚基,Y 代表含氟基,和 $I = 2$ 。具有两个可被取代位置的所述含氟基优选为从含氟二元醇得到的基团。含氟二元醇的具体实例包括全氟烷基二元醇如 2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇和 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇;全氟亚烷基二醇如全氟三甘醇和全氟四甘醇;全氟亚烷基醚二元醇如 α -(1,1-二氟-2-羟乙基)- ω -(2,2-二氟乙醇)多聚(氧-1,1,2,2-四氟亚乙基)、 α -(1,1-二氟-2-羟乙基)- ω -(2,2-二氟乙醇)多聚(氧-二氟亚甲基)和 α -(1,1-二氟-2-羟乙基)- ω -(2,2-二氟乙醇)多聚(氧-二氟亚甲基)(氧-1,1,2,2-四氟亚乙基);氟烷基环氧化物的开环二元醇如 3-全氟丁基-1,2-环氧丙烷、3-全氟辛基-1,2-环氧丙烷和 3-全氟丁基-1,2-环氧丙烷;和 2,2-双(4-羟基环己基)六氟丙烷。也可使用从添加至所述含氟二元醇的包含环氧烷(如环氧乙烷或环氧丙烷)的二元醇得到的基团。

[0283] 基于所述反应性单体的总量,优选的含氟量与上文第一实例中描述的相同。

[0284] 在所述第三实例中的反应性单体中,在式 (XII) 中, R^4 代表醚基,Y 代表具有茛骨架的基团,和 $I = 2$ 。可提及式 (XVI) 代表的基团作为所述含茛骨架的基团。

[0285]



[0286] 在式 (XVI) 中,h 优选为 1-4,更优选为 1 或 2。

[0287] < 其中 R^4 代表 NH 的反应性单体 >

[0288] 在第一实例中的反应性单体中,在式 (XII) 中, R^4 代表 NH 基,Y 代表含氟基,和 $I = 2$ 。可提及与其中 R^4 代表醚基的情况中相同的基团作为具有一个可取代位置的所述含氟基。优选含氟基团的具体实例包括芳族基如 $F(CF_2)_3CH_2-$ 、 $F(CF_2)_6CH_2-$ 、 $F(CF_2)_7CH_2-$ 、 $F(CF_2)_8CH_2-$ 和 2,6-二氟苯胺的残基。

[0289] 在第二实例中的所述反应性单体中,在式 (XII) 中, R^4 代表 NH 基,Y 代表饱和脂族基或芳基,和 $I = 2$ 。饱和脂族基包括例如具有两个可取代位置的直链、支链或环碳链的基团。其具体实例包括具有亚烷基直链结构的基团如亚乙基、亚丙基、亚丁基、六亚甲基和聚氧化亚烷基,和具有脂环结构的基团如环己基和降冰片烷基。

[0290] 芳族基包括亚苯基、亚二甲苯基、4,4'-亚甲基双(苯基胺)、2,3,5,6-四氟-苯基和 2,3,5,6-四氟-1,4-亚二甲苯基。

[0291] < 其中 R^4 代表硫醚基的反应性单体 >

[0292] 在其中 R^4 代表硫醚基的情况中的取代基 Y 可为与其中 R^4 代表醚基或 NH 基的情况中描述的相同的基团。取代基 Y 的具体实例包括通过将在式 (I) 的含 (甲基) 丙烯酰基的异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基加到包含一个或多个巯基的下面化合物上得到的那些基团。含一个或多个巯基的化合物的具体实例包括甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、辛硫醇、壬硫醇、环戊硫醇、环己硫醇、糠硫醇、苯硫酚、甲苯硫酚、乙基苯硫酚 (ethylthiophenol)、苄硫醇、1,2- 乙二硫醇、1,2- 丙二硫醇、1,3- 丙二硫醇、1,4- 丁二硫醇、1,6- 己二硫醇、1,2,3- 丙三硫醇、1,1- 环己二硫醇、1,2- 环己二硫醇、二环 [2,2,1] 庚 - 外 - 顺式 -2,3- 二硫醇、1,1- 双 (巯甲基) 环己烷、双 (2- 巯乙基) 醚、双 (2- 巯基乙酸) 乙二醇酯、双 (3- 巯基丙酸) 乙二醇酯、三羟甲基丙烷双 (2- 巯基乙酸) 酯、三羟甲基丙烷双 (3- 巯基丙酸) 酯、季戊四醇四 (2- 巯基乙酸) 酯、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸) 酯、1,2- 二巯基苯、1,3- 二巯基苯、1,4- 二巯基苯、1,2- 双 (巯甲基) 苯、1,3- 双 (巯甲基) 苯、1,4- 双 (巯甲基) 苯、1,2- 双 (2- 巯乙基) 苯、1,3- 双 (2- 巯乙基) 苯、1,4- 双 (2- 巯乙基) 苯、1,2- 双 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,3- 双 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,4- 双 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,2,3- 三巯基苯、1,2,4- 三巯基苯、1,3,5- 三巯基苯、1,2,3- 三 (巯甲基) 苯、1,2,4- 三 (巯甲基) 苯、1,3,5- 三 (巯甲基) 苯、1,2,3- 三 (2- 巯乙基) 苯、1,2,4- 三 (2- 巯乙基) 苯、1,3,5- 三 (2- 巯乙基) 苯、1,2,3- 三 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,2,4- 三 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,3,5- 三 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,2,3,4- 四巯基苯、1,2,3,5- 四巯基苯、1,2,4,5- 四巯基苯、1,2,3,4- 四 (巯甲基) 苯、1,2,3,5- 四 (巯甲基) 苯、1,2,4,5- 四 (巯甲基) 苯、1,2,3,4- 四 (2- 巯乙基) 苯、1,2,3,5- 四 (2- 巯乙基) 苯、1,2,4,5- 四 (2- 巯乙基) 苯、1,2,3,4- 四 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,2,3,5- 四 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、1,2,4,5- 四 (2- 巯基乙烯氧基) 苯、2,2' - 二巯基联苯、4,4' - 硫代双 - 苯硫酚、4,4' - 二巯基联苯、4,4' - 二巯基二苄基、2,5- 甲苯二硫醇、3,4- 甲苯二硫醇、1,4- 萘二硫醇、1,5- 萘二硫醇、2,6- 萘二硫醇、2,7- 萘二硫醇、2,4- 二甲基苯 -1,3- 二硫醇、4,5- 二甲基苯 -1,3- 二硫醇、9,10- 蒽二甲烷硫醇、1,3- 双 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,4- 双 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,2- 双 (2- 巯乙基硫甲基) 苯、1,3- 双 (2- 巯乙基硫甲基) 苯、1,4- 双 (2- 巯乙基硫甲基) 苯、1,2,3- 三 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,2,4- 三 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,3,5- 三 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,2,3,4- 四 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,2,3,5- 四 (2- 巯乙基硫代) 苯、1,2,4,5- 四 (2- 巯乙基硫代) 苯、双 (2- 巯乙基) 硫化物、双 (2- 巯乙基硫代) 甲烷、1,2- 双 (2- 巯乙基硫代) 乙烷、1,3- 双 (2- 巯乙基硫代) 丙烷、1,2,3- 三 (2- 巯乙基硫代) 丙烷、四 (2- 巯乙基硫甲基) 甲烷、1,2- 双 (2- 巯乙基硫代) 丙硫醇、2,5- 二巯基 -1,4- 二噻烷、双 (2- 巯乙基) 二硫化物、3,4- 噻吩二硫醇、1,2- 双 (2- 巯乙基) 硫代 -3- 巯基丙烷和双 (2- 巯乙基硫代 -3- 巯基丙烷) 硫化物。其中, 优选辛硫醇、1,6- 己二硫醇、2- 巯乙基硫化物和 1,4- 二巯基苯。

[0293] <v> 反应性单体的制备方法

[0294] 式 (XII) 的所述反应性单体可通过使式 (I) 的包含 (甲基) 丙烯酰基的含有两个可聚合官能团的芳族异氰酸酯化合物与包含具有活性氢 (如羟基、氨基或巯基) 的官能团的化合物进行反应而制得。所述反应方法没有特别的限定, 和例如仅仅混合可制备式 (XII) 的所述反应性单体。

[0295] 作为具有式 (XII) 的化合物的制备实例, 包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物可与含羟基化合物在溶剂中进行反应, 在该情况中, 通常使用氨基甲酸酯化催化剂。使用氨基甲酸酯化催化剂可显著地促进所述反应。

[0296] 所述氨基甲酸酯化催化剂的实例包括二丁基二锡二月硅酸盐 (dibutyltin dilaurate)、环烷酸铜、环烷酸钴和环烷酸锌。然而, 由于这些催化剂含有重金属, 考虑到环境, 其使用应限于尽可能的少。

[0297] 所述芳族异氰酸酯在所述氨基甲酸酯化中的反应性受到芳环上取代基的吸电子性能或取代基常数的很大影响。

[0298] 所述取代基常数是基于 Hammett 方程而定义的参数, 所述方程量化了所述取代基与芳环上的活性氢的反应性。其规定当取代基为氢原子时, 所述取代基常数为 0。通常地, 供电子基的取代基常数被认为是负数和吸电子基的取代基常数被认为是正数, 并且其绝对值越大, 它的影响也越高。

[0299] 在式 (I) 的芳族异氰酸酯中, 考虑到提高所述异氰酸酯基的反应性, 希望所述取代基具有较高的吸电子性能, 和考虑到促进反应, 希望所述取代基常数为正数。

[0300] 例如, 未取代异氰酸苯基酯或异氰酸对 - 甲基苯基酯相对于式 (I) 的芳族异氰酸酯倾向于显示出显著较低的所述异氰酸酯基的反应性。

[0301] 如上所述未取代异氰酸苯基酯的取代基常数为 0, 和异氰酸对 - 甲基苯基酯的取代基常数为 -0.17。这两个取代基常数中没一个是正值, 和这两个取代基中没一个是供电子基。这些支持了这两个化合物的异氰酸酯基的反应性低于式 (I) 的异氰酸酯单体的异氰酸酯基的反应性的事实。

[0302] 同时, 式 (I) 代表的所述化合物具有对所述羟基的足够反应性, 和可在无催化剂下完成用于制备所述反应性单体的反应。所述反应温度优选在 0-60°C, 更优选 25-40°C 的范围内。由于反应不能完全和所述物料残留未反应, 任何低于 0°C 的反应温度是不利的。由于可导致副反应或着色, 高于 60°C 的任何反应温度也是不利的。

[0303] 如上所述, 该制备方法可简化反应组合物、消除重金属的使用以减少环境负担, 和因此在工业中是非常有用的。

[0304] 已知甚至在除羟基、氨基和巯基外的基团情况下也可进行上述反应。例如, 因为所述异氰酸酯基也可与羧基等发生反应, 可通过加成反应引入所述反应性烯属不饱和基团。

[0305] 因此, 式 (I) 的包含 (甲基) 丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物可以与含有一个反应性烯属不饱和基的异氰酸酯化合物一起用于与含羟基、氨基或巯基的化合物的反应。含有一个反应性烯属不饱和基的异氰酸酯化合物的具体实例包括 2- 甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2- 丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-(2- 乙基丁烯酰氧基) - 乙基异氰酸酯、2-(2- 丙基丁烯酰氧基) 乙基异氰酸酯、甲基丙烯酰氧基甲基异氰酸酯、丙烯酰氧基甲基 - 异氰酸酯、(2- 乙基丁烯酰氧基) 甲基异氰酸酯、(2- 丙基丁烯酰氧基) 丙基异氰酸酯、3- 甲基丙烯酰氧基 - 丙基 - 异氰酸酯、3- 丙烯酰氧基丙基异氰酸酯、3-(2- 乙基丁烯酰氧基) 丙基异氰酸酯、3-(2- 丙基丁烯酰氧基) - 丙基异氰酸酯、4- 甲基丙烯酰氧基丁基异氰酸酯、4- 丙烯酰氧基丁基异氰酸酯、4-(2- 乙基丁烯酰氧基) - 丁基异氰酸酯和 4-(2- 丙基丁烯酰氧基) 丁基异氰酸酯。

[0306] (vi) 可固化组合物

[0307] 根据本发明的所述可固化组合物包含式 (XII) 的所述反应性单体和聚合引发剂。光聚合引发剂可用作所述聚合引发剂。使用光化辐射如紫外光或可见光可诱发所述反应性单体的聚合反应以制备固化产物。该光聚合引发剂的具体实例包括 1-羟基环己基苯基酮、2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、氧杂蒽酮、茚、茚酮、苯甲醛、蒽醌、三苯胺、呋唑、3-甲基苯乙酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、Michler 酮、苯甲酰基丙基醚、苯偶姻乙醚、苄基二甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉基丙-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮和 1-(4-(2-羟基乙氧基)-苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮。

[0308] 其中,优选 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和 1-羟基环己基苯基酮。

[0309] 这些光聚合引发剂可单独使用或以它们的两种或者更多种组合使用。

[0310] 此外,可施加热以诱发所述反应性单体的聚合反应而制备固化产物。特别地,可通过将热聚合引发剂加入到反应性单体中而制备可热固性组合物。该热聚合引发剂的实例包括二酰基过氧化物、酮过氧化物、氢过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化酯、偶氮化合物和过硫酸化合物。它们可单独使用或以它们的两种或者更多种组合使用。

[0311] 基于 100 重量份所述反应性单体,所述聚合引发剂的用量优选为 0.1-20 重量份,更优选为 0.5-10 重量份。当所述聚合引发剂的用量小于 0.1 重量份时,有时会降低所述反应性单体的聚合速率。此外,在该情况中,所述反应性单体有时可通过氧等抑制聚合反应。另一方面,当所述聚合引发剂的用量大于 20 重量份时,则抑制了所述聚合反应,经常导致固化膜的降低的强度、粘合强度和耐热性。此外,这导致了着色。

[0312] 根据本发明的所述可固化组合物可包含除式 (XII) 的所述反应性单体外的反应性单体。引入该反应性单体可改变所述组合物的粘度,和同时可调节固化产物的性能如机械性能如反应性、硬度、弹性和粘附性,以及光学性能如透明度。

[0313] 该反应性单体的具体实例包括

[0314] 烯属不饱和芳族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、二异丙烯基苯、邻-氯苯乙烯、间-氯苯乙烯、对-氯苯乙烯、1,1-二苯基乙烯、对-甲氧基苯乙烯、N,N-二甲基-对-氨基苯乙烯、N,N-二乙基-对-氨基苯乙烯、烯属不饱和吡啶和烯属不饱和咪唑;

[0315] 含羧基化合物如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和衣康酸;

[0316] (甲基)丙烯酸烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(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)丙烯酸戊基酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸异硬脂基酯;

[0317] (甲基)丙烯酸氟烷基酯如(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯和(甲基)丙烯酸十七氟癸酯;

[0318] (甲基)丙烯酸羟烷基酯如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯和(甲基)丙烯酸羟丁基酯；

[0319] (甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯如(甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯和(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯；

[0320] (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯如(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙基酯和(甲基)丙烯酸甲氧基丁基酯；

[0321] (甲基)丙烯酸聚乙二醇酯如聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二甘醇酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯；

[0322] 聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯如聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和壬基苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯；

[0323] (甲基)丙烯酸环烷基酯如(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸4-丁基环己基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸冰片基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯和(甲基)丙烯酸三环癸基酯；和

[0324] (甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,3-丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、羟基特戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸双酚A酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三氧乙基酯、三(甲基)丙烯酸三(2-羟乙基)异氰脲酸酯和六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯。这些反应性单体可单独使用或以它们的两种或者多种的结合使用。

[0325] 在制备根据本发明的所述可固化组合物中，混合和调节可通过在室温下将式(XII)的所述反应性单体与所述聚合引发剂混合或者在加热下于混合机如混合器、球磨机或三重辊中进行，或者通过将反应性单体、作为稀释剂的溶剂等加入或溶解在反应体系中而进行。可用作所述稀释剂的反应性单体的具体实例包括上述反应性单体。溶剂的具体实例包括酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸异丙酯；酮如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮和环己酮；环醚如四氢呋喃和二氧六环；酰胺如N,N-二甲基甲酰胺；芳族烃如甲苯；和卤代烃如二氯甲烷。

[0326] 根据本发明的所述可固化组合物可例如通过将可固化组合物涂布到基底材料上以形成涂膜和然后对所述涂膜施加辐射和热来进行固化。可同时施加所述辐射和加热用于固化目的。

[0327] 为了评价的目的，所述涂膜的厚度优选为1-200 μm，但可根据应用场合而合适确定。

[0328] 这里所用的涂布方法包括例如通过模涂机、旋涂机、喷涂机、幕涂机或辊涂机进行

涂布,通过丝网印刷进行涂布或通过浸入进行涂布。

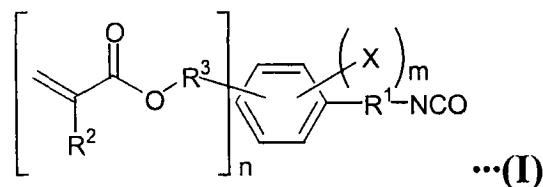
[0329] 在紫外光到红外光波长范围内的电子束或光优选作为用于固化的辐射方式。例如,可使用用于紫外光的超高压水银光源或金属卤化物光源;用于可见光源的金属卤化物光源或卤光源;和用于红外光的卤光源。除上述光源外,可使用如激光或 LEDs 的光源。根据光源的种类、涂膜的厚度等可适当确定所述辐射的剂量。

[0330] 根据本发明的所述可固化组合物可用于如下的应用场合,如抗蚀剂(如阻焊剂、抗刻蚀剂、滤色器抗蚀剂和垫片(spacer))、密封(如防水密封)、涂料(如防腐涂料、氟涂料和水基涂料)、压敏胶和粘合剂(如粘合剂和切割条(dicing tape))、印刷版(如 CTP 板和胶印版)、印刷校对(如防着色(colorproof))、透镜(如隐形眼镜、微透镜和光波导)、牙科材料、表面处理(如光纤涂层和盘涂层),以及电池材料(如固体电解质)。

[0331] (vii) 反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)

[0332] 根据本发明的反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)是通过使式(I)代表的异氰酸酯化合物与包括重复单元的聚合物进行反应而制备的,所述重复单元含有具有活性氢的官能团。

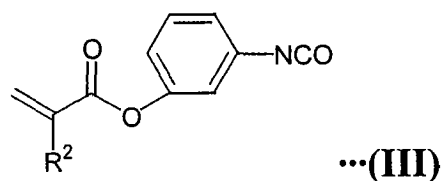
[0333]



[0334] 其中 R^1 是单键或 1-5 个碳原子的线型或支化亚烷基, R^2 是氢原子或甲基, R^3 是单键或 1-3 个碳原子的线型或支化亚烷基, X 独立地为卤原子或吸电子基, m 为 0-4 的整数, n 为 1-3 的整数, 和 $1 \leq m+n \leq 5$ 。

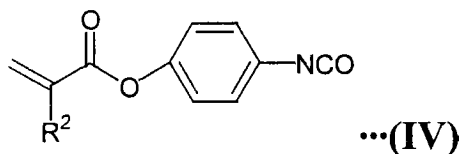
[0335] 所述异氰酸酯化合物的优选实例包括式(III)和(IV)代表的化合物。

[0336]



[0337] 其中 R^2 为氢原子或甲基;

[0338]



[0339] 其中 R^2 为氢原子或甲基。

[0340] 这里与式(I)的所述异氰酸酯化合物反应的所述聚合物包括重复单元,该重复单元含有具有活性氢的官能团,如羟基、氨基或巯基。所述羟基、氨基或巯基与式(I)的所述异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基进行反应以形成氨基甲酸酯、脲或硫代氨基甲酸酯键。

[0341] 含有具有活性氢的官能团的所述重复单元是指基于包含该官能团或能够通过聚合反应形成所述官能团的单体的重复单元。通过使所述单体进行聚合而得到上述聚合物。

所述聚合物化合物可为从相同类型单体制备的均聚物或从互相不同单体制备的共聚物。

[0342] 上述聚合物化合物优选为包括重复单元的多聚羟基化合物。根据本发明的所述反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的数均分子量(依据聚苯乙烯通过凝胶渗透色谱法而确定的值(质量份;PC))通常为500-100,000,优选为8,000-40,000。

[0343] (viii) 反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的制备方法

[0344] 所述反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)通过将式(I)的所述异氰酸酯化合物与包括重复单元的聚合物化合物进行反应而制得,所述重复单元含有具有活性氢的官能团。所述反应方法没有特别的限定,和例如,可通过仅仅将这些化合物混合在一起而制备所述反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)。

[0345] 作为制备所述(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的实例,所述包含(甲基)丙烯酰基的芳族异氰酸酯化合物可与所述含羟基化合物在溶剂中进行反应,在该情况中,通常使用氨基甲酸酯化催化剂。使用氨基甲酸酯化催化剂可显著地促进所述反应。

[0346] 所述氨基甲酸酯化催化剂的实例包括二丁基二锡二月桂酸盐、环烷酸铜、环烷酸钴和环烷酸锌。然而,由于这些催化剂包含重金属,考虑到环境,其使用应限于尽可能少。

[0347] 所述芳族异氰酸酯在氨基甲酸酯化中的反应性受到芳环上取代基的吸电子性能或取代基常数的很大影响。所述取代基常数是基于Hammett方程而定义的参数,所述方程量化了所述取代基与芳环上的活性氢的反应性。通常地,供电子基的取代基常数被认为是负数和吸电子基的取代基常数被认为是正数,并且其绝对值越大,它的影响也越高。

[0348] 在根据本发明的式(I)的芳族异氰酸酯中,考虑到提高所述异氰酸酯基的反应性,希望所述取代基具有较高的吸电子性能,和考虑到促进反应,希望所述取代基常数为正数。

[0349] 例如,未取代异氰酸苯基酯或异氰酸对-甲基苯基酯相对于式(I)的芳族异氰酸酯倾向于显示出所述异氰酸酯基的显著较低的反应性。

[0350] 在未取代异氰酸苯基酯的取代基常数为0的情况下,异氰酸对-甲基苯酯的取代基常数为-0.17。这些支持了如上文所述的事实。

[0351] 同时,式(I)代表的所述化合物具有对所述羟基的足够反应性,和可在无催化剂下完成用于制备所述反应性单体的反应。所述反应温度优选在0-60℃,更优选25-40℃的范围内。由于反应不能完全和所述物料残留未反应,任何低于0℃的反应温度是不利的。由于可导致副反应或着色,高于60℃的任何反应温度也是不利的。

[0352] (ix) 包括重复单元的多聚羟基化合物

[0353] 可用于本发明的包括重复单元的多聚羟基化合物包括聚酯多元醇化合物、聚碳酸酯多元醇化合物、聚醚多元醇化合物、聚氨酯多元醇化合物、(甲基)丙烯酸羟烷基酯的均-或共-聚合物,或环氧(甲基)丙烯酸酯化合物。

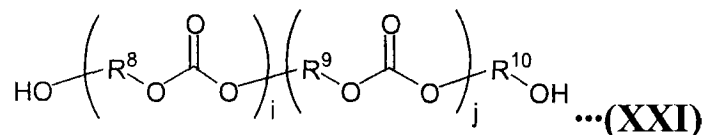
[0354] (ix-a) 聚酯多元醇化合物

[0355] 用于本发明的所述聚酯多元醇化合物是每分子具有两个或更多个羟基和一个或多个酯键的化合物,和其具体实例包括从多元醇和多元酸的酯而制得的聚酯多元醇、和聚内酯二醇如聚己内酯二醇和聚丁内酯二醇。此外,也可使用已被合成而使得羧基保持未被改变的聚酯多元醇化合物。

[0356] (ix-b) 聚碳酸酯多元醇化合物

[0357] 用于本发明的所述聚碳酸酯多元醇是每分子中具有两个或更多个羟基和一个或多个碳酸酯键的化合物。其中,优选由式 (XXI) 代表的化合物:

[0358]



[0359] 其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地代表可包含羟基和 / 或羧基并具有 2-30 个碳原子的直链、支链或环烷基团;和 i 与 j 各自独立地为 0-100 的整数。

[0360] R^8 、 R^9 和 R^{10} 优选代表具有 2-12 个碳原子的亚烷基,和其具体实例包括亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、亚丙基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基和 1,4-亚环己基。

[0361] 所述聚碳酸酯多元醇化合物可例如通过使碳酸二芳基酯如碳酸二苯基酯与多元醇如乙二醇、丁二醇、己二醇、三羟甲基乙烷、三羟基丙烷、甘油或山梨醇进行反应而制得。

[0362] (ix-c) 聚醚多元醇化合物

[0363] 用于本发明的所述聚醚多元醇化合物优选是具有通过两个或更多个亚烷基二醇的脱氢缩合而形成的结构的化合物。该化合物例如通过亚烷基二醇的缩合或环氧烷的开环聚合而制得。

[0364] 亚烷基二醇的具体实例包括乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇和 1,4-环己烷二甲醇。

[0365] 环氧烷的具体实例包括环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、氧化苯乙烯和苯基缩水甘油醚。

[0366] 聚醚多元醇化合物的具体实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷 / 环氧丙烷共聚物、聚丁二醇和聚己二醇。

[0367] (ix-d) 聚氨酯多元醇化合物

[0368] 用于本发明的所述聚氨酯多元醇化合物以每分子计具有两个或更多个羟基和一个或多个氨基甲酸酯键。其可通过使聚异氰酸酯与多元醇通过任何适当方法反应而制得。在所述反应中,式 (I) 的所述异氰酸酯化合物也可被供入所述反应体系中以制备所述反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)。

[0369] 聚异氰酸酯的具体实例包括二异氰酸酯如 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、二异氰酸亚己酯、二异氰酸二苯基亚甲基酯、(邻、间或对)-二甲苯二异氰酸酯、亚甲基双(环己基异氰酸酯)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二亚甲基二异氰酸酯和 1,5-萘二异氰酸酯。这些聚异氰酸酯可单独使用或以它们的两种或更多种组合使用。

[0370] 多元醇的具体实例包括乙二醇、丙二醇,二元醇化合物如 1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、甘油,三醇化合物如三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和双甘油。

[0371] 这里可用的多元醇化合物包括含羧基的多元醇化合物如二羟基脂族羧酸。这些化合物是优选的,因为通过向所述反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)中引入羧基可赋予碱性显影性能(alkali developing property)。

[0372] 所述含羧基的多元醇化合物包括二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸。它们可单独使用或以两种或者更多种组合使用。

[0373] 上述 (ix-a) 的聚酯多元醇化合物、上述 (ix-b) 的聚碳酸酯多元醇化合物和上述 (ix-c) 的聚醚多元醇化合物可用作所述多元醇。

[0374] (ix-e) (甲基) 丙烯酸羟烷基酯的均聚物或共聚物

[0375] 用于本发明的所述 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯的均-或共聚物是通过任何适当方法使一种或多种 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯发生均聚或共聚而制得的聚合物。这里可用的 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯的具体实例包括 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丁基酯、单 (甲基) 丙烯酸甘油酯、二 (甲基) 丙烯酸甘油酯、单 (甲基) 丙烯酸三羟甲基丙烷酯、单 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯、单 (甲基) 丙烯酸二季戊四醇酯、单 (甲基) 丙烯酸二三羟甲基丙烷酯、单 (甲基) 丙烯酸三羟甲基丙烷-环氧烷加合物酯、丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙基酯、(甲基) 丙烯酸聚乙二醇酯和 (甲基) 丙烯酸 6-羟基己酰氧基乙基酯。

[0376] 其中, 优选 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丙基酯和 (甲基) 丙烯酸羟丁基酯, 和更优选 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙基酯。这些含羟基的 (甲基) 丙烯酸酯可单独使用或以它们的两种或更多种组合使用。

[0377] 组成所述共聚物的除所述 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯外的成分为可与其共聚化的不饱和化合物, 其具体实例包括 (甲基) 丙烯酸烷基酯如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、(甲基) 丙烯酸异辛酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸癸酯、(甲基) 丙烯酸月桂基酯和 (甲基) 丙烯酸硬脂基酯; (甲基) 丙烯酸脂环酯如 (甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸冰片基酯、(甲基) 丙烯酸异冰片基酯、(甲基) 丙烯酸二环戊基酯和 (甲基) 丙烯酸二环戊烯氧基乙基酯; (甲基) 丙烯酸芳族酯如 (甲基) 丙烯酸苄基酯、(甲基) 丙烯酸苯基酯、(甲基) 丙烯酸苯基卡必醇酯、(甲基) 丙烯酸壬基苯基酯、(甲基) 丙烯酸壬基苯基卡必醇酯和 (甲基) 丙烯酸壬基苯氧基酯; 含氨基的 (甲基) 丙烯酸酯如 (甲基) 丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯和 (甲基) 丙烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯; 含磷甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、双甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯和甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸酯 (苯基 P); (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯; (甲基) 丙烯酸烯丙酯和丙烯酸苯氧乙基酯。

[0378] 这里可用的其他不饱和化合物包括含羧基-或含酸酐的不饱和化合物如 (甲基) 丙烯酸、衣康酸、马来酸酐、衣康酸酐、聚己内酯 (甲基) 丙烯酸、邻苯二甲酸 (甲基) 丙烯酰氧基乙基酯和琥珀酸 (甲基) 丙烯酰氧基乙基酯。

[0379] 这里所用的表述“(甲基) 丙烯酸酯”等是指甲基丙烯酸酯/或丙烯酸酯。

[0380] 此外, N-乙烯化合物如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺和乙烯基芳族化合物如苯乙烯和乙烯基甲苯也是优选的。(ix-f) 环氧 (甲基) 丙烯酸酯化合物

[0381] 所述环氧 (甲基) 丙烯酸酯化合物是包含加到环氧树脂中的环氧基上的不饱和单羧酸的化合物。在一些情况中, 使得多元酸酐进一步进行反应。这里所用环氧树脂的具

体实例包括双酚 A- 型环氧树脂、双酚 F- 型环氧树脂、双酚 S- 型环氧树脂、酚醛环氧树脂、(邻 -、间 - 或对 -) 甲酚酚醛环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、萘酚改性的酚醛环氧树脂和卤化的苯酚酚醛环氧树脂。

[0382] 其中,从光敏性的角度考虑,优选使用酚醛清漆 - 型环氧树脂如酚醛环氧树脂、(邻 -、间 - 或对 -) 甲酚酚醛环氧树脂、苯酚酚醛环氧树脂、萘酚改性的酚醛环氧树脂和卤化的苯酚酚醛环氧树脂作为原料所制得的含羧基的环氧 (甲基) 丙烯酸酯树脂。

[0383] 根据本发明的所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 的数均分子量 (依据聚苯乙烯通过凝胶渗透色谱法确定的值 (质量份 ;PC)) 通常为 500-100,000, 优选为 8,000-40,000。当所述数均分子量小于 500 时,膜强度显著降低。另一方面,当所述数均分子量大于 40,000 时,则显影性能和柔韧性受到损害。

[0384] 当根据本发明的所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 用于抗蚀剂中时,其酸值优选为 5-150mgKOH/g, 更优选为 30-120mgKOH/g。当所述酸值小于 5mgKOH/g 时,有时会损害碱性显影性能。另一方面,当所述酸值大于 150mgKOH/g 时,有时会损害所述固化膜的抗碱性、电特性等。

[0385] 对于包括重复单元的多聚羟基化合物中的所述含羧基化合物,将式 (I) 的所述异氰酸酯与所述羧基在一定反应条件下进行反应以形成酰胺键。也可通过该反应加入式 (I) 的所述化合物。

[0386] 此外,式 (I) 的所述异氰酸酯化合物可与含有一个反应性烯属不饱和基的异氰酸酯化合物一起用于与含羟基 (或氨基 - 或巯基) 的聚合物化合物的反应。含有一个反应性烯属不饱和基的异氰酸酯化合物的具体实例包括异氰酸 2- 甲基丙烯酰氧基乙酯、异氰酸 2- 丙烯酰氧基乙酯、异氰酸 2-(2- 乙基丁烯酰氧基) - 乙酯、异氰酸 2-(2- 丙基丁烯酰氧基) 乙酯、异氰酸甲基丙烯酰氧基甲酯、异氰酸丙烯酰氧基甲酯、异氰酸 (2- 乙基丁烯酰氧基) 甲酯、异氰酸 (2- 丙基丁烯酰氧基) 甲酯、异氰酸 3- 甲基丙烯酰氧基 - 丙酯、异氰酸 3- 丙烯酰氧基丙酯、异氰酸 3-(2- 乙基丁烯酰氧基) 丙酯、异氰酸 3-(2- 丙基丁烯酰氧基) - 丙酯、异氰酸 4- 甲基丙烯酰氧基丁酯、异氰酸 4- 丙烯酰氧基丁酯、异氰酸 4-(2- 乙基丁烯酰氧基) - 丁酯和异氰酸 4-(2- 丙基丁烯酰氧基) 丁酯。

[0387] (x) 可固化组合物

[0388] 所述可固化组合物通过引入除了根据本发明的所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 之外的其他组分而制得。该可固化组合物可用于多种领域如抗蚀剂 (如阻焊剂、抗刻蚀剂、滤色器抗蚀剂和垫片)、密封 (如防水密封)、涂料 (如防腐涂料、氟涂料和水基涂料)、压敏胶和粘合剂 (如粘合剂和切割条)、印刷版 (如 CTP 板和胶印版)、印刷校对 (如防着色)、透镜 (如隐形眼镜、微透镜和光波导)、牙科材料、表面处理 (如光纤涂层和盘涂层), 以及电池材料 (如固体电解质)。

[0389] 适用于滤色器的可固化组合物的具体实例和适用于阻焊剂的可固化组合物的具体实例如下。特别优选的用于所述可固化组合物的所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 是通过使多聚羟基化合物与式 (I) 的异氰酸酯化合物进行反应而制得的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯聚合物。

[0390] (x-a) 适用于滤色器的可固化组合物

[0391] 该可固化组合物包含反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A)、颜料 (B)、光聚合引发

剂 (D)、烯属不饱和单体 (F)、有机溶剂 (G)。

[0392] (x-a-a) 反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A)

[0393] 所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 在所述可固化组合物中的含量通常不小于 10 质量%, 优选不小于 20 质量%, 更优选为 30-90 质量%。从平衡强度和光敏性的角度考虑, 所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) / 其他可固化组分如烯属不饱和单体 (F) 的质量比优选为 30/70-90/10, 更优选为 40/60-85/15。当所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 的质量比小于 30/70 时, 膜强度降低。另一方面, 当所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 的质量比大于 90/10 时, 固化收缩率增大。

[0394] (x-a-b) 颜料 (B)

[0395] 红色、绿色和蓝色颜料可用作所述颜料 (B)。黑色颜料可被提及作为显示出最大水平的辐射遮挡作用的颜料。该黑色颜料可为常规黑色颜料, 和其具体实例包括炭黑、乙炔黑、灯黑、碳纳米管、石墨、铁黑、氧化铁黑颜料、苯胺黑、酞菁黑和钛黑。也可使用通过将红色、绿色和蓝色三种有机颜料混合在一起而制得的黑-基颜料。

[0396] 其中, 优选炭黑和钛黑。从遮光和图像性能的角度考虑特别优选炭黑。

[0397] 所述炭黑可是可商购的, 和从分散性与分辨率的角度考虑, 所述炭黑的粒径优选为 5-200nm, 更优选为 10-100nm。当所述粒径小于 5nm 时, 均匀分散是困难的。另一方面, 当所述粒径大于 200nm 时, 则分辨率降低。

[0398] 炭黑的具体实例包括 Degussa 生产的 Special Black 550、Special Black350、Special Black 250、Special Black 100、Degussa 生产的 Special Black4, Mitsubishi Chemical Corporation 生产的 MA 100、MA 220、MA 230, Cabot Corporation 生产的 BLACKPEARLS 480, 和 Columbian Carbon 生产的 RAVEN 410、RAVEN 420、RAVEN 450 和 RAVEN 500。

[0399] (x-a-c) 光聚合引发剂 (D)

[0400] 所述光聚合引发剂 (D) 是在通过光化辐射激发时产生可诱发烯属不饱和键聚合的自由基的化合物。要求该光聚合引发剂在高遮光条件下产生自由基。因此, 优选高灵敏性光聚合引发剂。光聚合引发剂的具体实例包括六芳基二咪唑化合物、三嗪化合物、氨基苯乙酮化合物、敏化染料与有机硼盐化合物的组合、钛烯 (titanocene) 化合物和噁二唑化合物。

[0401] 其中, 优选六芳基二咪唑化合物、三嗪化合物、氨基苯乙酮化合物、乙缩醛酯 (glyoxyester) 化合物、二酰基膦氧化物及其组合。

[0402] 六芳基二咪唑化合物的具体实例包括 2,2'-双(邻-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑、2,2'-双(邻-溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑、2,2'-双(邻-氯苯基)-4,4',5,5'-四(邻,对-二氯苯基)-1,2'-二咪唑、2,2'-双(邻,对-二氯苯基)-4,4',5,5'-四(邻,对-二氯苯基)-1,2'-二咪唑、2,2'-双(邻-氯苯基)-4,4',5,5'-四(间-甲氧基苯基)-1,2'-二咪唑和 2,2'-双(邻-甲基苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑。

[0403] 为了进一步提高所述敏感性, 例如可加入二苯甲酮化合物如二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮和 4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮, 和噻吨酮化合物如 2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻

吨酮和 2- 氯噻吨酮作为敏化剂 (sensitizer)。

[0404] 三嗪化合物的具体实例包括 2,4,6- 三 (三氯甲基)-s- 三嗪、2,4,6- 三 (三溴甲基)-s- 三嗪、2- 丙酰基-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2- 苯甲酰基-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(4- 氯苯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2,4- 双 (4- 甲氧基苯基)-6- 三氯甲基-s- 三嗪、2-(4- 甲氧基苯基)-2,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(4- 甲氧基苯乙烯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(4- 氯苯乙烯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(4- 氨基苯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2,4- 双 (3- 氯苯基)-6- 三氯甲基-s- 三嗪和 2-(4- 氨基苯乙烯基)-4,6- 双 (二氯甲基)-s- 三嗪。

[0405] 氨基苯乙酮化合物的具体实例包括 2- 甲基-1-[4-(甲硫基) 苯基]-2- 吗啉基丙-1- 酮和 2- 苄基-2- 二甲基氨基-1-(4- 吗啉苯基)- 丁酮-1。

[0406] 二苯甲酮化合物的具体实例包括二苯甲酮、4- 甲基二苯甲酮、2,4,6- 三甲基二苯甲酮、苯甲酰苯甲酸、4- 苯基二苯甲酮、3,3'- 二甲基-4- 甲氧基二苯甲酮、4- 苯甲酰基-4'- 甲基二苯基硫化物、4,4'- 双 (二甲基氨基) 二苯甲酮、4,4'- 双 (二乙基氨基) 二苯甲酮、(2- 丙烯酰氧基乙基)(4- 苯甲酰基苄基) 二甲基溴化铵、4-(3- 二甲基氨基-2- 羟基丙氧基)- 二苯甲酮甲氯化物一水合物和 (4- 苯甲酰基苄基) 三甲基氯化铵。

[0407] 噻吨酮化合物的具体实例包括噻吨酮、2,4- 二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4- 二异丙基噻吨酮、2- 氯噻吨酮、1- 氯-4- 丙氧基噻吨酮和 2-(3- 二甲基氨基-2- 羟基丙氧基)-3,4- 二甲基-9H- 噻吨-9- 酮甲氯化物。

[0408] 醌化合物的具体实例包括 2- 乙基蒽醌和 9,10- 菲醌。

[0409] 钛烯 (titanocene) 化合物的具体实例包括例如在日本专利特许-公开 Nos. 152396/1984、151197/1986、10602/1988、41484/1988、291/1990、12403/1991、20293/1991、27393/1991、52050/1991、221958/1992 和 21975/1992 中描述的那些。其具体实例包括二环戊二烯基-Ti- 二氯化物、二环戊二烯基-Ti- 联苯、二环戊二烯基-Ti- 双 (2,3,4,5,6- 五氟苯基)、二环戊二烯基-Ti- 双 (2,3,5,6- 四氟苯基)、二环戊二烯基-Ti- 双 (2,4,6- 三氟苯基)、二环戊二烯基-Ti- 双 (2,6- 二氟苯基)、二环戊二烯基-Ti- 双 (2,4- 二氟苯基)、双 (甲基环戊二烯基)-Ti- 双 (2,3,4,5,6- 五氟苯基)、双 (甲基环戊二烯基)-Ti- 双 (2,3,5,6- 四氟苯基) 和双 (甲基环戊二烯基)-Ti- 双 (2,6- 二氟苯基)。

[0410] 噁二唑化合物的具体实例包括含卤代甲基的 2- 苯基-5- 三氯甲基-1,3,4- 噁二唑、2-(对- 甲基苯基)-5- 三氯甲基-1,3,4- 噁二唑、2-(对- 甲氧基苯基)-5- 三氯甲基-1,3,4- 噁二唑、2- 苯乙烯基-5- 三氯甲基-1,3,4- 噁二唑、2-(对- 甲氧基苯乙烯基)-5- 三氯甲基-1,3,4- 噁二唑和 2-(对- 丁氧基苯乙烯基)-5- 三氯甲基-1,3,4- 噁二唑。

[0411] 乙缩醛酯 (glyoxy ester) 化合物的具体实例包括苄基二甲基缩酮、苯偶姻乙基醚和苯偶姻异丙基醚。

[0412] 二酰基膦氧化物的具体实例包括双 (2,6- 二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4- 三甲基戊基氧化膦、双 (2,6- 二氯苯甲酰基)- 苯基氧化膦、双 (2,6- 二氯苯甲酰基)-2,5- 二甲基苯基氧化膦和双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦。

[0413] (x-a-d) 烯属不饱和单体 (F)

[0414] 所述烯属不饱和单体 (F) 是可通过从暴露在光化辐射下的所述光聚合引发剂 (D) 产生的自由基而导致交联并具有如改善所述组合物粘度功能的化合物。特别地, 优选 (甲基) 丙烯酸酯。

[0415] (甲基) 丙烯酸酯的具体实例包括

[0416] (甲基) 丙烯酸烷基酯如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、(甲基) 丙烯酸异辛酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸癸酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯和 (甲基) 丙烯酸硬脂基酯;

[0417] (甲基) 丙烯酸脂环酯如 (甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸冰片酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯基酯和 (甲基) 丙烯酸二环戊烯氧基乙基酯;

[0418] (甲基) 丙烯酸芳族酯如 (甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸苯基酯、(甲基) 丙烯酸苯基卡必醇酯、(甲基) 丙烯酸壬基苯基酯、(甲基) 丙烯酸壬基苯基卡必醇酯和 (甲基) 丙烯酸壬基苯氧基酯;

[0419] 含羟基的 (甲基) 丙烯酸酯如 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丁基酯、单 (甲基) 丙烯酸丁二醇酯、(甲基) 丙烯酸甘油酯、(甲基) 丙烯酸苯氧基羟丙基酯、聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯和二 (甲基) 丙烯酸甘油酯;

[0420] 含氨基的 (甲基) 丙烯酸酯如 (甲基) 丙烯酸 2-二甲基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-二乙基氨基乙酯和 (甲基) 丙烯酸 2-叔丁基氨基乙酯;

[0421] 含磷原子的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、双-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯和甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸酯 (苯基-P);

[0422] 二丙烯酸酯如二 (甲基) 丙烯酸乙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸二甘醇酯、二 (甲基) 丙烯酸三甘醇酯、二 (甲基) 丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二 (甲基) 丙烯酸丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸二丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸三丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸新戊二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,6-己二醇酯和 (甲基) 丙烯酸双缩水甘油酯;

[0423] 聚丙烯酸酯如三 (甲基) 丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯和六 (甲基) 丙烯酸二季戊四醇酯;

[0424] 改性的多元醇聚丙烯酸酯如环氧乙烷 (4 摩尔)-双酚 S 的改性二丙烯酸酯、环氧乙烷 (4 摩尔)-双酚 A 的改性二丙烯酸酯、脂肪酸-改性二丙烯酸季戊四醇酯、环氧丙烷 (3 摩尔)-三羟甲基丙烷的改性三丙烯酸酯和环氧丙烷 (6 摩尔)-三羟甲基丙烷的改性三丙烯酸酯;

[0425] 具有异氰脲酸骨架的聚丙烯酸酯, 如异氰脲酸双 (丙烯酰氧基乙基) 单羟乙基酯、异氰脲酸三 (丙烯酰氧基乙基) 酯和 ϵ -己内酯-改性的异氰脲酸三 (丙烯酰氧基乙基) 酯;

[0426] 聚酯丙烯酸酯如 α, ω -二丙烯酰基-(二甘醇)-邻苯二甲酸酯或 α, ω -四丙烯酰基-(双三羟甲基丙烷)-四氢邻苯二甲酸酯; (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯;

[0427] (甲基) 丙烯酸烯丙酯; (甲基) 丙烯酸 ω -羟基己酰氧基乙基酯; (甲基) 丙烯酸聚己内酯; (甲基) 丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯; (甲基) 丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯;

丙烯酸 2- 羟基 -3- 苯氧基丙酯 ; 和丙烯酸苯氧基乙酯。

[0428] 此外, 例如, 也可使用 N- 乙烯基化合物如 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺, 和聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯或环氧丙烯酸酯作为所述烯属不饱和和单体 (F)。

[0429] 在这些化合物中, 优选含羟基的 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯和氨基甲酸酯丙烯酸酯 (urethane acrylate)。从提高的固化性和耐热性的角度考虑, 优选包含三个或更多个烯属不饱和基团的上述化合物。

[0430] (x-a-e) 有机溶剂 (G)

[0431] 所述有机溶剂 (G) 的具体实例包括醚如二异丙醚、乙基异丁醚和丁基醚 ; 酯如乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯 (正、仲、叔)、乙酸戊酯、丙酸 3- 乙氧基乙酯、丙酸 3- 甲氧基甲酯、丙酸 3- 甲氧基乙酯、丙酸 3- 甲氧基丙酯和丙酸 3- 甲氧基丁酯 ; 酮如甲乙酮、异丁酮、二异丙酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基异戊基酮、甲基异丁基酮和环己酮 ; 和二醇如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单叔丁基醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚和三丙二醇甲基醚 ; 以及上述化合物的混合物。

[0432] 所述有机溶剂 (G) 可溶解或分散其他组分和具有优选 100-200 °C, 更优选 120-170 °C 的沸点。所述有机溶剂 (G) 的用量使得可固化组合物的固体含量为 5-50 质量%, 优选 10-30 质量%。

[0433] (x-a-f) 多官能硫醇 (H)

[0434] 所述可固化组合物可以包含多官能硫醇 (H)。所述多官能硫醇 (H) 是包含两个或更多个硫醇基的化合物, 和其具体实例包括己二硫醇、癸二硫醇、二硫代丙酸丁二醇酯、二硫代乙醇酸丁二醇酯、二硫代乙醇酸乙二醇酯、二硫代丙酸乙二醇酯、三硫代乙醇酸三羟甲基丙烷酯、三硫代丙酸三羟甲基丙烷酯、四硫代乙醇酸季戊四醇酯、四硫代丙酸季戊四醇酯、三 (2- 羟乙基) 异氰脲酸三巯基丙酸酯、1,4- 二甲基巯基苯、2,4,6- 三巯基 -s- 三嗪和 2-(N, N- 二丁基氨基)-4,6- 二巯基 -s- 三嗪。

[0435] (x-a-g) 每种组分的含量

[0436] 优选地, 在所述可固化组合物中, 除有机溶剂 (G) 外的组分各自具有下面含量。

[0437] 基于所述组合物的总量, 所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 的含量优选为 10-40 质量%, 更优选为 15-35 质量%。当所述含量小于 10 质量%时, 有时降低了膜强度。另一方面, 当所述含量大于 40 质量%时, 有时光学密度是不能令人满意的。

[0438] 基于所述组合物的总量, 所述颜料 (B) 的含量优选为 25-60 质量%, 更优选为 30-55 质量%。当所述含量小于 25 质量%时, 有时光学密度是不能令人满意的。另一方面, 当所述含量大于 60 质量%时, 有时降低了膜强度。

[0439] 基于所述组合物的总量, 所述光聚合引发剂 (D) 的含量优选为 2-25 质量%, 更优选为 5-20 质量%。当所述含量小于 2 质量%时, 有时光敏性是不能令人满意的。另一方面, 当所述含量大于 25 质量%时, 光敏性如此高而使得有时不利地降低了分辨率。

[0440] 基于所述组合物的总量, 所述烯属不饱和单体 (F) 的含量优选为 5-20 质量%, 更

优选为 8-18 质量%。当所述含量小于 5 质量%时,有时光敏性是不能令人满意的。另一方面,当所述含量大于 20 质量%时,有时光学密度是不能令人满意的。

[0441] 当加入所述多官能硫醇 (H) 时,基于所述组合物的总量,所述光聚合引发剂 (D) 的含量优选为 2-20 质量%,更优选为 3-15 质量%。当所述含量小于 2 质量%时,有时光敏性过高使得不利地降低了分辨率。另一方面,当所述含量大于 20 质量%时,有时光敏性如此高而使得不利地降低了分辨率。基于所述组合物的总量,所述多官能硫醇 (F) 的含量优选为 2-20 质量%,更优选为 3-15 质量%。当所述含量小于 2 质量%时,有时不能产生所述多官能硫醇的效果。另一方面,当所述含量大于 20 质量%时,有时光敏性如此高而使得不利地降低了分辨率。

[0442] 除上述组分外,例如,可向所述可固化组合物中加入颜料、粘合改进剂、匀染剂、显影改进剂、抗氧化剂和热聚合抑制剂。特别地,因为精细地分散着色物料和稳定分散状态对于质量稳定是非常重要的,因此优选根据需要引入颜料分散剂。

[0443] (x-a-h) 可固化组合物的制备方法

[0444] 所述可固化组合物可通过以任何适当方法将组分混合在一起来制备。可通过其中同时将所述组分混合到一起或其中顺次混合所述组分的方法来进行所述混合。

[0445] 将所有配制组分混合到一起然后进行分散处理会由于分散处理期间生热而导致高反应性组分发生变性的担忧。为了避免该不利现象,优选通过其中将所述颜料 (B) 如炭黑与所述溶剂 (G) 和所述颜料分散剂或者与所述溶剂 (G) 和所述颜料分散剂的混合物连同所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 事先进行分散,和然后混合物其余组分的方法来进行所述混合。

[0446] 所述分散处理可使用涂料调节器、珠磨机、球磨机、三重辊轧机、石磨机、喷射磨机、均化器等进行。

[0447] 当使用珠磨机进行所述分散时,优选具有直径为 0.1 至数毫米的玻璃珠或氧化锆珠。所述分散通常在 0-100℃,优选室温 -80℃ 的温度下进行。考虑到例如着色组合物的组成 (着色物料、溶剂、分散剂和粘合剂组合物) 和所述珠磨机的装置大小而确定适当的分散时间。

[0448] 当使用三重辊轧机进行所述分散时,分散温度通常为 0-60℃。当辊叶的摩擦热过大使得温度大于 60℃时,所述辊叶的内部使用循环水进行冷却。油墨通过所述三重辊轧机的次数取决于如辊线速度、辊之间的压力和所述原料粘度的情况,和可为如 2-10 次。

[0449] 通过适当方法将通过所述分散处理制得的组合物与其余组分进行混合而制备所述可固化组合物。

[0450] (x-a-i) 滤色器的制备方法

[0451] 通过将所述可固化组合物涂敷在透明基底上,在烘箱等中干燥所述溶剂,然后曝光和显影所述干燥涂层以形成图案,和然后后烘焙所述图案涂层而制得滤色器。

[0452] 所述透明基底的具体实例包括无机玻璃如石英玻璃、硼硅酸盐玻璃和具有硅石涂敷表面的钙钠玻璃的膜或片;热塑性塑料,例如,聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯,聚碳酸酯,聚甲基丙烯酸甲酯和聚砜;和热固性塑料如环氧聚合物和聚酯聚合物。为了改善性能如表面粘附,可将该透明基底预先进行电晕放电处理、臭氧处理和使用硅烷偶合剂、氨基甲酸酯聚合物或其他多种聚合物的薄膜处理。

[0453] 可使用涂布机如浸涂机、辊涂机、线棒、淋涂机、模涂机、喷射涂机或旋涂机将所述可固化组合物涂敷到所述透明基底上。

[0454] 涂敷后,可通过任何适当方法干燥所述涂层以除去溶剂。可使用干燥装置如加热板、IR 烘箱或对流烘箱来用于干燥。所述干燥温度优选为 40-150℃,和干燥时间优选为 10 秒-60 分钟。可在真空中通过干燥除去所述溶剂。

[0455] 通过将光掩模放在样品上和然后通过所述光掩模使得所述干燥涂层曝光成影像而进行所述曝光处理。用于该曝光处理中的光源的具体实例包括灯光源如氙气灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯和低压汞灯,和激光束源如氩离子激光器、YAG 激光器、受激准分子激光器和氮激光器。当只使用具有特定波长的照射光时,则可使用滤光器。

[0456] 使用显影液来进行显影处理,和例如通过浸渍、淋浴或浆 (paddle method) 法来显影所述抗蚀剂。所述显影液可为能在未曝光区域溶解所述抗蚀膜的溶剂,和其具体实例包括有机溶剂如丙酮、二氯甲烷、三氯乙烯和环己酮。

[0457] 此外,碱性显影液可用作所述显影液。该碱性显影液的具体实例包括含无机碱化合物如碳酸钠、碳酸钾、硅酸钠、硅酸钾、氢氧化钠和氢氧化钾的水溶液,或有机碱性化合物如二乙醇胺、三乙醇胺和四烷基氢氧化铵的水溶液。如果需要,所述碱性显影液可包含如表面活性剂、水溶性有机溶剂、含羟基或羧基的低分子化合物。特别地,许多表面活性剂具有改善显影性能、分辨率、污迹 (smudge) 等的效果,和因此优选加入这样的表面活性剂。

[0458] 用于所述显影液表面活性剂的具体实例包括含萘磺酸钠、苯磺酸钠或其他基团的离子表面活性剂,含聚亚烷基氧基的非离子型表面活性剂和含四烷基铵基的阳离子表面活性剂。

[0459] 所述显影处理通常在 10-50℃,优选 15-45℃的显影温度下,通过浸渍显影、喷射显影、刷涂显影或超声波显影来进行。

[0460] 后烘焙通常使用如干燥除去溶剂的相同装置在 150-300℃的温度下进行 1-120 分钟来进行。如此得到的基质的膜厚度优选为 0.1-2 μm,更优选为 0.1-1.5 μm,进一步更优选为 0.1-1 μm。为了所述膜可起到基质的作用,在上述厚度范围内的光学密度优选不小于 3。

[0461] 在通过上述方法制得的黑色基质图案中,通常地,在图案之间提供有大小为约 20-200 μm 的开孔。在后处理中,在该间隔中形成了 R、G 和 B 的像素。通常地,所述像素是 R、G 和 B 的三原色并可使用包含反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 的可固化组合物来形成,和以形成所述黑色基质的相同方式使用上述颜料或染料来进行着色。

[0462] (x-b) 适用于阻焊剂的可固化组合物

[0463] 该可固化组合物包含反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A)、热固化聚合物 (C)、光聚合引发剂 (D)、烯属不饱和单体 (F) 和热聚合催化剂 (E)。

[0464] (x-b-a) 热固化聚合物 (C)

[0465] 将所述热固性聚合物 (C) 作为在所述组合物中的可热固化组分引入。所述可热固化聚合物 (C) 本身可通过加热进行固化,或可通过与所述反应性 (甲基) 丙烯酸酯聚合物 (A) 中的羧基进行热反应而固化。

[0466] 所述可热固化聚合物 (C) 的具体实例包括环氧聚合物;酚聚合物;硅氧烷聚合物;

三聚氰胺衍生物如六甲氧基三聚氰胺、六丁氧基三聚氰胺和缩合的六甲氧基三聚氰胺；脲化合物如二羟甲基脲；双酚 A 化合物如四羟甲基 - 双酚 A；咪唑啉化合物；和 3- 三氯氧杂环丁烷 (oxetane) 化合物。它们可单独使用或以它们中的两种或更多种组合使用。

[0467] 其中, 优选环氧聚合物。环氧聚合物的具体实例包括每分子包含两个或更多个环氧基的环氧化合物如双酚 A 环氧聚合物、氢化双酚 A 环氧聚合物、溴化双酚 A 环氧聚合物、双酚 F 环氧聚合物、酚醛清漆环氧聚合物、苯酚酚醛清漆环氧聚合物、甲酚酚醛清漆环氧聚合物、N- 缩水甘油基环氧聚合物、双酚 A 酚醛清漆环氧聚合物、螯合环氧聚合物、乙二醛环氧聚合物、含氨基环氧聚合物、橡胶 - 改性环氧树脂聚合物、二环戊二烯苯酚环氧聚合物、硅酮 - 改性环氧树脂聚合物和 ϵ -己内酯改性环氧树脂聚合物；和双酚 S 环氧聚合物、二缩水甘油基邻苯二甲酸酯聚合物、杂环环氧聚合物、双二甲苯酚环氧聚合物、联苯环氧聚合物和四缩水甘油基二甲苯酚乙烷聚合物。

[0468] 为了给予阻燃性, 可使用其中将卤素如氯或溴、磷或其他原子以较不可能被热或水分解的结合状态引入该结构中的环氧聚合物。这些环氧聚合物可单独使用或以它们的两种或更多种组合使用。

[0469] 基于 100 质量份的所有光固化组分, 所述可热固化聚合物 (C) 的含量优选为 10-150 质量份, 更优选为 10-50 质量份。当所述可热固化聚合物 (C) 的含量小于 10 质量份时, 有机固化膜的焊接耐热性不能令人满意。另一方面, 当所述可热固化聚合物 (C) 的含量大于 150 质量份时, 增大了固化膜的收缩性。在该情况中, 当所述固化膜用于 FPC 基底中的绝缘保护膜时, 可能增大了弯曲性。

[0470] (x-b-b) 光聚合引发剂 (D)

[0471] 可使用与适用于滤色器的所述可固化组合物中相同的光聚合引发剂作为该光聚合引发剂 (D)。

[0472] 基于 100 质量份的所有 (甲基) 丙烯酸氨基甲酸酯酯聚合物 (A)、所述烯属不饱和单体 (F) 和可任选并入的所述含羧基 (甲基) 丙烯酸环氧酯化合物, 所述光聚合引发剂 (D) 的含量优选为 0.1-20 质量份, 更优选为 0.2-10 质量份。当所述光聚合引发剂 (D) 的含量小于 0.1 质量份时, 有时, 所述组合物的固化是不能令人满意的。

[0473] (x-b-c) 热聚合催化剂 (E)

[0474] 所述热聚合催化剂 (E) 的功能是热固化所述可热固化聚合物 (C), 和其具体实例包括胺；胺盐或季铵盐如所述胺的氯化物；酸酐如环脂族酸酐、脂族酸酐和芳族酸酐；含氮杂环化合物如聚酰胺、咪唑类和三嗪化合物；和金属有机化合物。它们可单独使用或以它们的两种或更多种组合使用。

[0475] 胺的具体实例包括脂族或芳族伯胺、仲胺和叔胺。

[0476] 脂族胺的具体实例包括聚亚甲基二胺、聚醚二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺、三亚乙基四胺、二甲基氨基丙胺、薄荷烯二胺、氨乙基乙醇胺、双 (六亚甲基) 三胺、1,3,6- 三氨基甲基己烷、三丁基胺、1,4- 二氮杂双环 [2,2,2] 辛烷和 1,8- 二氮杂双环 [5,4,0] 十一碳 -7- 烯。

[0477] 芳族胺的具体实例包括间苯二胺、二氨基二苯基甲烷和二氨基二苯基砜。

[0478] 酸酐的具体实例包括芳族酸酐如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双 (偏三苯酸酐) 和甘油三 (偏三苯酸酐)、和马来酸酐、琥珀酸酐、甲基 nadic 酸

酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、聚己二酸酐、氯菌酸酐和四溴邻苯二甲酸酐。

[0479] 聚酰胺的具体实例包括由二聚酸与多胺如二乙撑三胺或三乙撑四胺进行缩合而制得的含伯氨基或仲氨基的聚氨基酰胺。

[0480] 咪唑的具体实例包括咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、偏三苯酸1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓盐和异氰脲酸2-甲基咪唑鎓盐。

[0481] 所述三嗪化合物是具有含三个氮原子的六元环的化合物,和其具体实例包括三聚氰胺化合物如三聚氰胺、N-亚乙基三聚氰胺和N,N',N''-三苯基三聚氰胺;氰尿酸化合物如氰尿酸、异氰脲酸、氰尿酸三甲酯、异氰脲酸酯、氰尿酸三乙酯、异氰脲酸三乙酯、氰尿酸三(正丙基)酯、异氰脲酸三(正丙基)酯、氰尿酸二乙酯、异氰脲酸N,N'-二乙酯、氰尿酸甲酯和异氰脲酸甲酯;和氰尿酸三聚氰胺化合物如等摩尔量的三聚氰胺化合物和氰尿酸化合物的反应产物。

[0482] 有机金属化合物的具体实例包括有机酸的金属盐如二月桂酸二丁锡、马来酸二丁锡和2-乙基己酸锌;1,3-双酮金属配合物盐如乙酰基丙酮酸镍、乙酰基丙酮酸锌;和金属醇盐如四丁醇钛、四丁醇锆和丁醇铝。

[0483] 基于100质量份的所述可热固化聚合物(C),所用热聚合催化剂(E)的量优选为0.5-20质量份,更优选为1-10质量份。当所述热聚合催化剂(E)的量小于0.5质量份时,则不能满意地进行所述固化反应。在该情况中,有时恶化了耐热性。此外,需要在高温下长时间进行固化,和有时导致运作效率降低。另一方面,当所用热聚合催化剂(E)的量大于20质量份时,所述热聚合催化剂(E)可能与所述组合物中的羧基发生反应导致凝胶化,经常产生恶化了储存稳定性的问题。

[0484] (x-b-d) 烯属不饱和单体(F)

[0485] 可使用如用于适合于滤色器的所述可固化组合物中的相同烯属不饱和单体作为所述烯属不饱和单体(F)。

[0486] 所述反应性(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)与其他烯属不饱和单体(F)的混合比以质量为优选为95:5-50:50,更优选为90:10-60:40,进一步更优选为85:15-70:30。当所述(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的混合物大于95时,有时恶化了所述组合物固化形成膜的耐热性。另一方面,当(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的混合比小于5时,有可能降低了所述组合物的可溶性。

[0487] 如果需要,可将含羧基(甲基)丙烯酸环氧化物化合物用作所述固化组分。例如,该含羧基(甲基)丙烯酸环氧化物化合物包括在上述(ix-f)中描述的那些。这些含羧基(甲基)丙烯酸环氧化物化合物的酸值优选为不小于10mgKOH/g,更优选为45-160mgKOH/g,进一步更优选为50-140mgKOH/g。使用具有上述酸值的(甲基)丙烯酸环氧化物化合物可改善所述组合物的碱溶性与所述固化膜的耐碱性之间的平衡。当所述酸值小于10mgKOH/g时,恶化了所述碱溶性。另一方面,当所述酸值过大时,有时对于所述组合物的一些成分,可恶化了所述固化膜的耐碱性和作为抗蚀剂的性能如电学特性。当使用所述含羧基(甲基)丙烯酸环氧化物化合物时,优选地,基于100质量份含羧基(甲基)丙烯酸酯聚合物(A),以不大于100质量份的量使用该化合物。

[0488] (x-b-e) 可固化组合物的制备方法

[0489] 作为适合于滤色器的所述可固化组合物,可通过常规方法将上述组分混合在一起

而制备上述可固化组合物。所述混合法并没有特定限定,和其实例包括其中混合部分组分和然后混合其余组分的方法,和其中一次混合所有组分的方法。

[0490] 如果需要,为了改善粘度等目的可向所述组合物中加入有机溶剂。所述粘度改善促进了例如通过辊涂、旋涂、筛网涂敷或幕涂的在目的物上的涂敷或印刷。这里可用的有机溶剂包括酮类溶剂如乙基甲酮、甲基异丁基酮和环己酮;酯类溶剂如乙酰乙酸乙酯、 γ -丁内酯和乙酸丁酯;醇类溶剂如丁醇和苄醇;溶纤剂溶剂和卡必醇溶剂如乙酸卡必醇酯和甲乙酸基溶纤剂酯,以及它们的酯和醚衍生物溶剂;酰胺溶剂如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮;二甲基亚砷;酚类溶剂如苯酚和甲酚;硝基化合物溶剂;和烃类的芳族或脂环溶剂如甲苯、二甲苯、六甲基苯、枯烯芳族溶剂、四氢萘、十氢化萘和二戊烯。它们可单独使用或以它们的两种或更多种组合使用。

[0491] 所述有机溶剂的用量优选使得所述组合物的粘度为500-500,000mPa·s,更优选为1,000-500,000mPa·s(使用布氏粘度计在25℃下测量)。当所述组合物的粘度在上述规定范围内时,所述组合物更适合和更容易地用于在目的物上的涂敷或印刷。用于产生处于上述规定范围内粘度的所述有机溶剂的用量优选为不大于1.5倍质量份的除所述有机溶剂外的固体含量。当所述有机溶剂的量大于1.5倍质量份时,降低了固体含量。在该情况中,当将所述组合物印刷在基底等上时,通过一次印刷不能提供满意的膜厚度,和因此有时应进行多次印刷。

[0492] 此外,为了确保所述组合物用作油墨,可向所述组合物中加入染料。用于这里的所述染料的具体实例包括酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、二重氮黄、结晶紫、二氧化钛、炭黑和萘黑。同时当所述组合物用作油墨时,所述粘度优选为500-500,000mPa·s。

[0493] 为了改善流动性的目的,还可向组合物中加入流动改性剂。例如,在其中通过辊涂旋涂、筛网涂敷、幕涂等将所述组合物涂敷到目的物的情况中,加入所述流动改性剂可实现所述组合物流动性的适当改善。

[0494] 流动改性剂的具体实例包括无机或有机填料、蜡和表面活性剂。无机填料的具体实例包括滑石、硫酸钡、钛酸钡、硅石、氧化铝、粘土、碳酸镁、碳酸钙、氢氧化铝和硅酸盐化合物。有机填料的具体实例包括硅酮树脂、硅酮橡胶和氟树脂。蜡的具体实例包括聚酰胺蜡和聚环氧乙烷蜡。表面活性剂的具体实例包括硅酮油、高级脂肪酸酯和酰胺。这些流动改性剂可单独使用或以它们的两种或更多种组合使用。

[0495] 如果需要,可向所述组合物中加入添加剂如热聚合抑制剂、增稠剂、消泡剂、均染剂和胶粘剂。热聚合抑制剂的具体实例包括对苯二酚、对苯二酚单乙醚、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚和吩噻嗪。增稠剂的具体实例包括石棉、orben、有机皂土和蒙脱石。所述消泡剂用于消除印刷、涂敷或固化期间形成的泡沫,和其具体实例包括表面活性剂如丙烯酸表面活性剂和硅酮表面活性剂。所述均染剂用于打底使由于印刷或涂敷而形成的具有凹陷和凸起的膜表面变得平坦,和其具体实例包括表面活性剂如丙烯酸表面活性剂和硅酮表面活性剂。胶粘剂的具体实例包括咪唑、噻唑和三唑增粘剂与硅烷偶联剂。

[0496] 这里可用的其他添加剂例如包括用于存储稳定性目的的紫外线吸收剂和增塑剂。

[0497] 可通过筛网印刷将上述可固化组合物以合适厚度涂敷到基底上并加热干燥所述涂层而形成涂层膜。然后,可通过将所述涂层膜进行曝光和显影以及加热显影后的涂层墨,而使得所述涂层膜成为固化产物。

[0498] 上述可固化组合物可用于多种用途。特别地,所述可固化组合物在光敏性和显影性能方面是优异的。此外,可固化所述可固化组合物以形成薄膜,该薄膜在对基底的粘合性、绝缘性、耐热性、弯曲变形性、柔韧性和外观方面也是优异的,和因此可适用于用作印刷电路板中的绝缘保护膜。可通过将所述组合物或油墨涂敷到其上形成有厚度为 10-100 μm 的电路的基底上,和然后在 60-100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热处理所述涂层 5-30 分钟以干燥所述涂层和因此使厚度为 5-70 μm 。然后,通过具有要求曝光图案的负象遮片对所述干燥涂层进行曝光,和然后使用显影液进行显影以除去未曝光区域,随后在 100-180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热固化约 10-40 分钟。

[0499] 可固化该可固化组合物以形成特别在柔韧性方面优异的固化产物。由于优异的柔韧性,所述固化产物特别适用作 FPC 基底中的绝缘保护膜,和可提供不易弯曲并具有良好的处理性的 FPC 基底。此外,所述固化产物也可用作层间如多层印刷线路板之间的绝缘树脂层。

[0500] 可使用例如来自常规光化光源如碳弧、汞汽弧和氙弧产生的光化性光作为用于曝光的光化性光源。

[0501] 这里可用的显影液包括碱如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨水和胺的水溶液。

[0502] 此外,所述可固化组合物可用于干膜抗蚀剂中的感光层中。所述干膜抗蚀剂包括在高分子膜等形成的载体上的由所述组合物形成的感光层。所述感光层的厚度优选为 10-70 μm 。适用作所述载体的高分子膜的具体实例包括聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯和脂族聚酯以及聚烯烃树脂如聚丙烯和低密度聚乙烯的膜。

[0503] 可通过将所述可固化组合物涂敷到载体上和然后干燥所述涂层以形成感光层而形成所述干膜抗蚀剂。此外,可通过在所述形成的感光层上提供覆盖膜而形成干膜抗蚀剂,所述干膜抗蚀剂包含载体、感光层和堆积在彼此上面的覆盖膜,即该干膜抗蚀剂具有各自提供在所述感光层两面上的膜。在使用所述干膜抗蚀剂时,剥落所述覆盖膜。直到使用所述干膜抗蚀剂,在所述感光层上提供的所述覆盖膜可保护所述感光层,即所述干膜抗蚀剂具有优异的适用期。

[0504] 使用所述干膜抗蚀剂在印刷电路板上形成绝缘保护膜中,首先在基底上层压所述干膜抗蚀剂使得所述感光层朝向所述基底。这里,当使用具有所述覆盖膜的所述干膜抗蚀剂时,在与所述基底接触之前除去所述覆盖膜以曝光所述感光层。

[0505] 然后,通过压力辊等在约 40-120 $^{\circ}\text{C}$ 下将所述感光层和所述基底彼此热压结合以在所述基底上层叠所述感光层。随后,通过具有要求曝光图案的负象遮片来曝光所述感光层,和从所述感光层上除去所述载体。使用显影液进行显影以消除未曝光区域,和然后加热固化所述感光层以制备包含提供在所述基底表面上的绝缘保护膜的印刷电路板。此外,可使用上述干膜抗蚀剂在多层印刷线路板的层间形成绝缘树脂层。

[0506] 实施例

[0507] 参考以下实施例将描述本发明,但应认识到本发明绝不仅限于这些实施例。所述实施例使用以下分析仪器和条件。

[0508] < 气体色谱 >

[0509] 色谱仪 :Shimadzu Corporation 生产的 GC14A

- [0510] 柱:J&W 生产的 DB-1 (30m×0.53mm×1.5 μm)
- [0511] 柱温:以 10℃ / 分钟从 70℃升高到 250℃,并在 250℃保持 18 分钟
- [0512] 积分仪:Shimadzu Corporation 生产的 CR7A
- [0513] 注入温度:220℃
- [0514] 检测器温度:270℃ FID
- [0515] 检波器:FID H₂ 40ml/ 分钟空气 400ml/ 分钟
- [0516] 载气:He 10ml/ 分钟
- [0517] < 自动滴定 >
- [0518] 滴定仪:Hiranuma Sangyo Co., Ltd 生产的 COM-550
- [0519] < 红外光谱分析 >
- [0520] 分光计:Thermo Nicolet Japan 生产的 AVATAR 360 FT-IR
- [0521] 方法:反射法
- [0522] < 核磁共振 >
- [0523] 分析仪器:JEOL 生产的 JNM-AL400
- [0524] [实施例 1]
- [0525] [步骤 (1)]
- [0526] 在氮气氛下,向配备有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的 300-ml 四口烧瓶中装入 10g(0.09 摩尔)4-氨基苯酚(TOKYO KASEIKOGYO Co., Ltd 生产的试剂)和作为溶剂的 100ml 1,4- 二氧六环。然后,将温度升高到 50℃和以 100ml/ 分钟加入氯化氢气体达 1 小时。
- [0527] [步骤 (2)]
- [0528] 将所得液体加热到 55℃,和在 6 小时内加入 27.1g(0.27 摩尔)光气。将温度保持另外 3 小时。反应完成后,引入氮气以驱散光气。得到了样品并通过气相色谱法(以下称为 GC) 进行分析,显示以 90%产率得到了 4- 异氰酸苯酚酯。
- [0529] [步骤 (3)]
- [0530] 向所得液体中加入 100ml 邻-二氯苯。此外,也加入 31.0g(0.25 摩尔)的 3- 氯丙酰氯,随后在 130℃加热 9 小时。反应期间,从体系中蒸馏出 1,4- 二氧六环。通过以下方法分析所得反应液体的碱可分解的氯含量。
- [0531] 在 300-ml 塞住的锥形瓶中精确称量约 0.5g 样品,向其中顺次加入 100ml 甲醇 / 纯净水混合液体(体积比为 70/30)和 10ml 30%的氢氧化钠水溶液。将冷凝管连接到所述锥形瓶上,和在 80℃水浴中将所述混合物加热回流 1 小时并冷却到室温。将所得溶液转移到容量瓶中,并加入纯净水以使得体积为 200ml。
- [0532] 在 200-ml 烧杯中称取正好 10ml 所述所得液体,和加入 100ml 纯净水。此外,加入 1ml (1+1) 硝酸。从如下方程中,使用 1/50 的常规硝酸银溶液对所得液体进行电势滴定以确定碱性可分解氯的浓度,其中 A 为硝酸银的滴定率(ml),和 B 为所述硝酸银水溶液的因数。
- [0533] $\text{氯浓度}(\%) = A \times B \times 35.5 / 50 \times (\text{样品质量}) \times 100$
- [0534] 从反应液体中蒸馏出邻-二氯苯得到了 29.2g 反应液体,其中所述碱性可分解氯浓度计算为 4.1%。即,所述反应液体包含 1.20g(0.03 摩尔)的碱性可分解氯。
- [0535] [步骤 (4)]

[0536] 将所述反应液体和 90ml 甲苯引入到 200-ml 烧瓶中,在 1 小时内向烧瓶中滴加加入 4.4g(0.04 摩尔)三乙基胺。随后,将混合物搅拌下于 50℃加热 6 小时,并冷却到室温。过滤出所形成的固体和得到了 95g 滤液。

[0537] [纯化步骤]

[0538] 向所述滤液中加入 0.02g 吩噻嗪(TOKYO KASEI KOGYO Co., Ltd 生产的试剂)和 0.02g 2,6-二叔丁基羟基甲苯(SIGMA-ALDRICH JAPAN 生产的试剂)。使用真空泵将压力降低到 10kPa,和蒸馏出溶剂。然后,将所得浓缩液引入到 100-ml 烧瓶中并在 0.5kPa 的减压下进行蒸馏,得到 5.0g 100-110℃的馏分。

[0539] 通过红外光谱分析(以下称为 IR)和核磁共振(以下称为 NMR)鉴定所得馏分为异氰酸 4-丙烯酰氧基苯酯。所述 IR 和 NMR 图在附图 1 和 2 中给出。异氰酸 4-丙烯酰氧基苯酯的产率为 24%。

[0540] [实施例 2]

[0541] [步骤(1)]

[0542] 在氮气氛下,向配备有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的 300-ml 四口烧瓶中装入 15g(0.14 摩尔)3-氨基苯酚(TOKYO KASEIKOGYO Co., Ltd 生产的试剂)和 100ml 乙酸乙酯。然后,将温度升高到 50℃和以 100ml/分钟加入氯化氢气体达 1 小时。

[0543] [步骤(2)]

[0544] 将所得液体加热到 55℃,和在 6 小时内加入 40.6g(0.41 摩尔)光气,随后在 60℃下加热 3 小时。反应完成后,引入氮气以驱散光气。得到了样品并通过 GC 进行分析,显示以 90%产率得到了 4-异氰酸苯酚酯。

[0545] [步骤(3)]

[0546] 向所得液体中加入 100ml 邻-二氯苯。此外,也加入 46.5g(0.37 摩尔)的 3-氯丙酰氯,随后在 130℃加热 1 小时。反应期间,从体系中蒸馏出乙酸乙酯。反应完成后,在 0.5kPa 的减压下蒸馏反应液体得到 100-110 馏分。随后,得到了 25g 3-氯丙酰氧基-1-异氰酸酯-苯。

[0547] 通过上述方法分析所得反应液体的碱可分解的氯含量,得到了 6.4%的碱性可分解氯含量。即,称取的 25g 液体包含 1.60g(0.04 摩尔)的碱性可分解氯。

[0548] [步骤(4)]

[0549] 将 25g 液体引入到 100-ml 烧瓶中,和另外加入 50g 甲苯,在 1 小时内向其中滴加加入 5.1g(0.05 摩尔)三乙基胺。随后,将混合物搅拌下于 50℃加热 6 小时,并冷却到室温。过滤出所形成的固体和得到了 72.5g 滤液。

[0550] [纯化步骤]

[0551] 向所述滤液中加入 0.02g 吩噻嗪和 0.02g 2,6-二叔丁基羟基甲苯。使用真空泵将压力降低到 10kPa,和蒸馏出溶剂。然后,将所得浓缩液引入到 50-ml 烧瓶中并在 0.5kPa 的减压下进行蒸馏,得到 6.1g 100-110℃的馏分。

[0552] 通过 IR 和 NMR 鉴定所得馏分为异氰酸 3-丙烯酰氧基苯酯。所述 IR 和 NMR 图在附图 3 和 4 中给出。异氰酸 3-丙烯酰氧基苯酯的产率为 23.9%。

[0553] [实施例 3]

[0554] [步骤(1')]

[0555] 在氮气氛下,向配备有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的 300-ml 四口烧瓶中装入 10g(0.09 摩尔)4-氨基苯酚和 100ml 1,4-二氧六环。然后,将温度升高到 50℃ 和以 100ml/分钟加入氯化氢气体达 1 小时。

[0556] [步骤(2')]

[0557] 将所得液体加热到 55℃,和在 6 小时内加入 27.1g(0.17 摩尔)光气,随后在 60℃ 下加热 3 小时。反应完成后,引入氮气以驱散光气。得到了样品并通过 GC 进行分析,显示以 90%产率得到了 4-异氰酸苯酚酯。

[0558] [步骤(3')]

[0559] 向所得液体中加入 22.3g(0.25mmol)甲基丙烯酰氯(TOKYO KASEIKOGYO CO.,Ltd. 生产的试剂),随后在 110℃加热 6 小时。反应期间,从体系中蒸馏出 1,4-二氧六环。

[0560] [纯化步骤]

[0561] 向所述滤液中加入 0.02g 吩噻嗪和 0.02g 2,6-二叔丁基羟基甲苯。使用真空泵将压力降低到 10kPa,和蒸馏出溶剂。然后,将所得浓缩液引入到 100-ml 烧瓶中并在 0.5kPa 的减压下进行蒸馏,得到 6.4g 100-110℃的馏分。

[0562] 鉴定所得馏分为异氰酸 4-丙烯酰氧基苯酯,和产率为 31%。

[0563] [实施例 4]

[0564] [步骤(1')]

[0565] 在氮气氛下,向配备有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的 500-ml 四口烧瓶中装入 30g(0.275 摩尔)3-氨基苯酚(Misui Chemicals,Inc 生产的试剂)和 350ml 1,4-二氧六环。然后,将温度升高到 60℃和以 100ml/分钟加入氯化氢气体达 70 分钟。

[0566] [步骤(2')]

[0567] 将所得液体加热到 60℃,和在 5 小时内加入 54.0g(0.54 摩尔)光气,将该温度另外保持 3 小时。反应完成后,引入氮气以驱散光气。得到了样品并通过 GC 进行分析,显示以 90%产率得到了 3-异氰酸苯酚酯。

[0568] [步骤(3')]

[0569] 向所得液体中加入 300ml 邻-二氯苯。此外,加入 200g(1.91 摩尔)甲基丙烯酰氯和 1.0g 噻吩嗪,随后在 110℃加热 48 小时。

[0570] [纯化步骤]

[0571] 向所述滤液中加入 1.0g 吩噻嗪和 0.5g 2,6-二叔丁基羟基甲苯。使用真空泵将压力降低到 10kPa,和蒸馏出溶剂。然后,将所得浓缩液引入到 100-ml 烧瓶中并在 0.1kPa 的减压下进行蒸馏,得到 13.8g 123-125℃的馏分。

[0572] 鉴定所得馏分为异氰酸 3-丙烯酰氧基苯酯,和产率为 25%。

[0573] [实施例 5 和 6]

[0574] (1) 式(1)代表的化合物的异氰酸酯基的反应性

[0575] 将反应器中装入 0.613g 异氰酸 4-甲基丙烯酰氧基苯酯、0.721g 2-丙醇和 5ml 甲苯,随后在油浴中于 60℃下进行搅拌。在每个预定时间周期进行少量取样,并使用 NaCl 板通过 IR 分析样品。确定了所述异氰酸酯基的吸收峰强度为约 2272cm^{-1} ,和测量了所述峰的消失时间。对异氰酸 3-甲基丙烯酰氧基苯酯进行了同样测量。结果示于表 1 中。

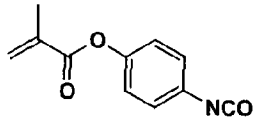
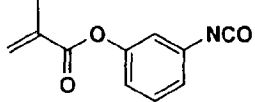
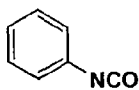
[0576] [对比实施例 1]

[0577] (2) 异氰酸苯酯的异氰酸酯基的反应性

[0578] 将反应器中装入 0.477g 异氰酸苯酯、0.721g 2-丙醇和 5ml 甲苯,随后在油浴中于 60℃下进行搅拌。在每个预定时间周期进行少量取样,并使用 NaCl 板通过 IR 分析样品。确定了所述异氰酸酯基的吸收峰强度为约 2272cm^{-1} ,和进行了测量了所述峰的完全消失的时间的试验。结果示于表 1 中。

[0579] 表 1

[0580]

	异氰酸酯	反应温度 (°C)	NCO 基团含量 (mmol)	OH 基团含量 (mmol)	NCO 基消失时间 (min)
实施例 5		25	5	15	240
实施例 6		25	5	15	180
对比实施例 1		25	5	15	450 (98%)

[0581] [制备实施例 1]

[0582] (1) (甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯 (U-1) 的合成

[0583] 将装配有搅拌器、温度计和冷凝器的反应器中装入 3.66g 聚碳酸酯二醇 (KURARAY CO., LTD. 生产的 C3090, 平均分子量:3000) 和 0.521g 异氰酸 4-甲基丙烯酰氧基苯酯,以及作为溶剂的 10ml 二氯甲烷,随后搅拌 1 小时。然后,加入 0.0174g 二月桂酸二丁锡,并持续进行搅拌。当红外吸收光谱中的异氰酸酯基的吸收峰 (2280cm^{-1}) 基本消失时反应完成。从而,得到了粘性液体 (甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯 (U-1)。所述 (甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯 (U-1) 的 NMR 图给出在图 5 中。

[0584] [对比制备实施例 1]

[0585] (2) (甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯 (U-2) 的合成

[0586] 将装配有搅拌器、温度计和冷凝器的反应器中装入 30.089 g 聚碳酸酯二醇 (KURARAY CO., LTD. 生产的 C3090, 平均分子量:3000) 和 3.149g 异氰酸 2-甲基丙烯酰氧基苯酯,以及作为溶剂的 100ml 二氯甲烷,随后搅拌 1 小时。然后,加入 0.133g 二月桂酸二丁锡,并持续进行搅拌。当红外吸收光谱中的异氰酸酯基的吸收峰 (2280cm^{-1}) 基本消失时反应完成。从而,得到了粘性液体 (甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯 (U-2)。所述 (甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯 (U-2) 的 NMR 图给出在图 6 中。

[0587] [制备实施例 2]

[0588] (甲基)丙烯酸共聚物 (XVI) 的合成

[0589] 在装配有滴液漏斗、温度计、冷凝管和搅拌器的四口烧瓶中装入 9.917g 丙烯酸羟乙基酯、48.533g 甲基丙烯酸丁酯 0.133g 巯基乙醇和 62.97g 丙二醇单甲氧基乙酸酯 (以下称为 PMA)。然后使用氮气吹扫所述四口烧瓶 1 小时。在油浴中将温度升高到 90℃后,在

1 小时内分别滴加加入 0.84g 和 62.97g 偶氮二异丁腈与 PMA 的液体混合物。在聚合反应进行 3 小时后,各自加入 0.27g 和 7.00g 偶氮二异丁腈与 PMA 的液体混合物,将温度升高到 100℃和进行聚合反应 1.5 小时。在室温下冷却反应液体,和通过减压蒸发除去预定量的溶剂。聚合物组分在 1.5L 甲醇中分离,并在己烷中纯化得到 55.29g 白色(甲基)丙烯酸系共聚物(XVI)。依据聚苯乙烯的 GPC 给出重均分子量为 25,000。

[0590] [制备实施例 3]

[0591] (1) 反应性丙烯酸共聚物(P1-MPI)的合成

[0592] 将反应器中装入 0.215g 异氰酸 4-甲基丙烯酰氧基苯酯、1.454g(甲基)丙烯酸系共聚物(XVI)、0.0067g 二月桂酸二丁锡和 5ml 二氯甲烷,随后进行搅拌。当红外吸收光谱中的异氰酸酯基的吸收峰(2280cm^{-1})基本上消失时反应完成。从而,得到了反应性丙烯酸系共聚物(P1-MPI)。所述反应性丙烯酸系共聚物(P1-MPI)的 NMR 图给出在图 7 中。

[0593] [对比制备实施例 2]

[0594] (2) 反应性丙烯酸共聚物(P1-MOI)的合成

[0595] 将反应器中装入 0.180g 异氰酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯、1.614g(甲基)丙烯酸系共聚物(XVI)、0.0067g 二月桂酸二丁锡和 5ml 二氯甲烷,随后进行搅拌。当红外吸收光谱中的异氰酸酯基的吸收峰(2280cm^{-1})基本上消失时反应完成。从而,得到了反应性丙烯酸系共聚物(P1-MOI)。所述反应性丙烯酸系共聚物(P1-MOI)的 NMR 图给出在图 8 中。

[0596] [实施例 7-12,和对比实施例 2-5]

[0597] (1) 可固化组合物和评价样品的制备

[0598] 将示于表 2-1 和 2-2 中的反应性氨基甲酸酯化合物、作为反应性单体的双酚 A 型二封端双丙烯酸酯单体(DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD. 生产的 BPE4-A)以示于表 2-1 和 2-2 中的量、和作为光聚合引发剂的 1-羟基-环己基-苯基-酮(Ciba Specialty Chemicals 生产的 IRGACURE 184)以示于表 2-1 和 2-2 中量加入到 20g 二氯甲烷(购自 JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 的产品)中。将所得可固化组合物溶液施加到玻璃板(50mm×50mm)上使得干燥厚度为约 200 μm ,和溶剂在 50℃下干燥 30 分钟。从而,制备了评价样品。

[0599] 用于实施例 12 中的反应性氨基甲酸酯化合物是制备实施例 1 中得到的所述(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯(U-1),和通过改变制备实施例 1 中的原料等而制备了用于实施例 7-11 中的反应性氨基甲酸酯化合物。用于对比实施例 5 中的反应性氨基甲酸酯化合物是在对比制备实施例 1 中得到的所述(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯酯(U-2),和通过改变对比制备实施例 1 中的原料等而制备了用于对比实施例 2-4 中的反应性氨基甲酸酯化合物。

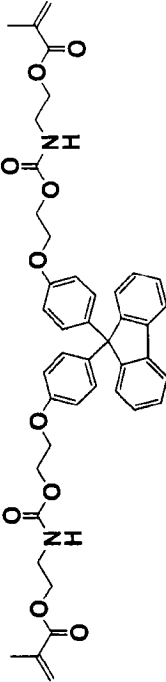
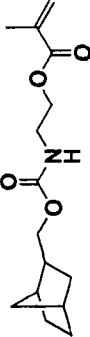
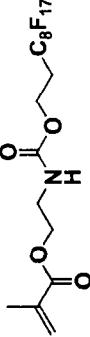
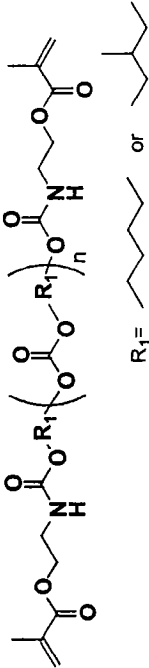
[0600] 表 2-1

[0601]

	反应性氨基甲酸酯化合物		反应单体	聚合作用引发剂
	类型	(g)		
实施例 7		5	5	0.2
实施例 8		5	5	0.2
实施例 9		5	5	0.2
实施例 10		10	-	0.2
实施例 11		10	-	0.2
实施例 12		10	-	0.2

[0602] 表 2-2

[0603]

	反应性氨基甲酸酯化合物		反应单体	聚合作用引发剂
	类型	(g)	(g)	类型
对比实 施例 2		5	5	0.2
对比实 施例 3		5	5	0.2
对比实 施例 4		10	-	0.2
对比实 施例 5		10	-	0.2

[0604] (2) 反应单体的可固化组合物的评价

[0605] < 固化性能 >

[0606] 使用安装有使得反应处于稳定状态的超高压汞灯 (USHIO INC生产的MULTI LIGHT ML-251A/B) 的曝光装置来曝光在 (1) 中得到的评价样品。曝光期间,使用红外分光计 (JASCO Corporation 生产的 FT/IR7000) 得到光谱,和在 810cm^{-1} 处观测到属于烯属不饱和基的吸收峰。得到了曝光前后的吸收峰的改变来确定烯属不饱和基的反应性 (曝光后的吸收峰强度 / 曝光前的吸收峰强度 $\times 100(\%)$)。结果示于表 3 中。

[0607] < 粘附强度 >

[0608] 使用安装有超高压汞灯的曝光装置将 (1) 中得到的评价样品在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的光中进行曝光。使用砂纸打磨所述固化样品膜的表面。此外,使用环氧树脂粘合剂 (Mitsui Chemicals Inc. 生产的 HC-1210) 来处理在粘附力测定仪 (Elcometer Instrument Ltd 生产的 Elcometer) 中的支持工具,和使用粘附力测定仪来测量粘附强度。结果示于表 3 中。

[0609] < 耐热性 >

[0610] 使用安装有超高压汞灯的曝光装置将 (1) 中得到的评价样品在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的光中进行曝光。使用差示扫描量热计 (Seiko instruments inc. 生产的 EXSTAR 6000) 来测量固化样品的分解温度以评价其耐热性。结果示于表 3 中。

[0611] < 折射率 >

[0612] 将 (1) 中制得的所述可固化组合物施加到 PET 膜上使得干燥厚度为约 $200\ \mu\text{m}$,和在 50°C 下干燥溶剂 30 分钟。使用装配有超高压汞灯的曝光装置将所得评价样品在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的曝光量下进行曝光。剥离为膜的所述固化样品,和使用阿贝折光仪测量固化膜的折射率。结果示于表 3 中。

[0613] < 固化收缩率 >

[0614] 将 (1) 中制得的所述可固化组合物施加到 PET 膜上使得干燥厚度为约 $200\ \mu\text{m}$,和在 50°C 下干燥溶剂 30 分钟。测量所得评价样品的厚度,和然后使用装配有超高压汞灯的曝光装置在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的曝光量下进行曝光。再次测量所述固化样品的厚度,和得到了厚度的减小以确定固化收缩率。结果示于表 3 中。

[0615] 表 3

[0616]

	粘附强度 (N/mm^2)	固化收缩率 (%)	分解温度 ($^\circ\text{C}$)	折射率
实施例 7	3.5	6.9	> 400	1.573
实施例 8	3.5	6.2	> 400	1.584
实施例 9	3.4	8.3	390	1.572
实施例 10	1.2	7.6	225	1.435
实施例 11	3.5	1.7	285	1.493

实施例 12	3.8	1.6	288	1.493
对比实施例 2	0.7	12.6	310	1.560
对比实施例 2	1.1	15.6	265	1.544
对比实施例 2	0.2	10.0	175	1.397
对比实施例 2	2.4	2.1	230	1.484

[0617] [实施例 13 和 14, 和对比实施例 6 和 7]

[0618] (1) 可固化组合物和评价样品的制备

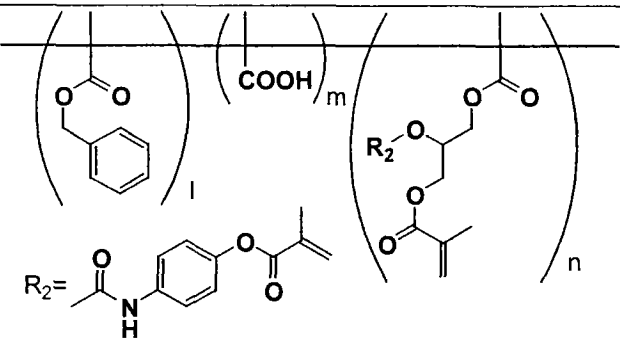
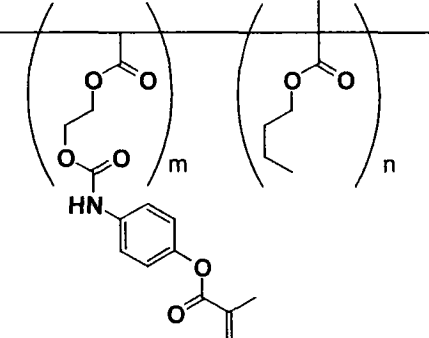
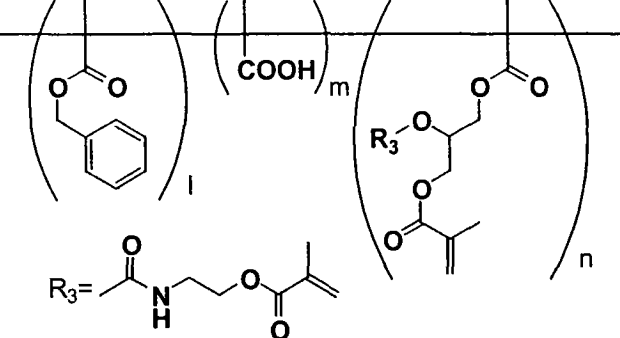
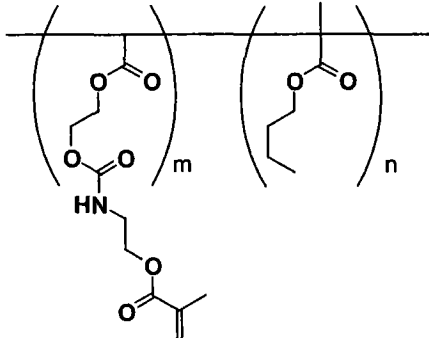
[0619] 将示于表 4 中的反应性聚合物, 和作为光聚合引发剂的 1- 羟基 - 环己基 - 苯基 - 酮 (Ciba Specialty Chemicals 生产的 IRGACURE 184) 以示于表 3 中的量加入到 20g 二氯甲烷 (购自 JUNSEI CHEMICAL CO., LTD. 的产品) 中。通过在室温下搅拌混合到一起而给出可固化组合物的均匀溶液。将所得可固化组合物溶液施加到玻璃板 (50mm×50mm) 上使得干燥厚度为约 200 μ m, 和溶剂在 50℃ 下干燥 30 分钟。从而, 制备了评价样品。

[0620] 用于实施例 14 中的反应性聚合物是制备实施例 3 中得到的丙烯酸共聚物 (P1-MPI), 和通过改变制备实施例 3 中的原料等而制备了用于实施例 13 中的反应性聚合物。用于对比实施例 7 中的反应性聚合物是在对比制备实施例 2 中得到的所述反应性丙烯酸共聚物 (P1-MOI), 和通过改变对比制备

[0621] 实施例 2 中的原料等而制备了用于对比实施例 6 中的反应性聚合物。

[0622] 表 4

[0623]

	反应性氨基甲酸酯聚合物		聚合引发剂 (g)
	类型	(g)	
实施例 13		10	0.2
实施例 14		10	0.2
对比实施例 6		10	0.2
对比实施例 7		10	0.2

[0624]

	反应性氨基甲酸酯聚合物		聚合作用引 发剂
	类型	(g)	(g)
实施例 13		10	0.2
实施例 14		10	0.2
对比实 施例 6		10	0.2
对比实 施例 7		10	0.2

[0625] (2) 反应性聚合物的可固化组合物的评价

[0626] < 耐热性 >

[0627] 使用安装有超高压汞灯的曝光装置将 (1) 中得到的评价样品在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的光中进行曝光。使用差示扫描量热计 (Seiko instruments inc. 生产的 EXSTAR 6000) 来测量固化样品的分解温度以评价其耐热性。结果示于表 5 中。

[0628] 表 5

[0629]

	实施例 14	实施例 15	对比实施例 3	对比实施例 4
耐热性 (℃)	310	275	250	230

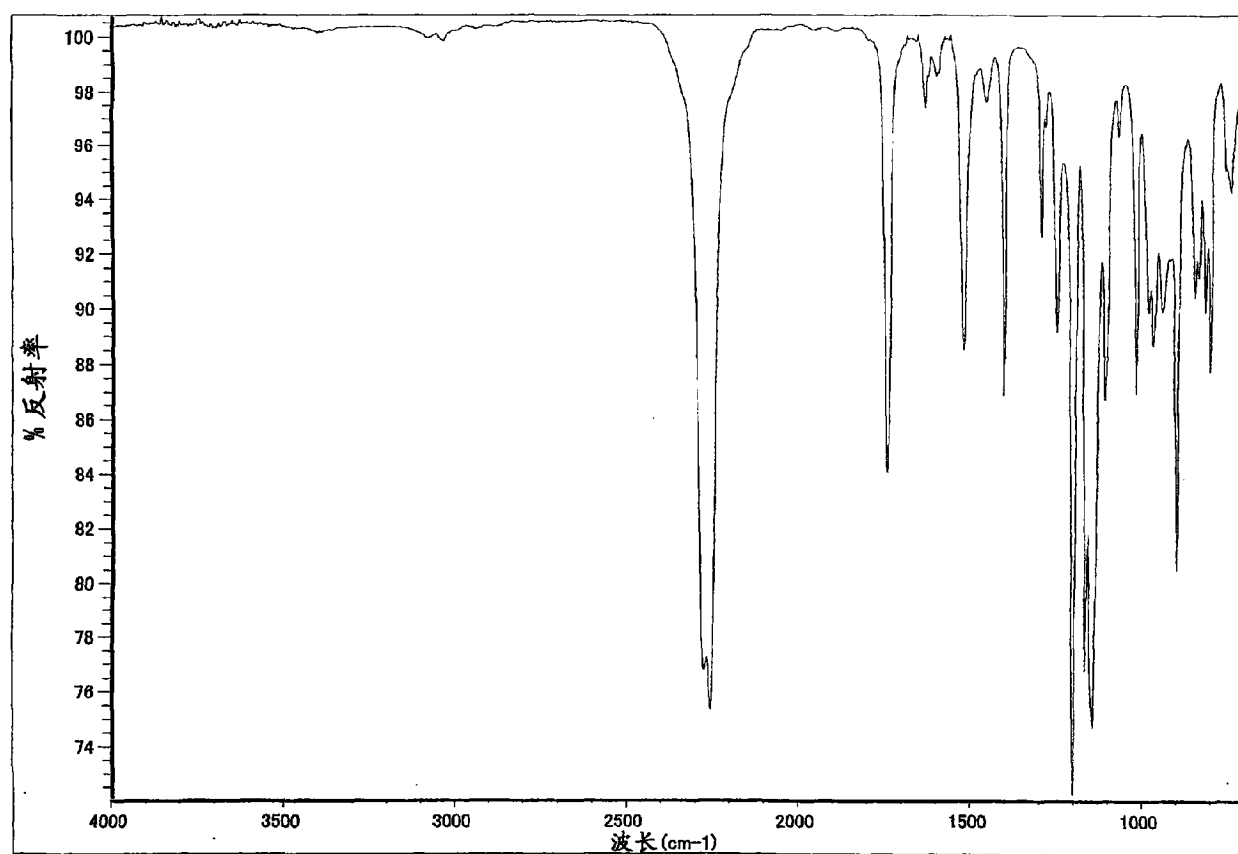


图 1

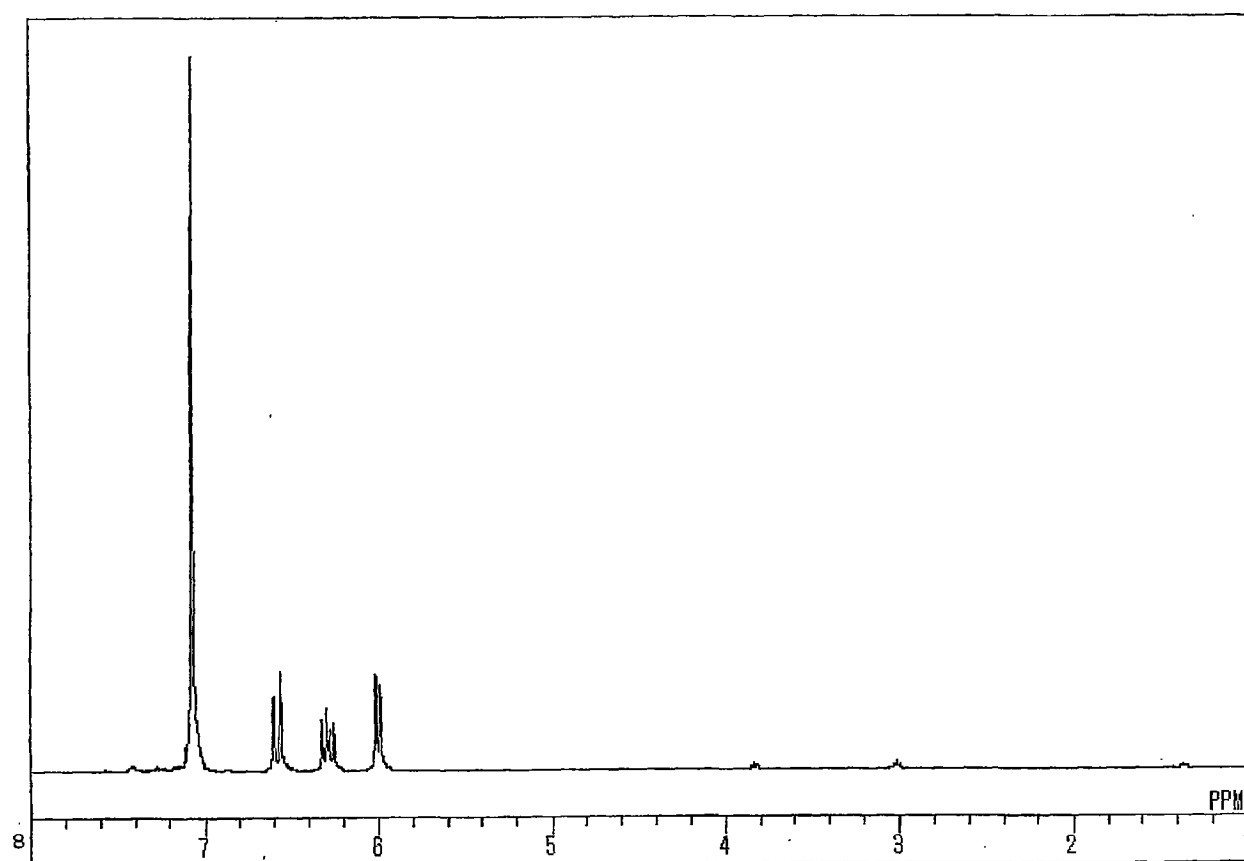


图 2

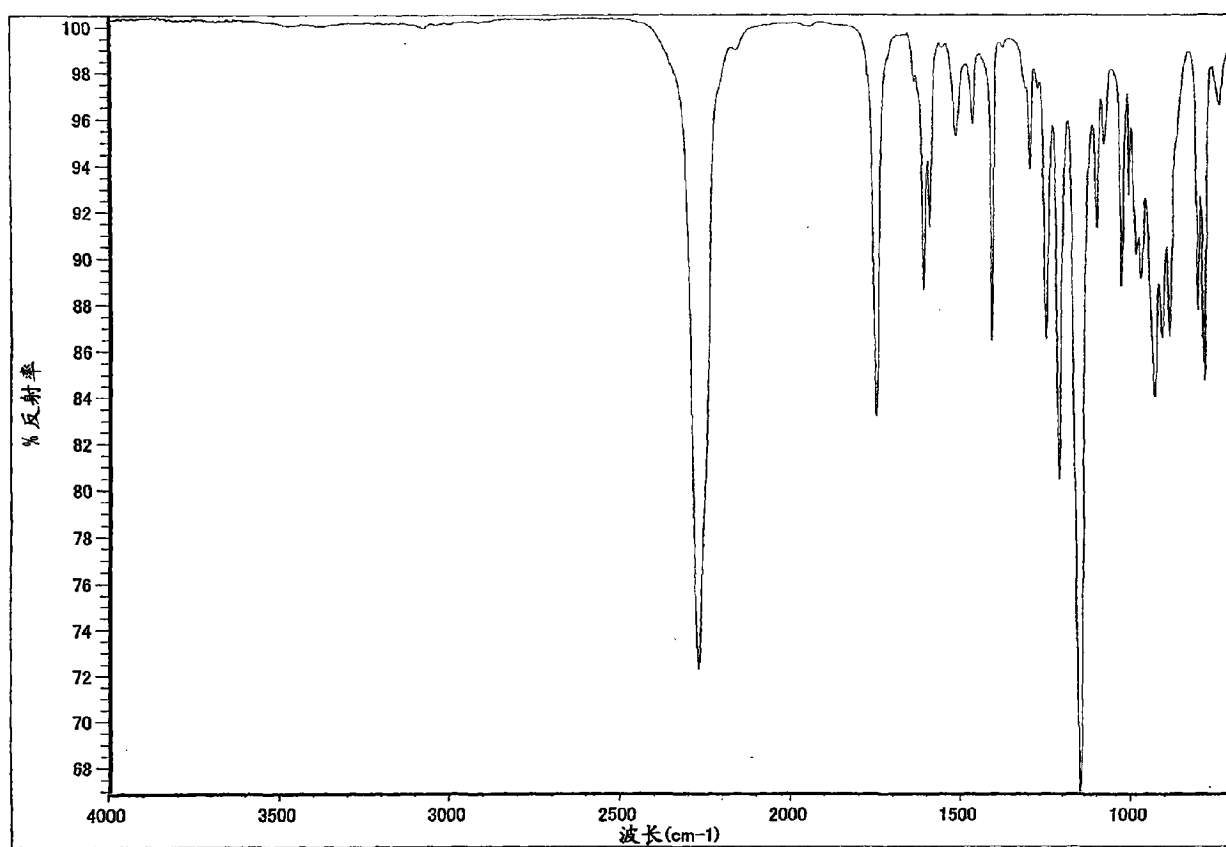


图 3

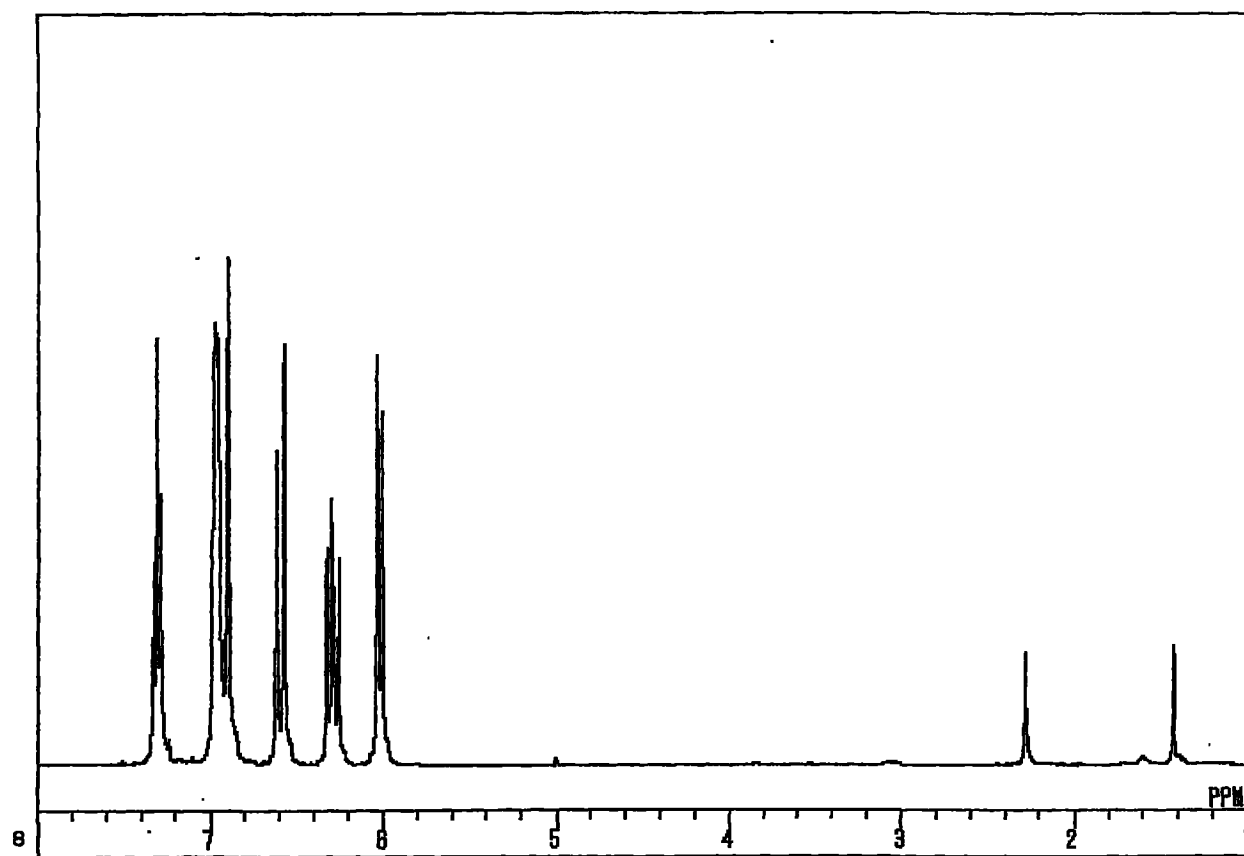


图 4

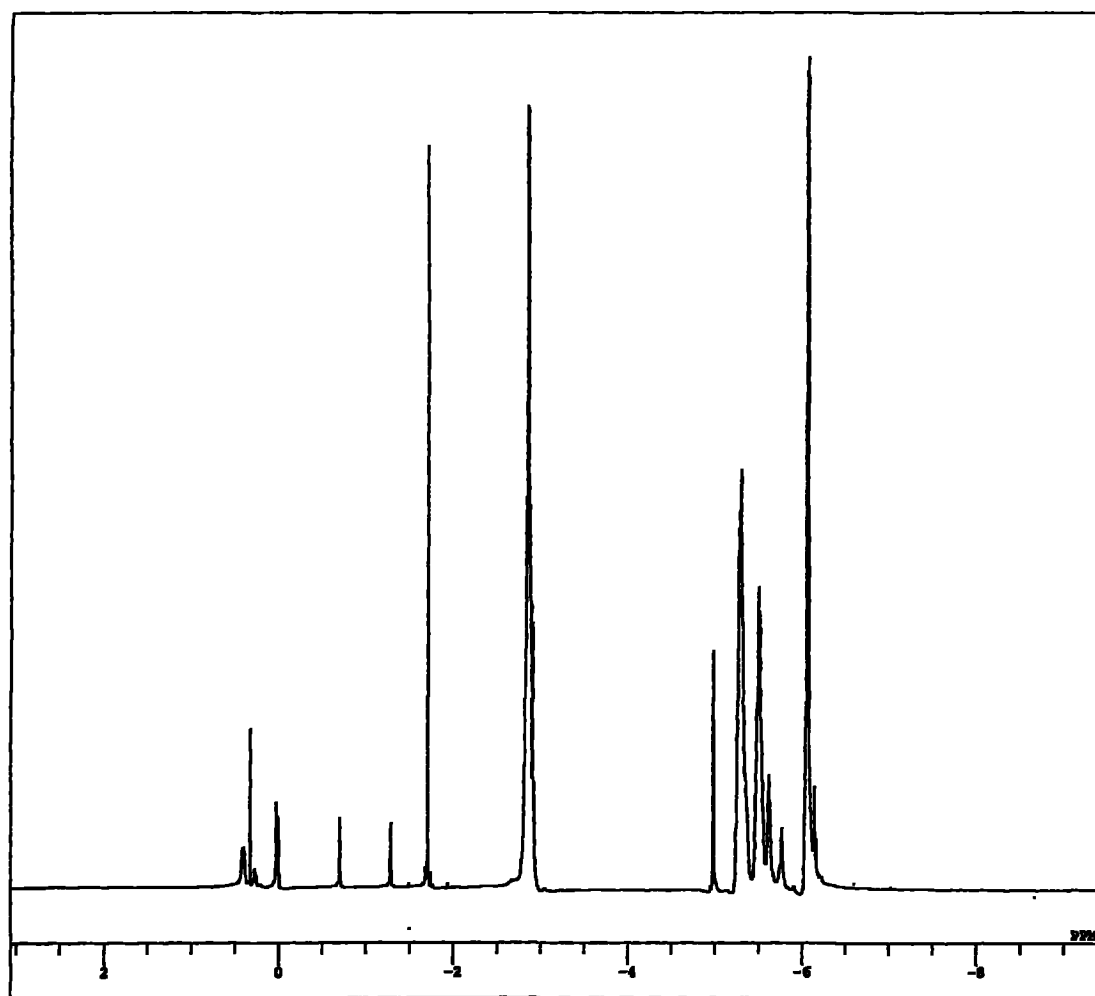


图 5

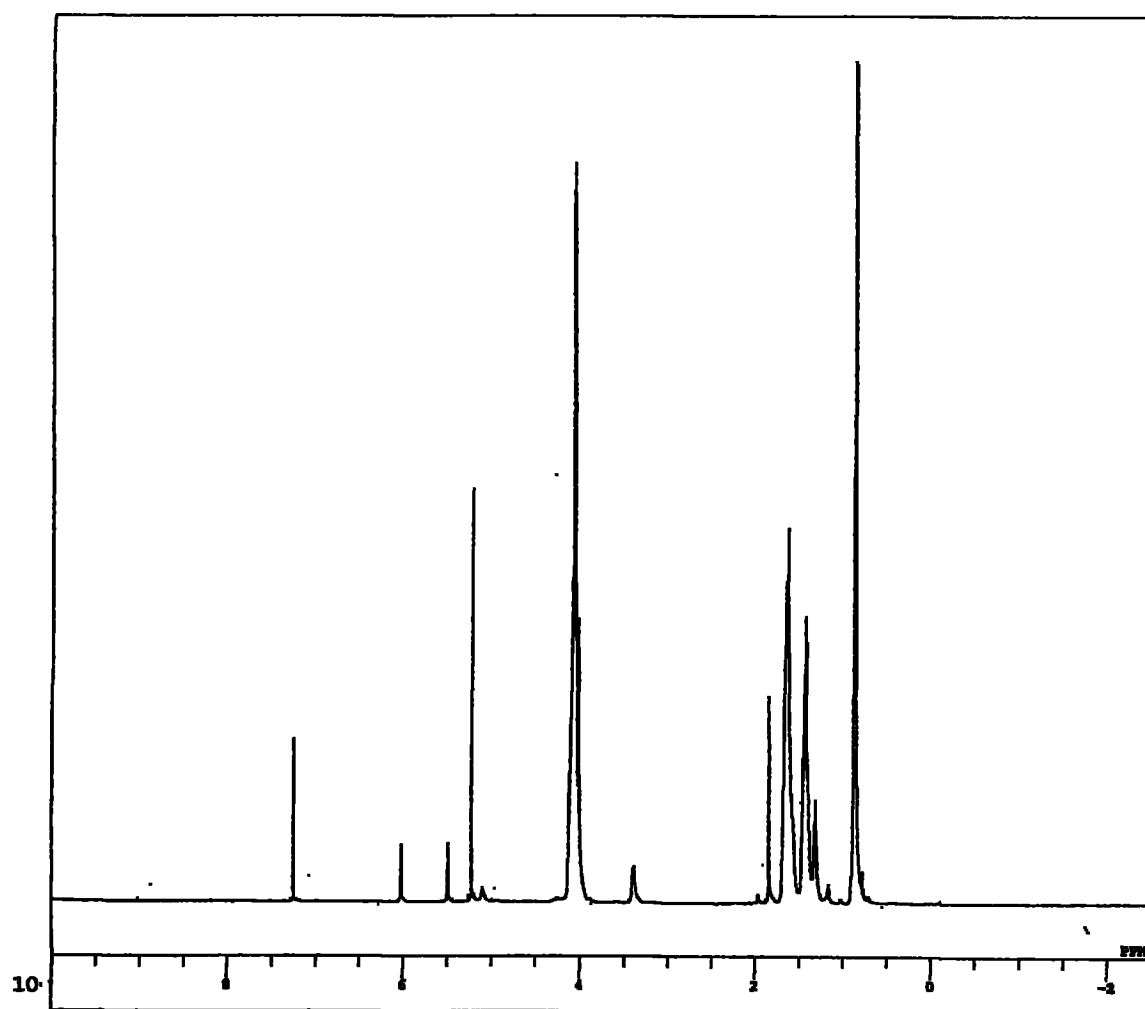


图 6

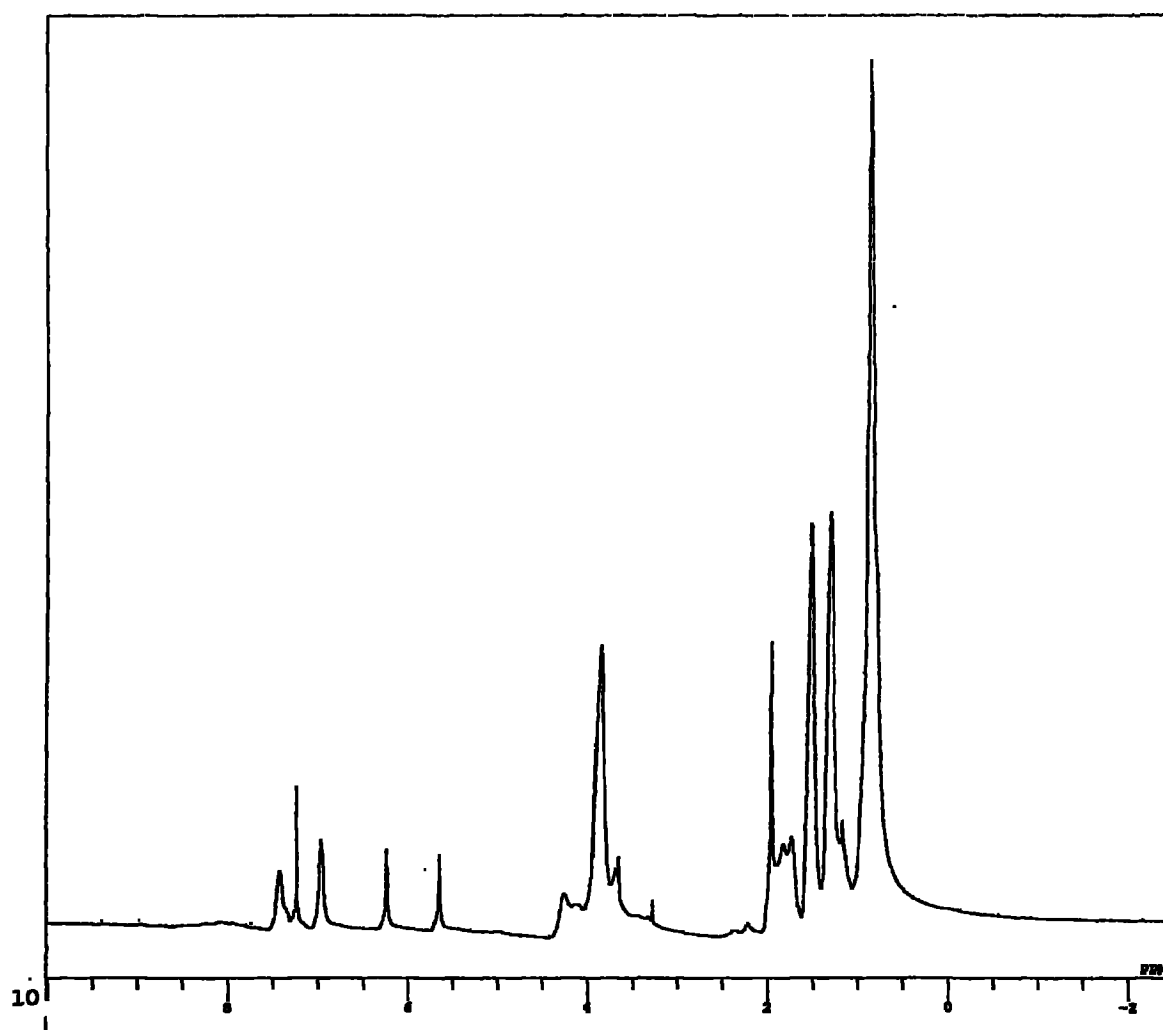


图 7

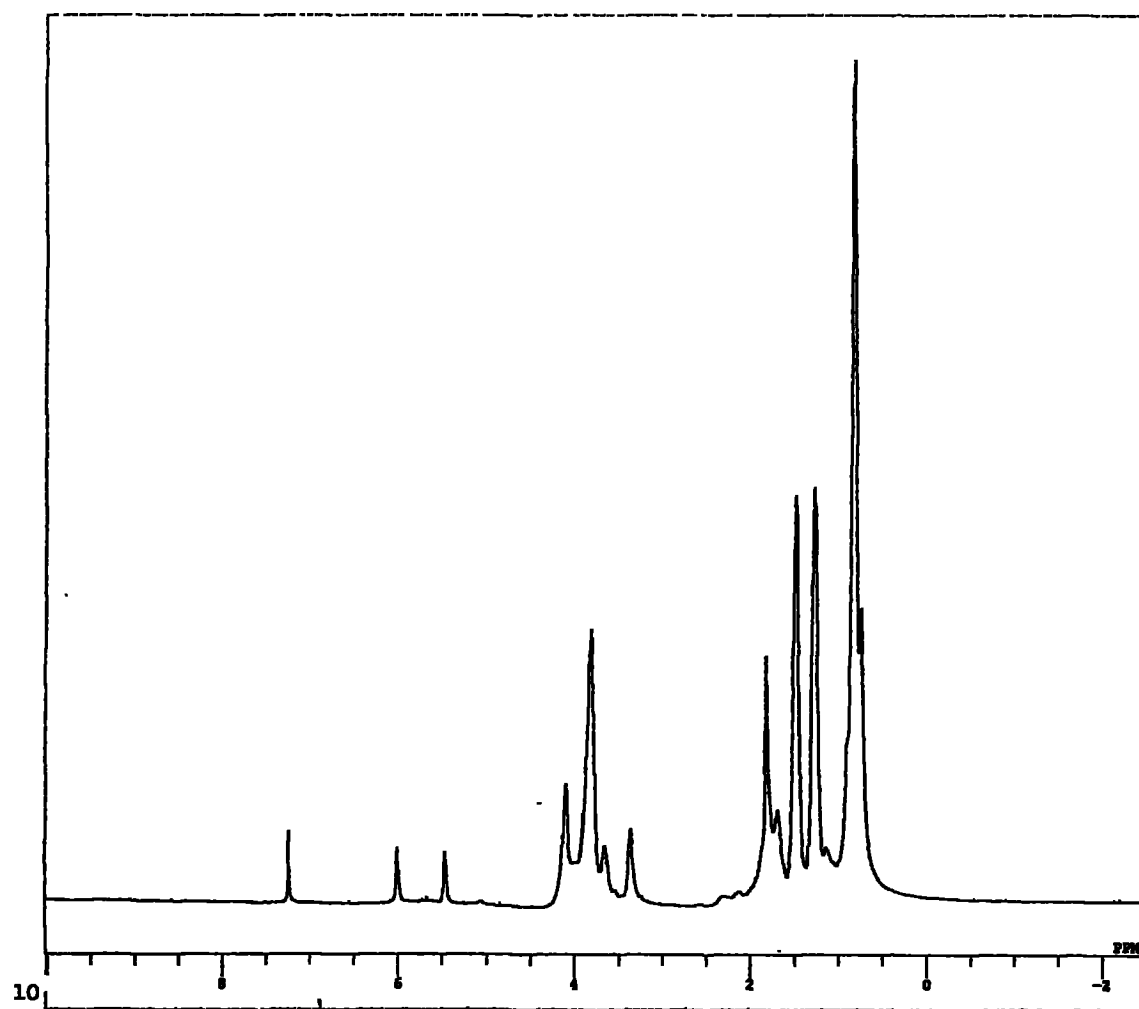


图 8