

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C251/50



# [12] 发明专利说明书

C07C251/64 C07C323/47

C07D295/12 C08F 2/50

C08K 5/33 C09D 7/12

C09D 11/02 A61K 6/083

C09J123/00 G03F 7/031

G03C 9/08 G02B 1/04

[21] ZL 专利号 99108598.1

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1178902C

[22] 申请日 1999.6.25 [21] 申请号 99108598.1

[30] 优先权

[32] 1998.6.26 [33] EP [31] 98810595.3

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 松本明 仓久年 冈英孝

J·L·比尔鲍姆 大和正木

K·蒂特利克

审查员 胡 振

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨九昌

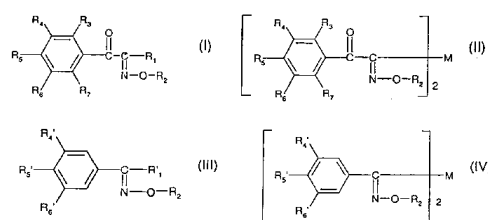
权利要求书 3 页 说明书 79 页

[54] 发明名称 新的 O-酰基脲光引发剂

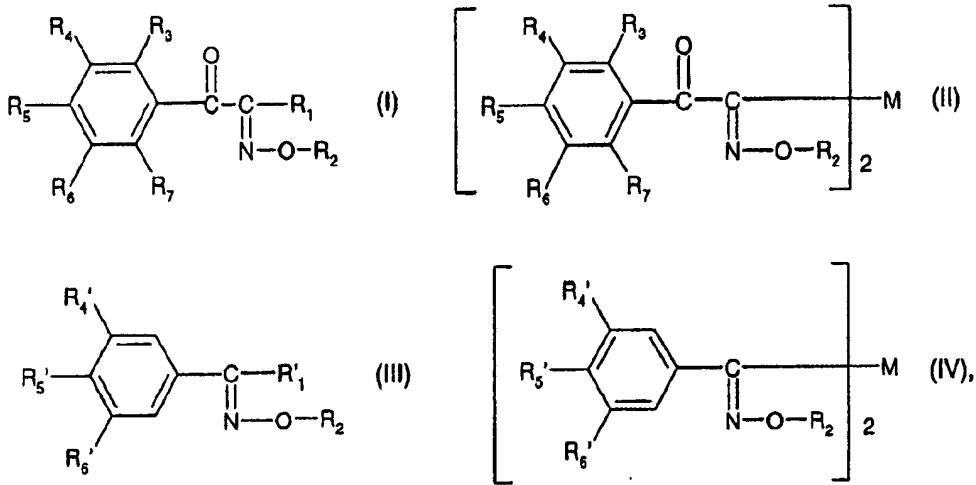
[57] 摘要

式 I, II, III 和 IV 的脲酯化合物: 其中 R<sub>1</sub> 是苯基, 选择性地被 -O- 中断的 C<sub>1-20</sub> 烷基或 C<sub>2-20</sub> 烷基, C<sub>2-20</sub> 烷酰基或苯甲酰基, 或 R<sub>1</sub> 是 C<sub>2-12</sub> 烷氧羰基或苯氧羰基; R<sub>1</sub>' 是 C<sub>2-12</sub> 烷氧羰基, 或 R<sub>1</sub>' 是苯氧羰基, 或 R<sub>1</sub>' 是 -CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 或 CN; R<sub>2</sub> 是 C<sub>2-12</sub> 烷酰基, C<sub>4-6</sub> 烯酰基, 苯甲酰基, C<sub>2-6</sub> 烷氧羰基或苯氧羰基; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 和 R<sub>7</sub> 是氢, 卤素, C<sub>1-12</sub> 烷基, 环戊基, 环己基, 苯基, 苄基, 苯甲酰基, C<sub>2-12</sub> 烷酰基, C<sub>2-12</sub> 烷氧羰基, 苯氧羰基或基团 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, SOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub> 或 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>; R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>' 和 R<sub>6</sub>' 是氢, 卤素, C<sub>1-12</sub> 烷基, 环戊基, 环己基, 苯基, 苄基, 苯甲酰基, C<sub>2-12</sub> 烷酰基, C<sub>2-12</sub> 烷氧羰基, 苯氧羰基或基团 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, SOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>, NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>; 其前题条件是 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>' 和 R<sub>6</sub>' 中的至少一个是 OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>

或 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>; R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 是例如氢, C<sub>1-12</sub> 烷基, 苯基; 这些化合物适合用作可聚合化合物的光聚合作用的引发剂。



1. 式 I, II, III 和 IV 的化合物:



其中:

$R_1$  是苯基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 苯基, 卤素,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或  $R_1$  是  $C_{1-20}$  烷基或  $C_{2-20}$  烷基, 其选择性地被一个或多个  $-O-$  中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代; 或  $R_1$  是  $C_{5-8}$  环烷基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 苯基,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; -

$R_1'$  是  $C_{2-4}$  烷氧羰基, 或者被  $SR_9$  取代的苯基, 其中通过基团  $R_9$  与带有基团  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  的苯环的碳原子形成键而形成 5-或 6-元环; 或者如果  $R_4'$ ,  $R_5'$  或  $R_6'$  中的至少一个是  $-SR_9$ ,  $R_1'$  是未被取代的或者被苯基或被一个或多个氟取代的  $C_{1-12}$  烷基;

$R_2$  是  $C_{2-4}$  烷酰基, 或苯甲酰基, 其是未被取代的或是被一个或多个  $C_{1-4}$  烷基或卤素取代;

$R_3$ ,  $R_6$  和  $R_7$  是氢;

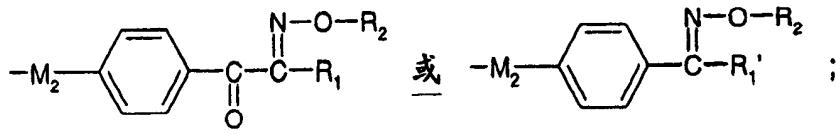
$R_4$  和  $R_5$  各自独立的是氢, 或基团  $OR_8$ ,  $SR_9$ , 或  $NR_{10}R_{11}$ ;

$R_4'$  和  $R_5'$  各自独立的是氢, 或基团  $OR_8$ ,  $SR_9$ , 或  $NR_{10}R_{11}$ ;

$R_6'$  是氢;

$R_9$  是  $C_{1-4}$  烷基, 苯基或者基团:

20



R<sub>10</sub>和 R<sub>11</sub> 是甲基或乙基，或者 R<sub>10</sub>和 R<sub>11</sub> 一起是被-O-中断的 C<sub>2-6</sub> 亚烷基；

M 是 C<sub>1-12</sub> 亚烷基；和

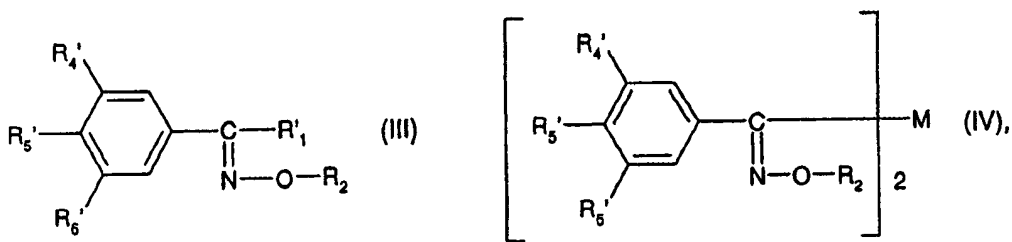
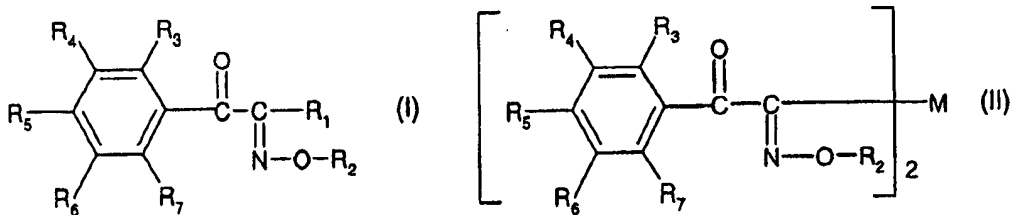
5 M<sub>2</sub> 是直接键。

2. 可光聚合的组合物，其含有：

(a) 至少一种烯键不饱和可光聚合的化合物和

(b) 作为光引发剂的权利要求1定义的式 I，II，III和/或IV的至

10 少一种化合物：



3. 根据权利要求2的可光聚合的组合物，其除了含有光引发剂(b)之外还含有至少一种另外的光引发剂(c)和/或其它添加剂(d)。

4. 根据权利要求2或3的可光聚合的组合物，其含有基于组合物重量的0.05至20wt%的引发剂(b)，或光引发剂(b)和(c)。

5. 根据权利要求3的可光聚合的组合物，作为另外的添加剂(d)，其含有光敏剂，选自二苯甲酮及其衍生物，噻吨酮及其衍生物，蒹醌

及其衍生物，或香豆素及其衍生物。

6. 根据权利要求3的可光聚合的组合物，其还另外含有粘合剂聚合物(e)，选自甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物。

7. 含有烯不饱和双键的化合物的光聚合方法，该方法包括用范围在  
5 190-600nm的电磁辐射，用电子束或用X-射线照射根据权利要求2的组合物。

8. 根据权利要求7的方法，其用于生产着色和非着色油漆和清漆，粉末涂料，油墨，印版，粘合剂，牙科用组合物，复合组合物，保护性涂层，包括光刻胶，滤色器材料，组合物用于包封电气元件和电子  
10 元件，用于生产磁记录材料，微观力学部件，波导器，光学开关，电镀掩模，蚀掩模，彩色打样系统，玻璃纤维电缆涂层，丝网印刷模板，用于利用微平印、电镀、立体平板印刷术制备三维产品，用于制备图象纪录材料，用于全息记录，微电子学电路，脱色材料，用于图象记录材料的脱色材料，用于使用微胶囊的图象记录材料。

9. 根据权利要求2的组合物的用途，其用于生产着色和非着色油漆和清漆，粉末涂料，油墨，印版，粘合剂，牙科用组合物，保护性涂层材料，包括光刻胶，滤色器材料，作为组合物用于包封电气元件和  
15 电子元件，用于生产磁记录材料，微观力学部件，波导器，光学开关，电镀掩模，蚀掩模，彩色打样系统，玻璃纤维电缆涂层，丝网印刷模板，用于利用立体平板印刷术制备三维产品，和图象记录材料，用于全息记录，微电子学电路，脱色材料，用于图象记录材料的脱色材料，用于使用微胶囊的图象记录材料。

10. 一种已被涂覆的底物，其至少一个表面用根据权利要求2的组合物涂覆。

11. 浮雕影像的照相制造方法，其中将根据权利要求10的已被涂覆的底物经过成影象的曝光，然后用显影剂除去未曝光部分。

12. 一种滤色器，其是通过提供红色、绿色和蓝色象素和黑色间质制备，它们都包含有在透明底物上的光敏树脂和颜料，并且在底物的表面或在滤色器层的表面上提供透明电极，其中所述光敏树脂含有多  
30 官能丙烯酸酯单体，有机聚合物粘合剂和根据权利要求1的式I、II、III或IV的光聚合引发剂。

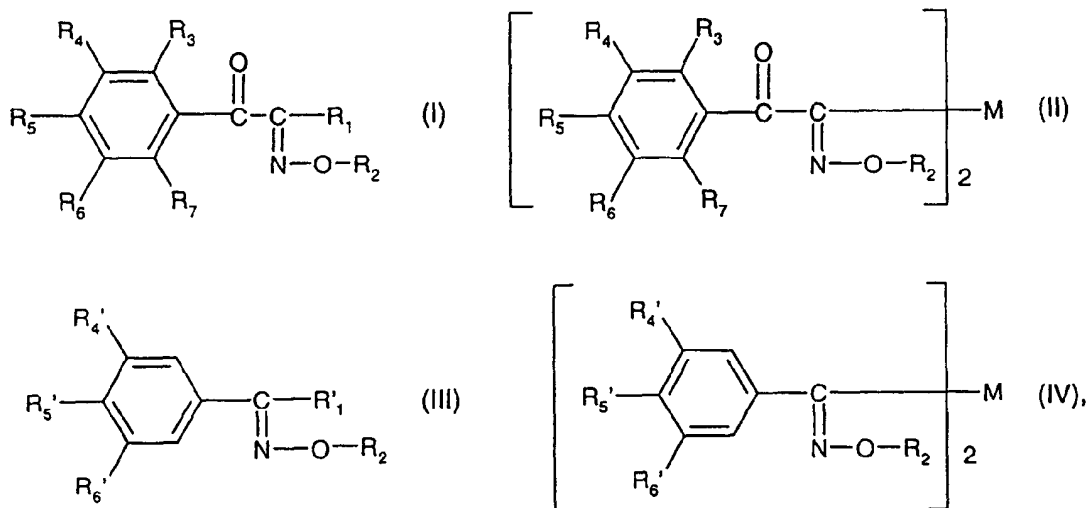
## 新的 O-酰基肼光引发剂

5 本发明涉及新的 O-酰基肼化合物和它们在可光聚合组合物中作为光引发剂的用途。

人们从美国专利 US3558309 中已知某些肼酯衍生物是光引发剂。美国专利 US4255513 中揭示了肼酯化合物。在 US4590145 中揭示了一些对-二甲基和对-二乙基氨基取代的肼酯化合物。US4202697 中揭示了酰基氨基-取代的肼酯。在《美国化学文摘》，第 96 卷，52526c，  
 10 J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4(1964)，《中国化学会志》(台北) 41 (5) 573-8, (1994)，JP 62-273259-A (=《美国化学文摘》，第 109 卷，83463w)，JP 62-286961-A (= Derwent No. 88-025703/04)，JP 62-201859-A (= Derwent No. 87-288481/41)，JP 62-184056-A (= Derwent No. 87-266739/38)，US5019482 和  
 15 《光化学和光生物学杂质》，A 107, 261-269 (1997) 中描述了某些对-烷氧基苯基肼酯化合物。

在光聚合作用技术中仍然需要高活性、容易制备和容易操作的光引发剂。此外，这种新光引发剂必需满足工业性质例如热稳定性和储藏稳定性的高要求。

20 出乎意料的是，现已发现下面的式 I, II, III 和 IV 化合物在光聚合反应中显示出预想不到的好性能：



其中:

$R_1$  是苯基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 苯基, 卤素,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或  $R_1$  是  $C_{1-20}$  烷基或  $C_{2-20}$  烷基, 它们选择性地被一个或多个 -O- 中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代;

5 或  $R_1$  是  $C_{5-8}$  环烷基,  $C_{2-20}$  烷酰基; 或苯甲酰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 苯基,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或者  $R_1$  是选择性地被一个或多个 -O- 中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的  $C_{2-12}$  烷氧羰基; 或者  $R_1$  是苯氧羰基, 其是未被取代的或者被  $C_{1-6}$  烷基, 卤素, 苯基,  $OR_8$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或者  $R_1$  是 -CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, CN, NO<sub>2</sub>,

10  $C_{1-4}$  卤代烷基, S(O)<sub>m</sub>C<sub>1-6</sub> 烷基; 未取代的或者被  $C_{1-12}$  烷基取代的 S(O)<sub>m</sub>C<sub>6-12</sub> 芳基; SO<sub>2</sub>O-C<sub>1-6</sub> 烷基, SO<sub>2</sub>O-C<sub>6-10</sub> 芳基, 或二苯基-膦酰基 (phosphinoyl);

$m$  是 1 或 2;

$R_1'$  是选择性地被一个或多个 -O- 中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的  $C_{2-12}$  烷氧羰基; 或者  $R_1'$  是苯氧羰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 卤素, 苯基,  $OR_8$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或者  $R_1'$  是  $C_{5-8}$  环烷基, -CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, CN; 或者被  $SR_9$  取代的苯基, 其中选择性地通过基团  $R_9$  与带有基团  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  的苯环的碳原子形成键而形成 5- 或 6- 元环; 或者如果  $R_4'$ ,  $R_5'$  或  $R_6'$  中的至少一个是 -SR<sub>9</sub>,  $R_1'$

15 另外还是  $C_{1-12}$  烷基, 其是未被取代的, 或者被一个或多个卤素, OH,  $OR_2$ , 苯基, 卤代苯基或被  $SR_9$  取代的苯基取代, 和该  $C_{1-12}$  烷基选择性地被 -O- 或 -NH- (CO) - 中断;

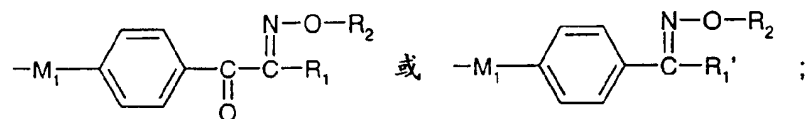
$R_2$  是  $C_{2-12}$  烷酰基, 其是未被取代的, 或者被一个或多个卤素或 CN 取代; 或  $R_2$  是  $C_{4-6}$  链烯酰基, 其前提条件是双键不与羰基共轭; 或  $R_2$

25 是苯甲酰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 卤素, CN,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或  $R_2$  是  $C_{2-6}$  烷氧羰基; 或苯氧羰基, 其是未被取代的或者被  $C_{1-6}$  烷基或卤素取代;

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  和  $R_7$  各自独立地是氢, 卤素,  $C_{1-12}$  烷基, 环戊基, 环己基; 或苯基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代;

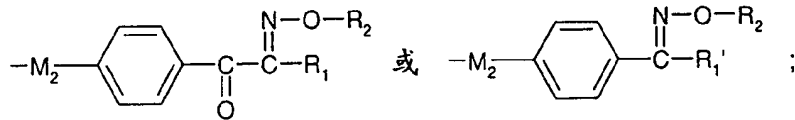
30 或者  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  和  $R_7$  是苄基, 苯甲酰基,  $C_{2-12}$  烷酰基; 选择性地被一个或多个 -O- 中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代  $C_{2-12}$  烷氧羰基; 或  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  和  $R_7$  是苯氧羰基或基团  $OR_8$ ,  $SR_9$ ,  $SOR_9$ ,

- SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, 其中取代基OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>选择性地通过基团R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>和/或R<sub>11</sub>与在苯环上的其他取代基或者与苯环的一个碳原子形成5-或6-元环;
- 其前提条件是基团R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>或R<sub>7</sub>中的至少一个是OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>;
- 5 R<sub>4</sub>'、R<sub>5</sub>'和R<sub>6</sub>'各自独立地是氢, 卤素, C<sub>1-12</sub>烷基, 环戊基, 环己基; 苯基, 其是未被取代的或者被OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>取代; 或者R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>'和R<sub>6</sub>'是苄基, 苯甲酰基, C<sub>2-12</sub>烷酰基; 选择性地被一个或多个-O-中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的C<sub>2-12</sub>烷氧羰基; 或R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>'和R<sub>6</sub>'是苯氧羰基; 或是基团OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>, SOR<sub>9</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>, 其中
- 10 取代基OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>选择性地通过基团R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>和/或R<sub>11</sub>与在苯环上的其他取代基或者与苯环的一个碳原子形成5-或6-元环; 其前提条件是R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>'和R<sub>6</sub>'中的至少一个是OR<sub>8</sub>, SR<sub>9</sub>或NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>;
- 和其前提条件是如果R<sub>5</sub>'是甲氧基和R<sub>4</sub>'和R<sub>6</sub>'同时都是氢和R<sub>1</sub>'是CN, R<sub>2</sub>'不是苯甲酰基或4-(C<sub>1-10</sub>烷基)苯甲酰基;
- 15 R<sub>8</sub>是氢, C<sub>1-12</sub>烷基; 或C<sub>2-6</sub>烷基, 其被-OH, -SH, -CN, C<sub>1-4</sub>烷氧基, C<sub>3-6</sub>链烯氧基, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CO)O(C<sub>1-4</sub>烷基), -O(CO)-C<sub>1-4</sub>烷基, -O(CO)-苯基, -(CO)OH或-(CO)O(C<sub>1-4</sub>烷基)取代; 或R<sub>8</sub>是C<sub>2-6</sub>烷基, 其被一个或多个-O-中断; 或R<sub>8</sub>是-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, C<sub>2-8</sub>烷酰基, C<sub>3-12</sub>链烯基, C<sub>3-6</sub>链烯酰基, 环己基;
- 20 基; 或苯基, 其是未被取代的或者被卤素, C<sub>1-12</sub>烷基或C<sub>1-4</sub>烷氧基取代; 或者R<sub>8</sub>是苯基-C<sub>1-3</sub>烷基, Si(C<sub>1-8</sub>烷基)<sub>r</sub>(苯基)<sub>3-r</sub>, 或者下式基团:



- 25 n 是1-20;
- r 是1, 2或3;
- R<sub>9</sub>是氢, C<sub>1-12</sub>烷基; C<sub>3-12</sub>链烯基, 环己基; C<sub>2-6</sub>烷基, 其被-OH, -SH, -CN, C<sub>1-4</sub>烷氧基, C<sub>3-6</sub>链烯氧基, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CO)O(C<sub>1-4</sub>烷基), -O(CO)-C<sub>1-4</sub>烷基, -O(CO)-苯基, -(CO)

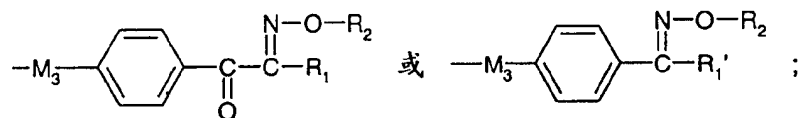
OH 或  $-(CO)O(C_{1-4} \text{烷基})$  取代; 或  $R_9$  是  $C_{2-12}$  烷基, 其被一个或多个  $-O-$  或  $-S-$  中断; 或  $R_9$  是苯基, 其是未被取代的或者被卤素,  $C_{1-12}$  烷基或  $C_{1-4}$  烷氧基取代; 或者  $R_9$  是苯基- $C_{1-3}$  烷基或者下式基团:



5

$R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢,  $C_{1-12}$  烷基,  $C_{2-4}$  羟烷基,  $C_{2-10}$  烷氧基烷基,  $C_{3-5}$  链烯基,  $C_{5-12}$  环烷基, 苯基- $C_{1-3}$  烷基; 苯基, 其是未被取代的或者被  $C_{1-12}$  烷基或  $C_{1-4}$  烷氧基取代; 或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  是  $C_{2-3}$  烷酰基,  $C_{3-6}$  链烯酰基或苯甲酰基; 或者  $R_{10}$  和  $R_{11}$  一起是选择性地被  $-O-$  或  $-NR_8-$  中断和/或选择性地被羟基,  $C_{1-4}$  烷氧基,  $C_{2-4}$  烷酰氧基或苯甲酰氧基取代的  $C_{2-6}$  亚烷基; 或者, 当  $R_{10}$  是氢时,  $R_{11}$  可以是下式基团:

10



$M$  是  $C_{1-12}$  亚烷基, 亚环己基, 亚苯基,  $-(CO)O-(C_{2-12} \text{亚烷基})$   
 $-O(CO)-$ ,  $-(CO)O-(CH_2CH_2O)_n-(CO)-$  或  $-(CO)-(C_{2-12} \text{亚烷基})-(CO)-$ ;

15

$M_1$  是直接键; 或  $C_{1-12}$  亚烷基氧-, 其选择性地被 1 至 5 个  $-O-$ ,  $-S-$  和/或  $-NR_{10}-$  中断;

20

$M_2$  是直接键; 或  $C_{1-12}$  亚烷基- $S-$ , 其选择性地被 1 至 5 个  $-O-$ ,  $-S-$  和/或  $-NR_{10}-$  中断;

$M_3$  是直接键; 哌嗪子基; 或  $C_{1-12}$  亚烷基- $NH-$ , 其选择性地被 1 至 5 个  $-O-$ ,  $-S-$  和/或  $-NR_{10}-$  中断;

其前提条件是:

(i) 如果  $R_5$  是甲氧基和  $R_2$  是苯甲酰基或乙酰基, 则  $R_1$  不是苯基;

(ii) 如果  $R_5$  是甲氧基和  $R_1$  是乙氧羰基, 则  $R_2$  不是苯甲酰基或乙氧羰基;

25

(iii) 如果  $R_5$  是甲氧基和  $R_1$  是 4-甲氧基苯甲酰基, 则  $R_2$  不是乙氧羰基;

(iv) 如果  $R_5$  是甲基丙烯酰基氨基和  $R_1$  是甲基, 则  $R_2$  不是苯甲酰基;

5 (v) 如果  $R_5$  和  $R_4$  两者或者  $R_5$  和  $R_6$  两者都是  $OR_8$  和这些  $OR_8$  基团通过  $R_8$  一起形成环和因此给出  $-O-CH_2-O-$ , 和  $R_1$  是甲基, 则  $R_2$  不是乙酰基;

(vi) 如果  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  同时是甲氧基和  $R_1$  是乙氧羰基, 则  $R_2$  不是乙酰基;

10 (vii) 如果  $R_5$  是甲氧基和同时  $R_4$  或  $R_6$  是乙酰氧基和  $R_1$  是乙基, 则  $R_2$  不是乙酰基;

(viii) 如果在式 III 中,  $R_1'$  是甲基,  $R_5'$  是苯硫基, 和  $R_4'$  和  $R_6'$  都是 H, 则  $R_2$  不是 4-氯苯甲酰基。

15 式 I, II, III 和 IV 化合物的特征在于它们含有直接连接于苯基或苯甲酰基的至少一个烷氧基, 芳氧基, 烷硫基, 芳硫基, 烷基氨基或芳基氨基取代基, 所述苯基或苯甲酰基连接于脞基官能团的碳原子。

20 被取代的基团苯基被取代一至四次, 例如, 一, 二或三次, 尤其是两次。苯环上的取代基优选在苯环的 4 位或 3, 4-, 3, 4, 5-, 2, 6-, 2, 4- 或 2, 4, 6- 位上, 尤其是在 4- 或 3, 4- 位上。

25  $C_{1-20}$  烷基是直链或支链的, 它们是, 例如,  $C_{1-18}$ -,  $C_{1-14}$ -,  $C_{1-12}$ -,  $C_{1-8}$ -,  $C_{1-6}$ - 或  $C_{1-4}$  烷基或  $C_{4-12}$ - 或  $C_{4-8}$  烷基。其实例是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 2, 4, 4-三甲基苯基, 2-乙基己基, 辛基, 壬基, 癸基, 十二烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十八烷基和二十烷基 (icosyl)。

$C_{1-12}$  烷基,  $C_{2-12}$  烷基,  $C_{1-8}$  烷基,  $C_{1-6}$  烷基,  $C_{2-6}$  烷基和  $C_{1-4}$  烷基具有与上面对于  $C_{1-20}$  烷基的高至相应碳原子数的基团所给定的相同的含义。

30 被一个或多个  $-O-$  中断的  $C_{2-20}$  烷基被例如  $-O-$  中断成 1-9, 1-5, 1-3 或一次或两次。两个 O- 原子被至少两个亚甲基, 即亚乙基分离。烷基是直链或支链的。例如会出现下面的结构单元,  $-CH_2-CH_2$

- O - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, - [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub> - CH<sub>3</sub>, 其中 y = 1 - 9, - (CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
- CH<sub>2</sub> - CH(CH<sub>3</sub>) - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 或 - CH<sub>2</sub> - CH(CH<sub>3</sub>) - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>.  
被 1 或 2 个 - O - 中断的 C<sub>2-6</sub> 烷基是例如 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
或 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

- 5 C<sub>2-4</sub> 羟烷基指被一或两个 O - 原子取代的 C<sub>2-4</sub> 烷基。烷基基团是直链或支链的。其实例是 2 - 羟乙基, 1 - 羟乙基, 1 - 羟丙基, 2 - 羟丙基, 3 - 羟丙基, 1 - 羟丁基, 4 - 羟丁基, 2 - 羟丁基, 3 - 羟丁基, 2, 3 - 二羟丙基, 或 2, 4 - 二羟丁基。

10 C<sub>5-12</sub> 环烷基是例如环戊基, 环己基, 环辛基, 环十二烷基, 尤其是环戊基和环己基, 优选环己基。

C<sub>1-4</sub> 烷氧基是直链或支链的, 例如, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 异丁氧基, 叔丁氧基。

15 C<sub>2-10</sub> 烷氧基烷基是被一个 O - 原子中断的 C<sub>2-10</sub> 烷基。C<sub>2-10</sub> 烷基具有与上面对于 C<sub>1-20</sub> 烷基的高至相应碳原子数的基团所给定的相同的含义。实施例是甲氧基甲基, 甲氧基乙基, 甲氧基丙基, 乙氧基甲基, 乙氧基乙基, 乙氧基丙基, 丙氧基甲基, 丙氧基乙基, 丙氧基丙基。

20 C<sub>2-20</sub> 烷酰基是直链或支链的, 它们是, 例如, C<sub>2-18</sub> -, C<sub>2-14</sub> -, C<sub>2-12</sub> -, C<sub>2-8</sub> -, C<sub>2-6</sub> - 或 C<sub>2-4</sub> 烷酰基或 C<sub>4-12</sub> - 或 C<sub>4-8</sub> 烷酰基。其实例是乙酰基, 丙酰基, 丁酰基, 异丁酰基, 戊酰基, 己酰基, 庚酰基, 辛酰基, 壬酰基, 癸酰基, 十二烷酰基, 十四烷酰基, 十五烷酰基, 十六烷酰基, 十八烷酰基, 二十烷酰基, 优选乙酰基。C<sub>2-12</sub> 烷酰基, C<sub>2-8</sub> 烷酰基, C<sub>2-6</sub> 烷酰基和 C<sub>2-4</sub> 烷酰基具有与上面对于 C<sub>2-20</sub> 烷酰基的高至相应碳原子数的基团所给定的相同的含义。

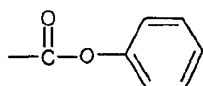
25 C<sub>2-4</sub> 烷酰氧基是直链或支链的, 例如乙酰氧基, 丙酰氧基, 丁酰氧基, 异丁酰氧基, 优选乙酰氧基。

30 C<sub>2-12</sub> 烷氧羰基是直链或支链的, 它们是, 例如, 甲氧羰基, 乙氧羰基, 丙氧羰基, 正丁氧羰基, 异丁氧羰基, 1, 1 - 二甲基丙氧羰基, 戊氧羰基, 己氧羰基, 庚氧羰基, 辛氧羰基, 壬氧羰基, 癸氧羰基或十二烷氧羰基, 尤其是甲氧羰基, 乙氧羰基, 丙氧羰基, 正丁氧羰基或异丁氧羰基, 优选甲氧羰基。

C<sub>2-6</sub> 烷氧羰基和 C<sub>2-4</sub> 烷氧羰基具有与上面对于 C<sub>2-12</sub> 烷氧羰基的高至相应碳原子数的基团所给定的相同的含义。

被一个或多个 -O- 中断的  $C_{2-12}$  烷氧羰基是直链或支链的。两个 O - 原子被至少两个亚甲基，即亚乙基分离。

苯氧羰基是



- 5 被取代的苯氧羰基基团被取代一至四次，例如，一，二或三次，尤其是二次或三次。苯环上的取代基优选在苯环的 4 位或 3, 4-, 3, 4, 5-, 2, 6-, 2, 4- 或 2, 4, 6- 位上，尤其是在 4- 或 3, 4- 位上。

苯基 -  $C_{1-3}$  烷基是例如苄基，苯乙基， $\alpha$ -甲基苄基或  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基，尤其是苄基。

- 10  $C_{3-12}$  链烯基可以是单-或多不饱和的，可以是例如烯丙基，甲基烯丙基，1, 1-二甲基烯丙基，1-丁烯基，3-丁烯基，2-丁烯基，1, 3-戊二烯基，5-己烯基，7-辛烯基或十二碳烯基，尤其是烯丙基。

- 15  $C_{3-6}$  链烯氧基可以是单-或多不饱和的，可以是例如烯丙氧基，甲基烯丙氧基，丁烯氧基，戊烯氧基，1, 3-戊二烯氧基，5-己烯氧基。

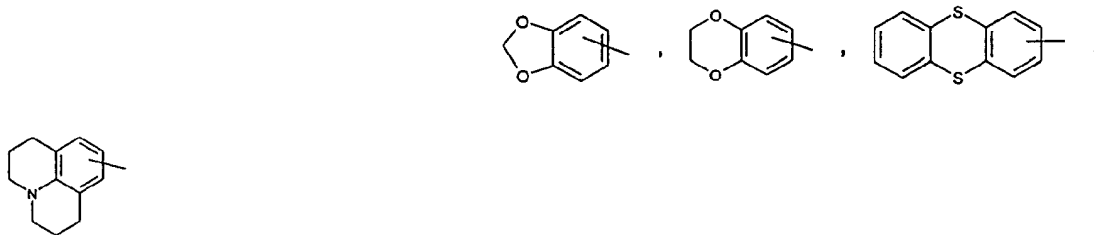
$C_{3-6}$  链烯酰基可以是单-或多不饱和的，可以是例如丙烯酰基，2-甲基-丙烯酰基，丁烯酰基，戊烯酰基，1, 3-戊二烯酰基，5-己烯酰基。

- 20 甲硫基是 -SCH<sub>3</sub>。

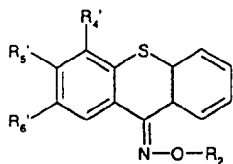
卤素是氟，氯，溴和碘，尤其是氟，氯和溴，优选氟和氯。

$C_{6-12}$  芳基是例如苯基，1-萘基，2-萘基，尤其是苯基。

- 25 如果苯环上的取代基 OR<sub>8</sub>，SR<sub>9</sub> 和 NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub> 通过基团 R<sub>8</sub>，R<sub>9</sub>，R<sub>10</sub> 和/或 R<sub>11</sub> 与在苯环上的其他取代基或者与苯环的一个碳原子形成 5- 或 6- 元环，得到含有二或四环（包括苯环）结构。其实例是



- 如果  $R_1'$  是被  $SR_9$  取代的苯基, 其中 5- 或 6- 元环选择性地通过基团  $R_9$  与带有基团  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  的苯环的碳原子形成键而形成, 例如,
- 5 可以形成下列结构:



其中  $R_9$  是苯基和  $R_2$  是卤素取代的苯甲酰基的式 III 化合物优选被排除在前面提到的定义之外。

- 10 式 I 和 III 化合物是优选的, 其中:
- $R_1$  是苯基, 其是未被取代的或者被  $C_{1-6}$  烷基, 苯基,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或  $R_1$  是  $C_{1-20}$  烷基, 它们选择性地被一个或多个 -O- 中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代; 或  $R_1$  是  $C_{1-4}$  卤代烷基;
- $R_1'$  是苯氧羰基, 其是未被取代的或者被  $C_{1-6}$  烷基, 卤素, 苯基,  $OR_8$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或者  $R_1'$  是 -CONR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>; 或者如果  $R_4'$ ,  $R_5'$  或  $R_6'$  中的
- 15 至少一个是 -SR<sub>9</sub>,  $R_1'$  另外还是  $C_{1-12}$  烷基, 其是未被取代的, 或者被一个或多个卤素, OH,  $OR_2$ , 苯基, 卤代苯基或被  $SR_9$  取代的苯基取代, 和该  $C_{1-12}$  烷基选择性地被 -O- 或 -NH-(CO)- 中断;
- $R_2$  是  $C_{2-12}$  烷酰基, 其是未被取代的, 或者被卤素取代; 或  $R_2$  是  $C_{4-6}$  链烯酰基, 其前提条件是双键不与羰基共轭; 或  $R_2$  是苯甲酰基, 其
- 20 是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基或卤素取代;
- $R_3$  和  $R_7$  是氢;
- 或者  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R_4'$  和  $R_6'$  各自独立地是氢, 卤素,  $C_{1-12}$  烷基,  $OR_8$  或  $SR_9$ ,

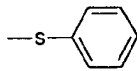
其中取代基  $OR_8$  和  $SR_9$  选择性地通过基团  $R_8$  和/或  $R_9$  与在苯环上的其他取代基或者与苯环的一个碳原子形成 5- 或 6- 元环;

和  $R_5$  和  $R_5'$  是  $OR_8$  或  $SR_9$ 。

特别优选的是式 I 或 III 化合物, 其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  或  $R_7$  或  $R_4'$ ,  $R_5'$  或  $R_6'$  中的至少一个是  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$ 。

其他优选的式 I 化合物是其中式 I 中的  $R_3$  和  $R_7$  是氢和  $R_4$  和  $R_5$  都是  $OR_8$  的化合物。

特别的式 I 或 III 的化合物是其中  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_7$  或  $R_4'$  和  $R_6'$  是氢和  $R_5$  或  $R_5'$  是  $SR_9$  的化合物。特别优选的化合物是其中  $R_9$  是苯基的化合物, 即, 其中  $R_5$  或  $R_5'$  是



的化合物。

优选的是其中  $R_1'$  是  $C_{1-12}$  烷基的式 III 化合物, 其中  $C_{1-12}$  烷基是未被取代的或被卤素或苯基取代, 尤其是那些其中  $R_5'$  是  $SR_9$ , 尤其是



的化合物。

更有利的化合物涉及时 I, II, III 或 IV 化合物, 其中:

$R_1$  是苯基,  $C_{1-12}$  烷基;

$R_1'$  是  $C_{2-4}$  烷氧羰基, 或被  $SR_9$  取代的苯基, 其中通过基团  $R_9$  与带有基团  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  的苯环的碳原子形成键而形成 5- 或 6- 元环; 或者如果  $R_4'$ ,  $R_5'$  或  $R_6'$  中的至少一个是  $-SR_9$ ,  $R_1'$  是  $C_{1-12}$  烷基, 其是未被取代的, 或者被苯基或被一个或多个氟取代;

$R_2$  是  $C_{2-4}$  烷酰基, 或苯甲酰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-4}$  烷基或卤素取代;

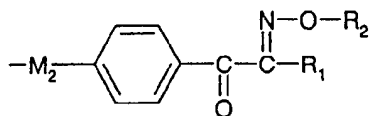
$R_3$ ,  $R_6$  和  $R_7$  是氢;

$R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢, 或基团  $OR_8$ ,  $SR_9$ , 或  $NR_{10}R_{11}$ ;

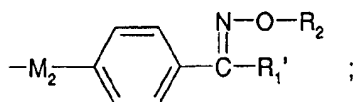
$R_4'$  和  $R_5'$  各自独立地是氢, 或基团  $OR_8$ ,  $SR_9$ , 或  $NR_{10}R_{11}$ ;

$R_6'$  是氢;

$R_8$  和  $R_9$  是  $C_{1-4}$  烷基, 苯基或者基团



或



- 5  $R_{10}$  和  $R_{11}$  是甲基或乙基，或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  一起是  $C_{2-6}$  亚烷基，其被 -O- 中  
断；  
M 是  $C_{1-12}$  亚烷基；和  
10  $M_2$  是直接键。

- 更有利的化合物是其中  $R_4'$  和  $R_6'$  是氢和  $R_5'$  是  $SR_9$  的式 III 化合物。  
10  $R_1$  优选是苯基，其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基，苯  
基，卤素， $OR_8$ ， $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代，或  $R_1$  是  $C_{1-20}$  烷基，其是未被取代  
的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基，苯基， $OR_8$ ， $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代。

- 特别优选的化合物是其中  $R_3 - R_7$  至少一个基团是  $SR_9$ ， $OR_8$  的化  
合物，或者尤其是那些其中  $R_3 - R_7$  至少一个基团是  $NR_{10}R_{11}$  或  $SR_9$ ，尤其是  
15  $SR_9$  的化合物。

- $R_5$  优选是  $SR_9$ ， $OR_8$  或  $NR_{10}R_{11}$ ，尤其是  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$ ，尤其是  $SR_9$ 。  
优选的化合物是式 I 和 III 的化合物。  
优选的化合物还有其中  $R_3$  和  $R_7$  是氢的化合物。

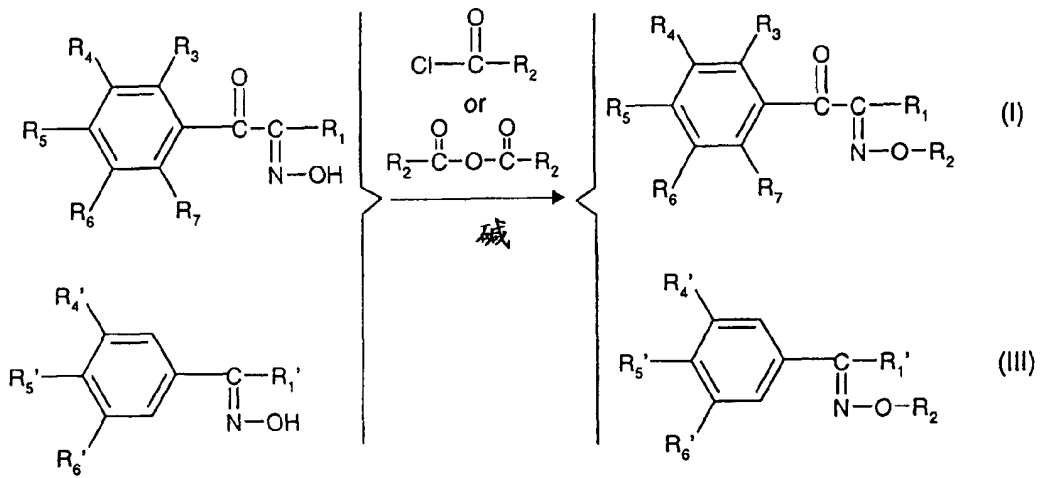
- $R_1$  优选是  $C_{1-12}$  烷基。  
20  $R_2$  优选是苯甲酰基，甲基苯甲酰基，二甲基苯甲酰基或乙酰基。  
 $R_6'$  优选是氢。

- $R_1'$  优选是  $C_{1-12}$  烷基或 4- ( $C_{1-4}$  烷基硫基) 苯基  
 $R_5'$  优选是  $C_{1-4}$  烷基硫基或苯硫基。

- 本发明优选的化合物是 1- (4- 苯基硫基 - 苯基) - 丁 - 1, 2 -  
25 二酮 2- 脞 - 0- 苯甲酸酯，1- (4- 苯基硫基 - 苯基) - 辛 - 1, 2 -

二酮 2-脞-0-苯甲酸酯, 1-(4-苯基硫基-苯基)-辛-1-酮脞-0-乙酸酯, 1-(4-苯基硫基-苯基)-丁-1-酮脞-0-乙酸酯, 尤其是 1-(4-苯基硫基-苯基)-辛-1, 2-二酮 2-脞-0-苯甲酸酯。

- 5 式 I, II, III 和 IV 的脞酯通过文献中描述的方法制备, 例如通过相应的脞 ( $R_2 = H$ ) 与酰氯或酸酐在惰性溶剂例如四氢呋喃或二甲基甲酰胺中在碱例如叔胺如三乙胺存在下, 或者在碱性溶剂如吡啶中反应制备。

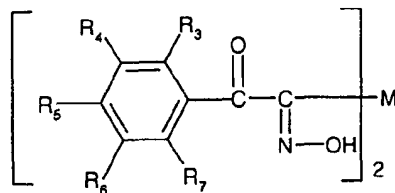


10

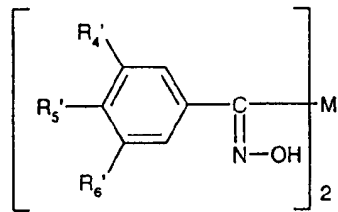
这种反应是本领域中公知的, 反应通常在 -15 至 +50℃ 温度下进行, 优选在 0 至 20℃。

式 II 和 IV 的化合物可以通过使用适当的下列脞作为起始物料类似得到:

15



或



$R_1 - R_7$  和  $R_1'$ ,  $R_4'$ ,  $R_5'$ ,  $R_6'$  和  $M$  具有上面给定的含义。

所需的作为起始物料的肟可以通过在标准化学教科书（例如在 J. March 的《高等有机化学》，第 4 版，Wiley Interscience, 1992）中描述的各种方法得到，或者在专著中，例如，S. R. Sandler & W. Karo 的《有机官能团的制备》，第 3 卷，Academic Press。

例如，一种最常见的方法是将酮与羟胺或其盐在极性溶剂如乙醇或含水乙醇中反应。在那种情况下，加入碱如乙酸钠以控制反应混合物的 pH。反应速率取决于 pH 是公知的，在反应开始时或连续地在反应过程中可以加入碱。也可以使用碱性溶剂如吡啶作为碱和/或溶剂或助溶剂。反应温度通常是混合物的回流温度，通常是 60-120°C。肟的另一种方便的合成方法是“活性”亚甲基与亚硝酸或亚硝酸烷基酯的亚硝化作用。在碱性条件下，例如在《有机合成集》，第 VI 卷（J. Wiley & Sons, New York, 1988），第 199 页和第 840 页所述的，和在酸性条件下，例如在《有机合成集》，第 V 卷，第 32 页和第 373 页，第 III 卷，第 191 页和第 513 页，第 II 卷，第 202, 204 和 363 页所述的，都适合于用作本发明起始物料的肟的制备。亚硝酸通常由亚硝酸钠产生。亚硝酸烷基酯可以是例如亚硝酸甲酯，亚硝酸乙酯，亚硝酸异丙基酯，亚硝酸丁基酯，亚硝酸异戊基酯。

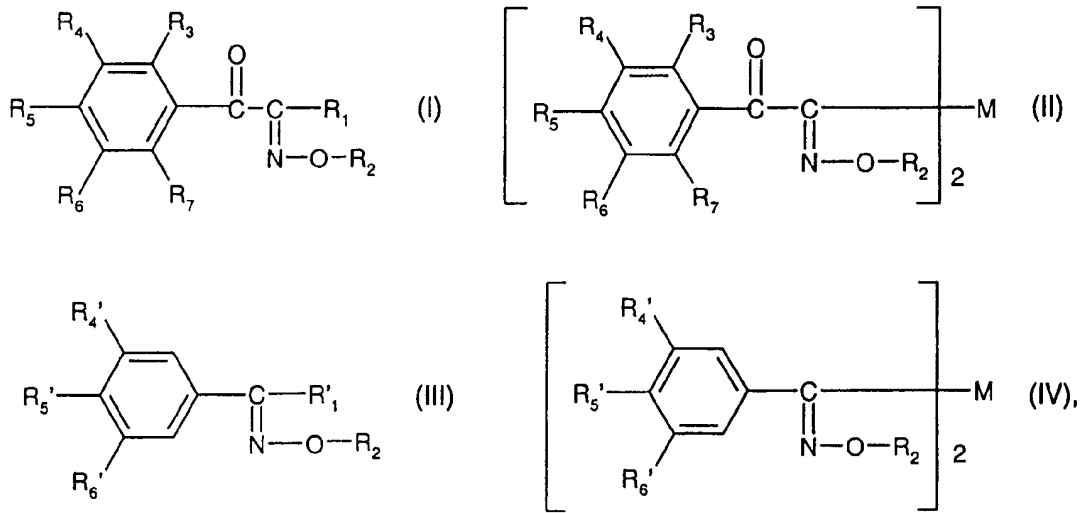
每个肟酯基可以以两种构型（Z）或（E）存在。可以通过常规的方法分离异构体，也可以使用异构体混合物作为光引发剂。因此本发明还涉及式 I, II, III 和 IV 化合物的构型异构体混合物。

根据本发明，式 I, II, III 和 IV 化合物可以用作烯不饱和化合物或者含有这种化合物的混合物的光聚合作用的光引发剂。

因此本发明还涉及含有下列的可光聚合的组合物：

(a) 至少一种烯不饱和可光聚合的化合物和

(b) 作为光引发剂的式 I, II, III 和/或 IV 的至少一种化合物:



其中:

- 5  $\text{R}_1$  是苯基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 苯基, 卤素,  $\text{OR}_8$ ,  $\text{SR}_9$  或  $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$  取代; 或  $\text{R}_1$  是  $\text{C}_{5-8}$  环烷基,  $\text{C}_{1-20}$  烷基; 或  $\text{C}_{2-20}$  烷基, 其选择性地被一个或多个  $-\text{O}-$  中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代; 或  $\text{R}_1$  是  $\text{C}_{2-20}$  烷酰基; 或是苯甲酰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 苯基,  $\text{OR}_8$ ,  $\text{SR}_9$  或  $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$  取代; 或者  $\text{R}_1$  是选择性地被一个或多个  $-\text{O}-$  中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的  $\text{C}_{2-12}$  烷氧羰基; 或者  $\text{R}_1$  是苯氧羰基, 其是未被取代的或者被  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 卤素, 苯基,  $\text{OR}_8$  或  $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$  取代; 或者  $\text{R}_1$  是  $-\text{CONR}_{10}\text{R}_{11}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_{1-4}$  卤代烷基,  $\text{S}(\text{O})_m\text{C}_{1-6}$  烷基; 未取代的或者被  $\text{C}_{1-12}$  烷基取代的  $\text{S}(\text{O})_m\text{C}_{6-12}$  芳基;  $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_{1-6}$  烷基,  $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_{6-10}$  芳基, 或二苯基-膦酰基;
- 10
- 15

$m$  是 1 或 2;

- $\text{R}'_1$  是选择性地被一个或多个  $-\text{O}-$  中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的  $\text{C}_{2-12}$  烷氧羰基; 或者  $\text{R}'_1$  是苯氧羰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 卤素, 苯基,  $\text{OR}_8$  或  $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$  取代; 或者  $\text{R}'_1$  是  $\text{C}_{5-8}$  环烷基,  $-\text{CONR}_{10}\text{R}_{11}$ ,  $\text{CN}$ ; 或者被  $\text{SR}_9$  取代的苯基, 其中选择性地通过基团  $\text{R}_9$  与带有基团  $\text{R}'_4$ ,  $\text{R}'_5$  和  $\text{R}'_6$  的苯环的碳原子形成键而形成 5-或 6-元环; 或者如果  $\text{R}'_4$ ,  $\text{R}'_5$  或  $\text{R}'_6$  中的至少一个是  $-\text{SR}_9$ ,  $\text{R}'_1$
- 20

另外还是  $C_{1-12}$  烷基, 其是未被取代的, 或者被一个或多个卤素, OH,  $OR_2$ , 苯基, 卤代苯基或被  $SR_9$  取代的苯基取代, 和该  $C_{1-12}$  烷基选择性地被  $-O-$  或  $-NH-(CO)-$  中断;

5  $R_2$  是  $C_{2-12}$  烷酰基, 其是未被取代的, 或者被一个或多个卤素或 CN 取代; 或  $R_2$  是  $C_{4-6}$  链烯酰基, 其前提条件是双键不与羰基共轭; 或  $R_2$  是苯甲酰基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基, 卤素, CN,  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或  $R_2$  是  $C_{2-6}$  烷氧羰基; 或苯氧羰基, 其是未被取代的或者被  $C_{1-6}$  烷基或卤素取代;

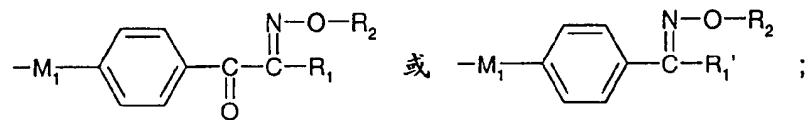
10  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  和  $R_7$  各自独立地是氢, 卤素,  $C_{1-12}$  烷基, 环戊基, 环己基; 或苯基, 其是未被取代的或者被一个或多个  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或者  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  和  $R_7$  是苄基, 苯甲酰基,  $C_{2-12}$  烷酰基; 选择性地被一个或多个  $-O-$  中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的  $C_{2-12}$  烷氧羰基; 或  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  和  $R_7$  是苯氧羰基;  $OR_8$ ,  $SR_9$ ,  $SOR_9$ ,  $SO_2R_9$  或  $NR_{10}R_{11}$ , 其中取代基  $OR_8$ ,  $SR_9$  和  $NR_{10}R_{11}$  选择性地通过基团  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和/或  $R_{11}$  与在苯环上的其他取代基或者与苯环的一个碳原子形成 5- 或 6- 元环;

其前提条件是  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  或  $R_7$  中的至少一个是  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$ ;  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  各自独立地是氢, 卤素,  $C_{1-12}$  烷基, 环戊基, 环己基; 苯基, 其是未被取代的或者被  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$  取代; 或者  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  是苄基, 苯甲酰基,  $C_{2-12}$  烷酰基; 选择性地被一个或多个  $-O-$  中断和/或选择性地被一个或多个羟基取代的  $C_{2-12}$  烷氧羰基; 或  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  是苯氧羰基;  $OR_8$ ,  $SR_9$ ,  $SOR_9$ ,  $SO_2R_9$  或  $NR_{10}R_{11}$ , 其中取代基  $OR_8$ ,  $SR_9$  和  $NR_{10}R_{11}$  选择性地通过基团  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和/或  $R_{11}$  与在苯环上的其他取代基或者与苯环的一个碳原子形成 5- 或 6- 元环;

25 其前提条件是  $R_4'$ ,  $R_5'$  和  $R_6'$  中的至少一个是  $OR_8$ ,  $SR_9$  或  $NR_{10}R_{11}$ ; 和其前提条件是如果  $R_5'$  是甲氧基和  $R_4'$  和  $R_6'$  同时都是氢和  $R_1'$  是 CN,  $R_2'$  不是苯甲酰基或 4- ( $C_{1-10}$  烷基) 苯甲酰基;

30  $R_8$  是氢,  $C_{1-12}$  烷基; 或  $C_{2-6}$  烷基, 其被  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-CN$ ,  $C_{1-4}$  烷氧基,  $C_{3-6}$  链烯氧基,  $-OCH_2CH_2CN$ ,  $-OCH_2CH_2(CO)O(C_{1-4} \text{ 烷基})$ ,  $-O(CO)-C_{1-4}$  烷基,  $-O(CO)-$  苯基,  $-(CO)OH$  或  $-(CO)O(C_{1-4} \text{ 烷基})$  取代; 或  $R_8$  是  $C_{2-6}$  烷基, 其被一个或多个  $-O-$  中断; 或  $R_8$  是  $-(CH_2CH_2O)_nH$ ,  $C_{2-8}$  烷酰基,  $C_{3-12}$  链烯基,  $C_{3-6}$  链烯酰基, 环己

基；或是苯基，其是未被取代的或者被卤素， $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基取代；或者 $R_8$ 是苯基- $C_{1-3}$ 烷基， $Si(C_{1-8}烷基)_r(苯基)_{3-r}$ ，或者下式基团：

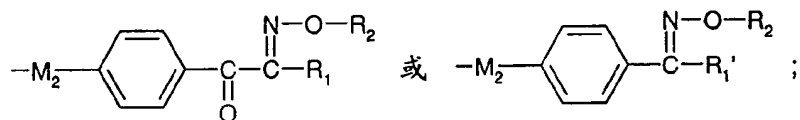


5

$n$  是 1-20;

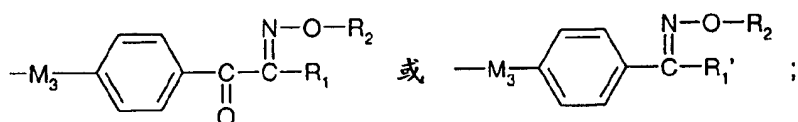
$r$  是 1, 2 或 3;

$R_9$  是氢， $C_{1-12}$ 烷基； $C_{3-12}$ 链烯基，环己基； $C_{2-6}$ 烷基，其被-OH，-SH，-CN， $C_{1-4}$ 烷氧基， $C_{3-6}$ 链烯氧基，-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN，-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CO)O( $C_{1-4}$ 烷基)，-O(CO)- $C_{1-4}$ 烷基，-O(CO)-苯基，-(CO)OH或-(CO)O( $C_{1-4}$ 烷基)取代；或 $R_9$ 是 $C_{2-12}$ 烷基，其被一个或多个-O-或-S-中断；或 $R_9$ 是苯基，其是未被取代的或者被卤素， $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基取代；或者 $R_9$ 是苯基- $C_{1-3}$ 烷基或者下式基团：



15

$R_{10}$ 和 $R_{11}$ 各自独立地是氢， $C_{1-12}$ 烷基， $C_{2-4}$ 羟烷基， $C_{2-10}$ 烷氧基烷基， $C_{3-5}$ 链烯基， $C_{5-12}$ 环烷基，苯基- $C_{1-3}$ 烷基；苯基，其是未被取代的或者被 $C_{1-12}$ 烷基或 $C_{1-4}$ 烷氧基取代；或 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 是 $C_{2-3}$ 烷酰基， $C_{3-6}$ 链烯酰基或苯甲酰基；或者 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 一起是选择性地被-O-或-NR<sub>9</sub>-中断和/或选择性地被羟基， $C_{1-4}$ 烷氧基， $C_{2-4}$ 烷酰氧基或苯甲酰氧基取代的 $C_{2-6}$ 亚烷基；或者，当 $R_{10}$ 是氢时， $R_{11}$ 可以是下式基团：



$M$  是 $C_{1-12}$ 亚烷基，亚环己基，亚苯基，-(CO)O-( $C_{2-12}$ 亚烷基)

- O (CO) -, - (CO) O- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>- (CO) - 或 - (CO) - (C<sub>2-12</sub>亚烷基) - (CO) -;

M<sub>1</sub> 是直接键; 或 C<sub>1-12</sub>亚烷基 - O-, 其选择性地被 1 至 5 个 - O-, - S- 和/或 - NR<sub>10</sub>- 中断;

5 M<sub>2</sub> 是直接键; 或 C<sub>1-12</sub>亚烷基 - S-, 其选择性地被 1 至 5 个 - O-, - S- 和/或 - NR<sub>10</sub>- 中断;

M<sub>3</sub> 是直接键; 哌嗪子基; 或 C<sub>1-12</sub>亚烷基 - NH-, 其选择性地被 1 至 5 个 - O-, - S- 和/或 - NR<sub>10</sub>- 中断;

其前提条件是:

10 (i) 如果 R<sub>5</sub> 是甲氧基和 R<sub>2</sub> 是苯甲酰基或乙酰基, 则 R<sub>1</sub> 不是苯基;

(ii) 如果 R<sub>5</sub> 是甲氧基和 R<sub>1</sub> 是乙氧羰基, 则 R<sub>2</sub> 不是苯甲酰基或乙氧羰基;

(iii) 如果 R<sub>5</sub> 是甲氧基和 R<sub>1</sub> 是 4-甲氧基苯甲酰基, 则 R<sub>2</sub> 不是乙氧羰基;

15 (iv) 如果 R<sub>5</sub> 是甲基丙烯酰基氨基和 R<sub>1</sub> 是甲基, 则 R<sub>2</sub> 不是苯甲酰基;

(v) 如果 R<sub>5</sub> 和 R<sub>4</sub> 两者或者 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 两者都是 OR<sub>8</sub> 和这些 OR<sub>8</sub> 基团一起通过 R<sub>8</sub> 形成环和因此给出 - O-CH<sub>2</sub>-O-, 和 R<sub>1</sub> 是甲基, 则 R<sub>2</sub> 不是乙酰基;

20 (vi) 如果 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 同时是甲氧基和 R<sub>1</sub> 是乙氧羰基, 则 R<sub>2</sub> 不是乙酰基。

除了组分 (b) 之外, 组合物还可以含有至少一种其它光引发剂 (c), 和/或其它共引发剂 (d) 和/或其它添加剂。

25 不饱和化合物 (a) 可以包括一个或多个烯烃双键。它们可以是低 (单体) 或高 (低聚) 分子物质。含有一个双键的单体实例是丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯或羟烷基酯, 例如丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己基酯或 2-羟基乙酯, 丙烯酸异冰片基酯, 甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。硅氧烷丙烯酸酯也是有利的。其它实例是丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-取代的 (甲基) 丙烯酰胺, 乙烯基酯如  
30 乙酸乙烯基酯, 乙烯基醚如异丁基乙烯基醚, 苯乙烯, 烷基-和卤代苯乙烯, N-乙烯基吡咯烷酮, 氯乙烯或 1, 1-二氯乙烯。

含有两个或多个双键的单体实例是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、

己二醇或双酚 A 的二丙烯酸酯, 和 4, 4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯, 丙烯酸乙烯基酯, 二乙烯基苯, 琥珀酸二乙烯基酯, 苯二甲酸二烯丙基酯, 磷酸三烯丙基酯, 三聚异氰酸三烯丙基酯或三聚异氰酸三(2-丙烯酰基乙基)酯。

较高分子量的多不饱和化合物(低聚物)的实例是丙烯酸酯化的环氧树脂, 丙烯酸化(acrylisized)的聚酯, 含有乙烯基醚或环氧基的聚酯, 以及聚氨酯和聚醚。不饱和低聚物的其它实例是不饱和聚酯树脂, 它们通常由马来酸, 邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备并且具有约 500 至 3000 的分子量。此外, 也可以使用乙烯基醚单体和低聚物, 以及带有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧主链的马来酸酯封端的低聚物。特别适合的是带有乙烯基醚基团的低聚物和如 WO 90/01512 中描述的聚合物的结合。但是乙烯基醚和马来酸官能团化单体的共聚物也是适合的。这种不饱和低聚物也可以被称为预聚物。

特别适合的实例是烯键不饱和羧酸和多元醇或聚环氧化物的酯, 和在主链或侧链上具有烯键不饱和基的聚合物, 例如不饱和聚酯, 聚酰胺和聚氨酯和它们的共聚物, 在侧链上含有(甲基)丙烯酸基的聚合物和共聚物, 以及一种或多种该聚合物的混合物。

不饱和羧酸的实例是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 巴豆酸, 衣康酸, 肉桂酸, 和不饱和脂肪酸如亚麻酸或油酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

适当的多元醇是芳族的, 尤其是脂肪族和环脂族多元醇。芳族多元醇的实例是对苯二酚, 4, 4'-二羟基联苯, 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷, 以及酚醛清漆和酚醛树脂 A。聚环氧化物的实例基于上面描述的多元醇, 尤其是芳族多元醇, 和表氯醇的那些聚环氧化合物。其它适当的多元醇是在聚合物主链或侧链基团中含有羟基的聚合物和共聚物, 其实例是聚乙烯基醇及其共聚物或甲基丙烯酸多羟烷基酯或其共聚物。其它适当的多元醇是具有末端羟基的低聚酯。

脂族和环酯族多元醇的实例是优选具有 2-12 个碳原子的亚烷基二醇, 如乙二醇, 1, 2-或 1, 3-丙二醇, 1, 2-, 1, 3-或 1, 4-丁二醇, 戊二醇, 己二醇, 辛二醇, 十二烷二醇, 二甘醇, 三甘醇, 分子量优选为 200-1500 的聚乙二醇, 1, 3-环戊二醇, 1, 2-, 1, 3-或 1, 4-环己二醇, 1, 4-二羟甲基环己烷, 甘油, 三( $\beta$ -羟乙

基)胺, 三羟甲基乙烷, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 二季戊四醇 (dipentaerythritol) 和山梨醇。

多元醇可以用一种羧酸或不同的不饱和羧酸部分或完全酯化, 在部分酯中游离羟基可以被改性, 例如用其它羧酸醚化或酯化。

5 酯的实例是:

三丙烯酸三羟甲基丙烷酯, 三丙烯酸三羟甲基乙烷酯, 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯, 三甲基丙烯酸三羟甲基乙烷酯, 二甲基丙烯酸 1, 4-丁二醇酯, 二甲基丙烯酸三甘醇酯, 二丙烯酸四甘醇酯, 二丙烯酸季戊四醇酯, 三丙烯酸季戊四醇酯, 四丙烯酸季戊四醇酯, 二丙烯酸二季戊四醇酯, 三丙烯酸二季戊四醇酯, 四丙烯酸二季戊四醇酯, 五丙烯酸二季戊四醇酯, 六丙烯酸二季戊四醇酯, 八丙烯酸三季戊四醇酯, 二甲基丙烯酸季戊四醇酯, 三甲基丙烯酸季戊四醇酯, 二甲基丙烯酸二季戊四醇酯, 四甲基丙烯酸二季戊四醇酯, 八甲基丙烯酸三季戊四醇酯, 二衣康酸季戊四醇酯, 三衣康酸二季戊四醇酯, 五衣康酸二季戊四醇酯, 六衣康酸二季戊四醇酯, 二丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸 1, 3-丁二醇酯, 二甲基丙烯酸 1, 3-丁二醇酯, 二衣康酸 1, 4-丁二醇酯, 三丙烯酸山梨醇酯, 四丙烯酸山梨醇酯, 季戊四醇改性的三丙烯酸酯, 四甲基丙烯酸山梨醇酯, 五丙烯酸山梨醇酯, 六丙烯酸山梨醇酯, 丙烯酸低聚酯和甲基丙烯酸低聚酯, 二丙烯酸乙二醇酯和三丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸 1, 4-环己烷酯, 分子量为 200-1500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 或其混合物。

10  
15  
20

适合作为组分 (a) 的还有相同或不同的不饱和羧酸与芳族、环脂族和脂族的优选具有 2-6, 尤其是 2-4 个氨基的聚胺的酰胺。这些聚胺的实例是乙二胺, 1, 2-或 1, 3-丙二胺, 1, 2-, 1, 3-或 1, 4-丁二胺, 1, 5-戊二胺, 1, 6-己二胺, 辛二胺, 十二碳二胺, 1, 4-二氨基环己烷, 异佛尔酮二胺, 苯二胺, 联苯二胺, 二-β-氨基乙基醚, 二亚乙基三胺, 三亚烷基四胺, 二(β-氨基乙氧基)-或二(β-氨基丙氧基)乙烷。其它适当的聚胺是聚合物和共聚物, 优选在侧链上带有其它氨基, 和具有氨基末端基团的低聚酰胺。这种不饱和酰胺的实例是亚甲基二丙烯酰胺, 1, 6-亚己基二丙烯酰胺, 二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺, 二(甲基丙烯酰氧丙氧基)乙烷, 甲基丙烯酸β-甲基丙烯酰氧乙基酯和 N[(β-羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

25  
30

适当的不饱和聚酯和聚酰胺由例如马来酸和二醇或二胺衍生得到。部分马来酸可以用其它二羧酸替代。它们可以与烯键不饱和单体，例如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺也可以由二羧酸和烯键不饱和二醇或二胺，尤其是那些具有较长链，例如 6-20 个碳原子的烯键不饱和二醇或二胺衍生得到。聚氨酯的实例是由饱和或不饱和二异氰酸酯和由不饱和或，相应地，饱和二醇组成的那些聚氨酯。

侧链中带有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物同样是已知的。它们可以是例如基于酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物，或可以用(甲基)丙烯酸酯化的乙烯基醇或其羟烷基衍生物的均聚物或共聚物，或可以用羟烷基(甲基)丙烯酸酯酯化(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

可光聚合的化合物可以单独使用或者以任何所需的混合物使用。优选使用(甲基)丙烯酸多元醇酯的混合物。

组分(a)的实例也是在分子结构中具有至少两个烯键不饱和基团和至少一个羧基官能团的聚合物或低聚物，如酸改性的环氧丙烯酸酯(例如，EB9696, UCB Chemicals; KAYARAD TCR1025, Nippon Kayaku Co. LTD.)，或丙烯酸化丙烯醛基共聚物(例如，ACA200M, Daicel Industries, Ltd.)。

单-或多-官能团烯键不饱和化合物，或数个所述化合物的混合物作为稀释剂，可以以基于组合物的固体部分重量的高达 70% 被包括在所述组合物中。

粘合剂(e)也可以被加入到新的组合物中。当可光聚合化合物是液体或粘性物质时这是特别有利的。粘合剂的数量可以是例如所有固体物质重量的 2-98%，优选 5-95%，特别是 20-90%。粘合剂的选择取决于应用领域和该领域所需的性质，如在水和有机溶剂系统中的展开能力，对物质的粘性和对氧的敏感性。

适当的粘合剂实例是分子量为约 2000-2000000，优选 5000-1000000 的聚合物。碱可展开粘合剂实例是具有羧酸官能团作为侧基的丙烯酸聚合物，如常见已知的共聚物，它们通过将烯不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸，2-羧乙基(甲基)丙烯酸，2-羧丙基(甲基)丙烯酸，itaconic acid，巴豆酸，马来酸和富马酸，与一种或多种选自下列的单体共聚得到，这些单体是(甲基)丙烯酸酯，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)丙烯酸苄基酯, (甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯, (甲基)丙烯酸羟乙基酯, (甲基)丙烯酸羟丙基酯, (甲基)丙烯酸苄基酯; 乙烯基芳族化合物, 如苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 对-氯苯乙烯; 酰胺类的不饱和化合物, (甲基)丙烯酰胺二乙酰基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺, N-丁氧基甲基丙烯酰胺; 和聚烯烃类化合物, 如丁二烯, 异戊二烯, 氯丁二烯等; 甲基丙烯腈, 甲基异丙烯基酮, 乙酸乙烯基酯, 丙酸乙烯基酯, 或新戊酸乙烯基酯。共聚物的实例是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与丙烯酸或甲基丙烯酸和与苯乙烯或取代的苯乙烯, 酚醛树脂, 例如酚醛清漆, (聚)羟基苯乙烯的共聚物, 和羟基苯乙烯与丙烯酸烷基酯, 丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物。优选的共聚物实例是甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸的共聚物, 甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸的共聚物, 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物, 甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/苯乙烯的共聚物, 甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟乙基酯的共聚物, 甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸/苯乙烯的共聚物, 甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟基苄基酯的共聚物。溶剂可展开粘合剂聚合物的实例是聚(甲基丙烯酸烷基酯), 聚(丙烯酸烷基酯), 聚(甲基丙烯酸苄基酯-共-甲基丙烯酸羟乙基酯-共-甲基丙烯酸), 聚(甲基丙烯酸苄基酯-共-甲基丙烯酸); 纤维素酯和纤维素醚, 如醋酸纤维素, 乙酰基丁酸纤维素, 甲基纤维素, 乙基纤维素; 聚乙烯基缩丁醛, 聚乙烯基缩甲醛, 环化橡胶, 聚醚如聚环氧乙烷, 聚环氧丙烷和聚四氢呋喃; 聚苯乙烯, 聚碳酸酯, 聚氨酯, 氯化聚烯烃, 聚氯乙烯, 氯乙烯/亚乙烯基共聚物, 1, 1-二氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯基酯的共聚物, 聚醋酸乙烯酯, 共聚(乙烯/乙酸乙烯基酯), 聚合物如聚己内酰胺和聚(己二酰己二胺), 和聚酯如聚(对苯二酸乙二醇酯)和聚(琥珀酸己二醇酯)和聚酰亚胺粘合剂树脂。

本发明中的聚酰亚胺粘合剂树脂可以是溶剂可溶解的聚酰亚胺或聚酰亚胺前体, 例如聚(酰胺酸酯)化合物, 其选择性地具有连接于骨架或分子中的酯基团的可光聚合侧链基, 或其可以是例如聚(酰胺酸), 其中以溶液形式加入优选分子中具有至少一个碱性基团的丙烯

酸酯或甲基丙烯酸酯，例如氨基丙烯酸酯或氨基甲基丙烯酸酯。

优选的可光聚合组合物含有作为粘合剂聚合物(e)的甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物。

令人感兴趣的还有例如在 JP 10-171119-A 中描述的聚合粘合剂  
5 组分，尤其是用于滤色器中的更是那样。

不饱和化合物(a)也可以作为与非-可光聚合的成膜组分的混合物被使用。这些可以是例如物理干燥的聚合物或它们在有机溶剂中的溶液，例如硝基纤维素或乙酰基丁酸纤维素酯。但是，它们也可以是化学和/或可热固化处理的可热固化树脂，例如是聚异氰酸酯，聚环氧  
10 树脂和三聚氰胺树脂，以及聚酰亚胺前体。当用于已知系统如杂化系统中时，同时使用可热固化树脂是重要的，它在第一阶段被光聚合，在第二阶段中利用热后处理被交联。

除了光引发剂之外，可光聚合混合物还可以包括各种添加剂(d)。它们的实例是热抑制剂，它们被打算用于避免过早聚合，其实例是对  
15 苯二酚，对苯二酚衍生物，对-甲氧基苯酚，β-萘酚或位阻酚，如 2,6-二叔丁基-对甲酚。为了加强在黑暗中的储藏稳定性，可以使用例如铜化合物，如环烷酸铜，硬脂酸铜或辛酸铜，磷化合物，例如三苯基磷，三丁基磷，亚磷酸三乙基酯，亚磷酸三苯基酯或亚磷酸三苄基酯，季铵化合物，例如氯化四甲基铵或氯化三甲基苄基铵，或羟基胺  
20 衍生物，例如 N-二乙基羟基胺。在聚合过程中为了排除空气氧，可以加入石蜡或类似的蜡状物质，它们在聚合物中具有不充分溶解性，在聚合作用开始时移动至表面形成透明表面层避免空气进入。也可以在涂覆层上面使用氧不能渗透层，例如聚(乙烯基醇-共乙酸乙烯酯)。可以少量加入的光稳定剂是 UV 吸收剂，例如羟苯基苯并三唑，羟苯基二苯甲酮，草酰胺或羟苯基-s-三嗪类型的光稳定剂。这些化  
25 合物可以单独使用或以混合物使用，可以带有或没有位阻胺(HALS)。

这种 UV 吸收剂和光稳定剂的实例是：

1. 2-(2'-羟苯基)苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-  
-甲苯基)苯并三唑，2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)苯  
30 并三唑，2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑，2-(2'-羟基-5'-  
基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑，2-(3',5'-  
-二叔丁基-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑，2-(3'-叔丁基-2'

- 羟基 - 5'- 甲苯基) - 5- 氯苯并三唑, 2- (3'- 仲丁基 - 5'- 叔丁基 - 2'- 羟苯基) 苯并三唑, 2- (2'- 羟基 - 4'- 辛氧基苯基) 苯并三唑, 2- (3', 5'- 二叔戊基 - 2'- 羟苯基) 苯并三唑, 2- (3', 5'- 二 - ( $\alpha, \alpha$ - 二甲基苄基) - 2'- 羟苯基) 苯并三唑, 2- (3'- 叔丁基 - 2'- 羟基 - 5'- (2- 辛氧羰基乙基) 苯基) - 5- 氯苯并三唑, 2- (3'- 叔丁基 - 5'- [2- (2- 乙基 - 己氧基) 羰基乙基] - 2'- 羟苯基 - 5- 氯苯并三唑, 2- (3'- 叔丁基 - 2'- 羟基 - 5'- (2- 甲氧羰基乙基) 苯基) - 5- 氯苯并三唑, 2- (3'- 叔丁基 - 2'- 羟基 - 5'- (2- 甲氧羰基乙基) 苯基) - 苯并三唑, 2- (3'- 叔丁基 - 2'- 羟基 - 5'- (2- 辛氧羰基乙基) 苯基) - 苯并三唑, 2- (3'- 叔丁基 - 5'- [2- (2- 乙基 - 己氧基) 羰基乙基] - 2'- 羟苯基 - 苯并三唑, 2- (3'- 十二烷基 - 2'- 羟基 - 5'- 甲苯基) 苯并三唑, 和 2- (3'- 叔丁基 - 2'- 羟基 - 5'- (2- 异辛氧基羰基乙基) 苯基) 苯并三唑的混合物, 2, 2'- 亚甲基 - 二 - [4- (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) - 6- 苯并三唑 - 2- 基 - 苯酚]; 2- [3'- 叔丁基 - 5'- (2- 甲氧羰基乙基) - 2'- 羟基苯基] - 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物;  $[R - CH_2CH_2 - COO (CH_2)_3]_2 -$ , 其中  $R = 3'- 叔丁基 - 4'- 羟基 - 5'- 2H - 苯并三唑 - 2- 基 - 苯基$ .

2. 2- 羟基二苯甲酮, 例如 4- 羟基 -, 4- 甲氧基 -, 4- 辛氧基 -, - 4- 癸氧基 -, 4- 十二烷基氧基 -, 4- 苄氧基 -, 4, 2', 4'- 三羟基 - 和 2'- 羟基 - 4, 4'- 二甲氧基衍生物。

3. 取代的或非取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸 4- 叔丁基苯基酯, 水杨酸苯基酯, 水杨酸辛基苯基酯, 二苯甲酰基间苯二酚, 二(4- 叔丁基苯甲酰基) 间苯二酚, 苯甲酰基间苯二酚, 3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基苯甲酸 2, 4- 二叔丁基苯基酯, 3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基苯甲酸十六烷基酯, 3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基苯甲酸十八烷基酯, 和, 3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基苯甲酸 2- 甲基 - 4, 6- 二叔丁基苯基酯。

4. 丙烯酸酯, 例如  $\alpha$ - 氰基 -  $\beta$ ,  $\beta$ - 二苯基丙烯酸的异辛基酯或乙酯,  $\alpha$ - 甲酯基肉桂酸甲酯,  $\alpha$ - 氰基 -  $\beta$ - 甲基 - 对 - 甲氧基肉桂酸丁酯或甲酯,  $\alpha$ - 羧基甲氧基 - 对 - 甲氧基肉桂酸甲酯和 N- ( $\beta$ - 甲酯基 -  $\beta$ - 氰基乙烯基) - 2- 甲基二氢吡啶。

5. 位阻胺, 例如癸二酸二 - (2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶基) 酯,

- 琥珀酸二-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)酯, 癸二酸二-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)酯, 正丁基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)酯, 1-羟乙基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物, N, N'-二-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-s-三嗪的缩合产物, 次氨基三乙酸三-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)酯, 四-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷 tetraoate, 1, 1'-(1, 2-亚乙基)二(3, 3, 5, 5-四甲基-哌嗪酮), 4-苯甲酰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 丙二酸二-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)酯, 3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 癸二酸二-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)酯, 琥珀酸二-(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)酯, N, N'-二-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物, 2-氯-4, 6-二-(4-正丁基氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物, 2-氯-4, 6-二-(4-正丁基氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二-(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物, 8-乙酰基-3-十二烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮和3-十二烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮。
- 25 6. 草酰胺, 例如 4, 4'-二辛氧基 N, N'-草酰二苯胺, 2, 2'-二乙氧基 N, N'-草酰二苯胺, 2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺, 2, 2'-二-十二烷氧基-5, 5'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺, 2-乙氧基-2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺, N, N'-二-(3-二甲基氨基丙基)N, N'-草酰二苯胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺和其与 2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁基-N, N'-草酰二苯胺的混合物, 邻-和对-甲氧基-二取代-N, N'-草酰二苯胺的混合物和邻-和对-乙氧基-二取
- 30

代-N, N'-草酰二苯胺的混合物。

7. 2-(2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 例如 2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2, 4-二羟基苯基)-4, 6-二-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二-(4-甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4, 6-二-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-[4-十二烷基/十三烷基-氧基-(2-羟基丙基)氧基-2-羟基苯基]-4, 6-二-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪。

8. 亚磷酸酯和膦酸酯, 例如亚磷酸三苯基酯, 亚磷酸二苯基烷基酯, 亚磷酸苯基二烷基酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 亚磷酸三月桂基酯, 亚磷酸三十八烷基酯, 二硬脂基季戊四醇基二亚磷酸酯, 亚磷酸三-(2, 4-二叔丁基苯基)酯, 二异癸基季戊四醇基二亚磷酸酯, 二(2, 4-二叔丁基苯基)季戊四醇基二亚磷酸酯, 二(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇基二亚磷酸酯, 二异癸氧基季戊四醇基二亚磷酸酯, 二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇基二亚磷酸酯, 二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)季戊四醇基二亚磷酸酯, 三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇基酯, 二亚磷酸四-(2, 4-二叔丁基苯基)-4, 4'-亚联苯基酯, 6-异辛氧基-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12H-二苯并[d, g]-1, 3, 2-二氧杂 phosphocine, 6-氟-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d, g]-1, 3, 2-二氧杂 phosphocine, 亚磷酸二-(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯和亚磷酸二-(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯。

本领域中已知的其它添加剂可以作为组分(d)被加入, 其实例是流动改善剂, 粘合促进剂, 如乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷, N-(2-氨基乙基)-3

- 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷, N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷, 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷, 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-氯丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷。表面活性剂, 防聚集剂, 抗氧化剂, 光敏剂, 或填料是添加剂的其它实例。

为了加速光聚合作用, 可以加入胺, 例如三乙醇胺, N-甲基二乙醇胺, 对-二甲氨基苯甲酸盐或米蚩酮。通过加入二苯甲酮类型的芳族酮可以强化胺。可以被用作氧清除剂的胺的实例是如 EP-339841 中描述的取代的 N,N-二烷基苯胺。其它加速剂, 共引发剂和自动氧化剂是硫醇, 硫醚, 二硫化物, 磷鎓盐, 氧化膦或膦类, 如在例如 EP438123, GB2180358 和 JP-平-6-68309 中描述的那些。

还可以向本发明组合物中加入本领域中常见的链转移剂。其实例是硫醇, 胺和苯并噻唑。

光聚合作用也可以通过加入改变或扩大光谱灵敏度的其它光敏剂或共引发剂(作为组分(d))被加速。这些试剂尤其是芳族化合物, 例如二苯甲酮及其衍生物, 噻吨酮及其衍生物, 蒽醌及其衍生物, 香豆素和吩噻嗪及其衍生物, 以及 3-(芳香烃酰基亚甲基)噻唑啉, 绕丹宁, 樟脑醌, 还有曙红, 若丹明, 赤藓红, 咕吨, 噻吨, 吡啶, 例如 9-苯基吡啶, 1,7-二(9-吡啶基)庚烷, 1,5-二(9-吡啶基)戊烷, 花青和部花青染料。

这种化合物的具体实例是:

### 1. 噻吨酮

噻吨酮, 2-异丙基噻吨酮, 2-氯噻吨酮, 2-十二烷基噻吨酮, 2,4-二乙基噻吨酮, 2,4-二甲基噻吨酮, 1-甲氧羰基噻吨酮, 2-乙氧羰基噻吨酮, 3-(2-甲氧基乙氧基羰基)-噻吨酮, 4-丁氧羰基噻吨酮, 3-丁氧羰基-7-甲基噻吨酮, 1-氟基-3-氯噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-氯噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-乙氧基噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-氨基噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮, 3,4-二-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧羰基]-噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-(1-甲基-1-吗啉代乙基)-噻吨酮, 2-甲基-6-二甲氧基甲

基-噻吨酮, 2-甲基-6-(1, 1-二甲氧基苄基)-噻吨酮, 2-吗啉代甲基噻吨酮, 2-甲基-6-吗啉代甲基噻吨酮, N-烯丙基噻吨酮-3, 4-二羧酰亚胺, N-辛基噻吨酮-3, 4-二羧酰亚胺, N-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-噻吨酮-3, 4-二羧酰亚胺, 1-苯氧基噻吨酮, 6-乙氧羰基-2-甲氧基噻吨酮, 6-乙氧羰基-2-甲基噻吨酮, 噻吨酮-2-甲酸聚乙二醇酯, 氯化 2-羟基-3-(3, 4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N, N, N-三甲基-1-丙铵;

## 2. 二苯甲酮

10 二苯甲酮, 4-苯基二苯甲酮, 4-甲氧基二苯甲酮, 4, 4'-二甲氧基二苯甲酮, 4, 4'-二甲基二苯甲酮, 4, 4'-二氯二苯甲酮, 4, 4'-二(二甲氨基)-二苯甲酮, 4, 4'-二(二乙氨基)二苯甲酮, 4-甲基二苯甲酮, 2, 4, 6-三甲基二苯甲酮, 4-(4-甲硫基苯基)-二苯甲酮, 3, 3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮, 2-苯甲酰基苯甲酸甲酯, 4-(2-羟乙基硫基)-二苯甲酮, 4-(4-甲苯基硫基)-二苯甲酮, 氯化 4-苯甲酰基-N, N, N-三甲基苯甲铵, 氯化 2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N, N, N-三甲基-1-丙铵单水合物, 4-(13-丙烯酰基-1, 4, 7, 10, 13-五氧杂十三烷基)-二苯甲酮, 氯化 4-苯甲酰基-N, N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲铵;

## 3. 香豆素

25 香豆素 1, 香豆素 2, 香豆素 6, 香豆素 7, 香豆素 30, 香豆素 102, 香豆素 106, 香豆素 138, 香豆素 152, 香豆素 153, 香豆素 307, 香豆素 314, 香豆素 314T, 香豆素 334, 香豆素 337, 香豆素 500, 3-苯甲酰基香豆素, 3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7-二甲氧基香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7-二丙氧基香豆素, 3-苯甲酰基-6, 8-二氯香豆素, 3-苯甲酰基-6-氯-香豆素, 3, 3'-羰基-二[5, 7-二(丙氧基)-香豆素], 3, 3'-羰基-二(7-甲氧基香豆素), 3, 3'-羰基-二(7-二乙氨基-香豆素), 3-异丁酰基香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7-二甲氧基-香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7-二乙氧基-香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7-二丁氧基香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7-二(甲氧基乙氧基)-香豆素, 3-苯甲酰基-5, 7

- 二(烯丙氧基)香豆素, 3-苯甲酰基-7-二甲氨基香豆素, 3-苯甲酰基-7-二乙氨基香豆素, 3-异丁酰基-7-二甲氨基香豆素, 5, 7-二甲氧基-3-(1-萘甲酰基)-香豆素, 5, 7-二乙氧基-3-(1-萘甲酰基)-香豆素, 3-苯甲酰基苯并[f]香豆素, 7-二乙氨基-3-噻吩酰基香豆素, 3-(4-氰基苯甲酰基)-5, 7-二甲氧基香豆素, 3-(4-氰基苯甲酰基)-5, 7-二丙氧基香豆素, 7-二甲氨基-3-苯基香豆素, 7-二乙氨基-3-苯基香豆素, 在 JP09-179299-A 和 JP09-325209-A 中揭示的香豆素衍生物, 例如 7-[[4-氯-6-(二乙氨基)-S-三嗪-2-基]氨基]-3-苯基香豆素;

#### 4. 3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉

3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基- $\beta$ -萘并噻唑啉, 3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基-苯并噻唑啉, 3-乙基-2-丙酰基亚甲基- $\beta$ -萘并噻唑啉;

#### 5. 绕丹宁

4-二甲氨基苯亚甲基绕丹宁, 4-二乙氨基苯亚甲基绕丹宁, 3-乙基-5-(3-辛基-2-萘并噻唑啉基亚基)-绕丹宁, 在 JP08-305019A 中揭示的式[1], [2]和[7]的绕丹宁衍生物;

#### 6. 其它化合物

苯乙酮, 3-甲氧基苯乙酮, 4-苯基苯乙酮, 二苯基乙二酮, 4, 4'-二(二甲氨基)二苯基乙二酮, 2-乙酰基萘, 2-萘甲醛, 丹磺酸衍生物, 9, 10-蒽醌, 蒽, 芘, 氨基芘, 二萘嵌苯, 菲, 菲醌, 9-芴酮, 二苯并环庚酮, 姜黄, 氧杂蒽酮, 硫米唑酮,  $\alpha$ -(4-二甲氨基苯亚甲基)酮, 例如, 2, 5-二(4-二乙氨基苯亚甲基)环戊酮, 2-(4-二甲氨基-苯亚甲基)-二氢茚-1-酮, 3-(4-二甲氨基苯基)-1-二氢茚-5-基-丙烯酮(propenone), 3-苯硫基邻苯二甲酰亚胺, N-甲基-3, 5-二(乙硫基)-邻苯二甲酰亚胺, N-甲基-3, 5-二(乙硫基)-邻苯二甲酰亚胺, 吩噻嗪, 甲基吩噻嗪, 胺, 例如 N-苯基甘氨酸, 4-二甲氨基苯甲酸乙酯, 4-二甲氨基苯甲酸丁氧基乙酯, 4-二甲氨基苯乙酮, 三乙醇胺, 甲基二乙醇胺, 二甲氨基乙醇, 苯甲酸 2-(二甲氨基)乙酯。

优选含有作为光敏剂(d)的选自二苯甲酮及其衍生物, 噻吨酮及

其衍生物，蒽醌及其衍生物，或香豆素及其衍生物的化合物的可光聚合组合物。

具体而言，在组合物中加入光敏剂，或者加入在热条件下形成自由基的组分可以促进固化过程，其中组合物被着色(例如用二氧化钛)，在热条件下形成自由基的组分是例如偶氮化合物如 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，三氮烯，苯并噻二唑，五氮二烯(pentazadiene)或过氧化物例如氢过氧化物或过氧碳酸盐，例如叔-丁基氢过氧化物，例如在 EP245639 中所描述的。

本发明的组合物还可以包括作为另外的添加剂(d)的光致还原染料，例如占吨，苯并占吨，苯并噻吨，噻嗪，焦宁，紫菜碱或吡啶染料，和/或通过光照可以裂解的三卤代甲基化合物。类似的组合物是例如在 EP445624 中所描述的。

根据所预计的用途，其它常见的添加剂是荧光增白剂，填料，颜料，染料，湿润剂，均化助剂，分散剂和粘合促进剂，如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

为了固化厚和经着色的涂层，适当的是加入玻璃微球状或粉状的玻璃纤维，例如在 US5013768 中所描述的。

根据应用领域和该领域所要求的特性来选择添加剂(d)。上述添加剂是本领域常用的，因此其加入量是相应应用中通常的用量。

本发明还提供组合物，其包括作为组分(a)的至少一种被乳化或溶解于水的烯键不饱和可光聚合的化合物。这种可辐射固化的含水预聚物分散体的许多变体是可以商购的。预聚物分散体可理解为水和分散于其中的至少一种预聚物的分散体。这些系统中水的浓度是，例如 5-80% (重量)，尤其为 30-60% (重量)。可辐射固化的预聚物或预聚物的混合物的浓度是，例如 95-20% (重量)，尤其为 70-40% (重量)。在这些组合物中，每种情况下给定的水和预聚物的百分数之和为 100，助剂和添加剂的加入量根据所需的用途有所变化。

分散在水中、通常也被溶解的可辐射固化成膜预聚物为本身已知的单或多官能团的烯键不饱和预聚物的含水预聚物分散体，可以通过自由基引发，每 100g 预聚物具有例如 0.01-1.0mol 的可聚合双键，并且平均分子量至少是例如 400，尤其为 500-10,000。然而根据所需的用途也可以考虑较高分子量的预聚物。例如使用含有可聚合 C

-C 双键且酸值不大于 10 的聚酯，含有可聚合 C-C 双键的聚醚，每个分子中含有至少两个环氧基团的聚环氧化物和至少一个  $\alpha$ ,  $\beta$ -烯键不饱和羧酸的含羟基的反应产物，聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和含有  $\alpha$ ,  $\beta$  烯键-不饱和丙烯酸基的丙烯酸共聚物，正如在 EP12339 中所描述的 5 描述的那样。同样也可以使用这些预聚物的混合物。适合的还有 EP33896 中描述的可聚合预聚物，该预聚物为可聚合预聚物的硫醚加合物，该预聚物平均分子量至少为 600，羧基含量为 0.2-15%，以及每 100g 预聚物中含有 0.01-0.8mol 可聚合的 C-C 双键。EP41125 中描述了基于具体(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的其它合适的含水分散体， 10 以及在 DE2936039 中可以找到的合适的可以水分散和辐射固化的氨基甲酸酯丙烯酸酯预聚物。

可以包含在这些可辐射固化的含水预聚物分散体中另外的其它添加剂为分散助剂，乳化剂，抗氧化剂，如 2,2-硫双(4-甲基-6-叔-丁基苯酚)或 2,6-二叔丁基苯酚，光稳定剂，染料，颜料，填料，如玻璃或氧化铝，例如滑石、石膏、硅酸、金红石、碳黑、氧化锌、氧化铁、反应加速剂、均化剂、润滑剂、湿润剂、增稠剂、消光剂、消泡剂和涂料技术中常用的其它助剂。合适的分散助剂为高分子量且含有极性基团的水溶性的有机化合物，其实例是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或纤维素醚。可以使用的乳化剂为非离子型乳化剂，以及离子型乳 20 化剂(如需要的话)。

在某些情况下使用两种或两种以上新的光引发剂是有利的。当然也可以使用与已知的光引发剂(c)的混合物，例如与下述物质的混合物，即樟脑醌，二苯甲酮，二苯甲酮衍生物，苯乙酮，苯乙酮衍生物，如  $\alpha$ -羟基环烷基苯基酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮，二 25 烷氧基苯乙酮， $\alpha$ -羟基或  $\alpha$ -氨基苯乙酮，如(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷，(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷，4-芳酰基-1,3-二氧戊环，苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮如二甲苯基偶酰缩酮，苯基乙醛酸酯及其衍生物，二聚苯基乙醛酸酯，二乙酰，过酸酯，如如 EP126541 中描述的二苯甲酮四甲酸过酸酯，单酰基 30 氧化磷，如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化磷，双酰基氧化磷，双(2,6-二甲氧基-苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-戊基)-氧化磷，双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷，双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)

基)-2,4-二戊氧基苯基氧化膦, 三酰基氧化膦, 卤代甲基三嗪, 如  
 2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,  
 2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪, 2-(3,4-二甲氧  
 基-苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪, 2-甲基-4,6-双-三氯甲基  
 5 -[1,3,5]三嗪, 2-(对-N,N-二(乙氧羰基甲基)氨基苯基)-4,6-二(三  
 氯甲基)-[1,3,5]三嗪, 2-(4-甲氧基-萘基)-4,6-双-三氯甲基-  
 [1,3,5]三嗪, 2-(1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基)-4,6-双-三氯甲基  
 -[1,3,5]三嗪, 2-[2-[4-(戊氧基)-苯基]乙烯基]-4,6-双-三氯甲基  
 -[1,3,5]三嗪, 2-[2-(3-甲基-2-咪唑基)乙烯基]-4,6-双-三氯甲基  
 10 -[1,3,5]三嗪, 2-[2-(5-甲基-2-咪唑基)乙烯基]-4,6-双-三氯甲基  
 -[1,3,5]三嗪, 2-[2-(2,4-二甲氧基-苯基)乙烯基]-4,6-双-三氯甲  
 基-[1,3,5]三嗪, 2-[2-(2-甲氧基-苯基)乙烯基]-4,6-双-三氯甲基  
 -[1,3,5]三嗪, 2-[2-[4-异丙氧基-苯基]乙烯基]-4,6-双-三氯甲基  
 -[1,3,5]三嗪, 2-[2-(3-氯-4-甲氧基-苯基)乙烯基]-4,6-双-三氯甲  
 15 基-[1,3,5]三嗪, 2-[2-溴-4-N,N-二(乙氧羰基甲基)氨基-苯基]-  
 4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪, 2-[2-氯-4-N,N-二(乙氧羰基甲基)  
 氨基-苯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪, 2-[3-溴-4-N,N-二(乙  
 氧羰基甲基)氨基-苯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪, 2-[3-氯-  
 4-N,N-二(乙氧羰基甲基)氨基-苯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三  
 20 嗪, 或例如在 G. Buhr, R. Dammel 和 C. Lindley  
 Polym. Mater. Sci. Eng. 61, 269(1989)和 EP0262788 中所描述的其它  
 卤代甲基三嗪; 如在 US4371606 和 US4371607 中描述的卤代甲基-噁  
 唑光引发剂; 如在 E. A. Bartmann, Synthesis 5, 490(1993)中描述的  
 1,2-二砷; 六芳基双咪唑和六芳基双咪唑/共引发剂体系, 如与 2-  
 25 巯基苯并噁唑、二价铁化合物, 或二茂钛, 如双(环戊二烯基)-双(2,6-  
 二氯-3-吡咯基-苯基)钛结合的邻-氯六苯基-双咪唑。

对于在混合体系中使用新的光引发剂体系, 除了使用新的自由基  
 硬化剂外, 还可使用阳离子光引发剂, 过氧化合物, 如苯甲酰过氧化  
 物(US 专利 4950581 第 19 栏, 17-25 行中描述了其它合适的过氧化  
 30 物), 例如在 US 专利 4950581 第 18 栏第 60 行-第 19 栏第 10 行中描  
 述的芳族铈盐、镧盐或碘镧盐, 或环戊二烯-芳烃-铁(II)配合物盐,  
 例如( $\eta^6$ -异丙基苯)( $\eta^5$ -环戊二烯基)-铁(II)六氟磷酸盐, 以及

肟磺酸酯，例如在 EP780729 中所描述的那样。也可以将 EP497531 和 EP441232 中描述的吡啶鎓盐和(异)喹啉鎓盐与新的光引发剂结合使用。

5 本发明的主题为组合物，除了分子式 I、II、III 或 IV 之外还包括至少一种  $\alpha$ -氨基酮，尤其是(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷。

按照固体组合物计算，可光聚合的组合物中通常包括 0.005 - 25 % (重量)，优选 0.01 - 10 % (重量)，尤其是为 0.01 - 5 % (重量)的光引发剂。如果使用引发剂的混合物的话，该量指的是加入的所有光引发剂的总和。因此，该量是指光引发剂(b)或者光引发剂(b)+(c)。

可光聚合的组合物可以用于许多用途，例如用作油墨，用作光洁涂饰剂，用作例如木材或金属的增白涂饰剂，用作粉末涂层，用作尤其是纸、木材、金属或塑料的涂层材料，作为日光可固化涂层用于标记建筑物和道路标线、用于照相复制技术、用于全息记录材料、用于  
15 图象记录技术或用于制备能用有机溶剂或碱溶液显影的印版、用于制备丝网印刷蒙片，用作补牙的组合物，用作粘合剂，用作压敏粘合剂，用作层压树脂，用作抗蚀剂、电镀保护层或永久性保护层(permanent resist)，既可为液体也可为干膜，用作可光构造的介电质以及用作印制电路板和电子电路的焊接掩模，用作保护层以生产许多显示装置中的滤色器或者以在生产等离子体显示板和电场致发光显示器过程中生成元件，(例如在 US5853446, EP863534, JP09-244230-A, JP10-62980-A, JP08-171863-A, US5840465, EP855731, JP05-271576-A, JP05-67405-A 中所描述的)用于制备光学开关、光栅(干涉光栅)、灯线电路，用于通过大量固化(在透明模型中的紫外固化)或立体  
25 平板印刷术(stereolithography technique)制备三维产品，例如在 US4575330 中所描述的那样，用来制备复合材料(例如苯乙烯聚酯，如需要还可以含有玻璃纤维和/或其它纤维以及其它助剂)以及其它厚层组合物，用于涂覆或密封电子元件和集成电路，或用作光纤维的涂层，或用于制备光透镜，如接触透镜或菲涅耳透镜。本发明的组合物还适合用于制备医疗设备，助剂或移植体。此外，本发明的组合物  
30 适合用于制备具有热致变性能的凝胶，如在 DE19700064 和 EP678534 中所描述的那样。

此外新的光引发剂还可用作乳液聚合法、成珠聚合法或悬浮聚合法的引发剂，用作液晶单体和低聚体的固定有序态的引发剂，或用作在有机材料上固定染料的引发剂。

5 在涂覆材料中通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物，其中另外还包括单不饱和单体。这里的预聚物主要决定着涂层膜的性能，通过改变预聚物熟练的工人能够改变固化膜的性能。多不饱和单体用作交联剂使得该膜不溶。单不饱和单体用作反应稀释剂，用于降低粘度而无需用溶剂。

10 不饱和的聚酯树脂通常与单不饱和单体优选与苯乙烯一起用于双组分系统中。对于光刻胶，通常使用特定的单组分体系，例如马来酰亚胺、聚查耳酮或聚酰亚胺，如在 DE2308830 中所描述的那样。

新的光引发剂及其混合物也可以用于聚合辐射可固化的粉末涂层。粉末涂层可以以固体树脂和含有活性双键的单体如马来酸、乙烯醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其混合物作为基底。游离基的紫外可固化粉末涂层可以通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺(例如甲基异丁烯酰胺甘醇酸酯)和新的自由基光引发剂混合配制而成，这样的配制物描述在例如 M.Wittig 和 Th.Gohmann 的“粉末涂层的辐射固化”，Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 中。粉末涂层也可以含有粘合剂，例如在 DE4228514 和 EP636669 中所描述的。自由基紫外可固化的粉末涂层也可以通过将不饱和的聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚以及和新的光引发剂(或光引发剂混合物)混合配制而成。粉末涂层中也可以含有例如在 DE4228514 和 EP636669 中所描述的粘合剂。紫外可固化的粉末涂层另外还包括白色或有色颜料。例如，为了得到具有良好盖底力的固化粉末涂层，优选使用高达 25 50% (重量)浓度的金红石二氧化钛。该步骤通常包括将粉末静电或静摩擦喷涂到底物例如金属或木材上，通过加热融化粉末，以及在形成光滑的膜后，使用中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯，用紫外线和/或可见光辐射固化涂层，在其可热固化配对部分上的可辐射固化粉末涂层的别的有利之处是可以延迟融化粉末颗粒后的流动时间，以确保形成光滑、高光的涂层。与可热固化体系相反，可辐射固化的粉末涂层可配制成能在较低温度下融化而不会出现缩短寿命的不利影响。为此，它们也适合作为热敏底物如木材或塑料的涂层。除了新的光引发剂体

系外，粉末涂层的配制物也可以包括紫外吸收剂。合适的实例列于上述部分 1-8 中。

新的可光固化的组合物适合，例如作为各种底物的涂层材料，底物为例如木材、纺织品、纸、陶瓷、玻璃、塑料如聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃或乙酸纤维素，尤其是以膜的形式，还有金属如 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 或 Co 和 GaAs, Si 或 SiO<sub>2</sub>，用来涂覆保护层或通过成像曝光产生影像。

通过在底物上涂覆液体组合物、溶液或悬浮液来进行底物的涂覆。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的类型和涂覆技术。该溶剂必须是惰性的，即不应与组分进行化学反应以及在干燥过程中涂覆以后应该能再除去。合适溶剂的实例是酮、醚和酯，例如甲基乙基酮，异丁基甲基酮，环戊酮，环己酮，N-甲基吡咯烷酮，二噁烷，四氢呋喃，2-甲氧基乙醇，2-乙氧基乙醇，1-甲氧基-2-丙醇，1,2-二甲氧基乙烷，乙酸乙酯，乙酸正丁酯，3-乙氧基丙酸乙酯，2-甲氧基丙基乙酸酯，3-甲氧基丙酸甲酯，2-庚酮，2-戊酮以及乳酸乙酯。

通过已知的涂覆技术将溶液均匀地涂覆到底物上，例如通过旋涂法、浸涂法、刮涂法、幕涂法、刷涂法、喷涂法，特别是通过静电喷涂法和反向辊涂法，也可以通过电泳沉积法。也可以先将光敏层涂覆到暂时的柔性载体上，然后再通过层压来转移涂层，涂覆最终底物，例如镀铜的电路板或者玻璃底物。

涂覆的量(涂层厚度)以及底物(涂层载体)的性质取决于所应用的领域。涂层厚度的范围通常为约 0.1 μm-大于 100 μm，例如 0.1 μm-1cm，优选为 1 μm-1000 μm。

新的辐射敏感组合物还可用作底片光刻胶，它们对光具有非常高的敏感性并能够在含水的碱性介质中显影而无需溶胀。它们适合用作电子光致抗蚀膜，如电镀保护层、抗蚀剂，其既可以为液体也可为干燥的膜、阻焊剂，用作保护层以生产许多显示装置中的滤色器或者以在生产等离子体显示板和电场致发光显示器过程中生成元件，用于生产印版如胶印版或丝网印刷板，用于生产凸版印刷、平版印刷和凹版印刷的印刷板或丝网印刷板，用于生产凸版拷贝，例如生产盲文版本，用于生产邮票，用于化学研磨或作为生产集成电路中的微电阻。组合物还可以用作在生产计算机芯片、印刷板和其它电子或电学元件中的

可光刻图形的绝缘保护层或涂层，包封材料和绝缘涂层。可用的涂层载体和涂覆底物的加工条件会有所变化。

5 由于本发明的可光固化的组合物具有良好的热稳定性并且足以防止由氧气产生的抑制，因此特别适合用于生产滤色器或彩色镶嵌系统，如在 EP320264 中所描述的。滤色器通常用于生产 LCD 显示器、投影系统和图象传感器。滤色器可以用于例如电视接收器中的显示器和图象扫描器，以及平板显示技术中的电视监视器或计算机等。

10 在生成滤色器的方法中，将红色、绿色和蓝色的着色剂、染料和颜料加入本发明的光敏树脂组合物中，在透明的底物上形成任意颜色的光敏树脂组合物层，然后经过诸如曝光、显影和加热(如需要)的加工形成图象。

通过用合适的碱性显影液洗净未聚合的表面来进行显影。重复该方法形成多彩图象。

15 在本发明的光敏树脂组合物中，该方法在透明的底物上形成至少一种或一种以上的象素，然后从透明底物的在其上面未形成上述的象素的一面进行曝光，上述象素可用作为遮光罩。在这种情况下例如，当进行全部曝光时，罩的位置调整就没有必要并且除去对其位置滑移的担心，而且能够固化所有在其上面未形成上述的象素的部分。此外，在这种情况下，也可以显影并且通过使用部分遮光罩除去其上未形成  
20 上述象素的部分。

由于在任一种情况下，在早期形成的象素和后期形成的象素之间不会形成间隙，因此本发明的组合物适合用于例如滤色器的形成材料。具体而言，将红色、绿色和蓝色的着色剂、染料和颜料加入本发明的光敏树脂组合物中，以及重复成象的方法形成红色、绿色和蓝色  
25 的象素。然后在整个表面上得到在其中加入了例如黑色着色剂、染料和颜料的光敏树脂组合物。在其上面可以进行全部曝光(或通过遮光面罩进行部分曝光)，形成黑色遍布在红色、绿色和蓝色的象素之间的所有区域(或除了遮光罩部分区域的所有区域)的元素图象。

除了的底物上涂覆光敏树脂组合物及干燥的方法之外，本发明的  
30 光敏树脂组合物还可用作层转移材料。也就是说，直接在暂时载体上成层形式地提供光敏树脂组合物，优选在聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜上，或在其上提供有遮氧层和/或剥离层的聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜

上。通常将可除去的由合成树脂组成的盖片层压在其上用于处理中的保护。此外这里还可以提供层结构，其中在暂时载体上提供碱溶性的热塑树脂层以及中间层，另外在其上面提供光敏树脂组合物层(JP-A-5-173320)。

5 使用时除去上述盖片并将光敏树脂组合物层层合在永久载体上。接着，当提供遮氧层和剥离层时在这些层和暂时载体之间进行剥离，当提供剥离层和遮氧层时在剥离层和遮氧层之间进行剥离，以及当既未提供剥离层也未提供遮氧层时在暂时载体和光敏树脂组合物层之间进行剥离，然后除去暂时载体。

10 金属载体、玻璃、陶瓷和合成树脂膜可以用作滤色器的载体。特别优选使用玻璃和透明且具有极好尺寸稳定性的合成树脂膜。

光敏树脂组合物层的厚度通常为 0.1-50 微米，尤其为 1-5 微米。

15 使用稀释的碱性物质的水溶液作为本发明光敏树脂组合物的显影液，此外也包括通过向其中加入少量与水混溶的有机溶剂而制备成的溶液。

20 合适的碱性材料的实例包括碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠和氢氧化钾)，碱金属碳酸盐(例如碳酸钠和碳酸钾)，碱金属碳酸氢盐(例如碳酸氢钠和碳酸氢钾)，碱金属硅酸盐(例如硅酸钠和硅酸钾)，碱金属硅酸盐(例如硅酸钠和硅酸钾)，三乙醇胺，二乙醇胺，单乙醇胺，吗啉，氢氧化四烷基铵(氢氧化四甲铵)，或磷酸三钠。碱性物质的浓度为 0.01-30% (重量)，以及 pH 优选为 8-14。

25 与水混溶的合适的有机溶剂包括甲醇，乙醇，2-丙醇，1-丙醇，丁醇，双丙酮醇，乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇单-正丁醚，苯甲醇，丙酮，甲基乙基酮，环己酮， $\epsilon$ -己内酯， $\gamma$ -丁内酯，二甲基甲酰胺，二乙基乙酰胺，六甲基磷酰胺，乳酸乙酯，乳酸甲酯， $\epsilon$ -己内酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。与水混溶的有机溶剂的浓度为 0.1-30% (重量)。

30 此外，可以加入公知的表面活性剂。表面活性剂的浓度优选为 0.001-10% (重量)。

显影液可以使用槽液或喷涂液的形式。为了除去未固化部分的光敏树脂组合物层，可以配合使用诸如用旋转刷擦拭和用湿海绵擦拭的

方法。通常，显影液的温度优选在约室温 - 40℃。显影时间的改变取决于特定种类的光敏树脂组合物，显影液的碱性和温度，以及加入的有机溶剂的种类和浓度。通常显影时间为 10 秒 - 2 分钟。在显影步骤以后可以进行漂洗步骤。

- 5       在显影步骤以后优选进行最后加热处理。因此，在电炉和烘箱中加热具有通过曝光进行光聚合的涂层(这里指得是光固化层)的载体，或将光固化层用红外灯进行照射或者在轻便电炉上加热。加热的温度和时间取决于所用的组合物和形成的涂层的厚度。一般来讲，优选在约 120℃ - 约 250℃ 下加热约 5 - 60 分钟。

- 10       本发明的光敏树脂组合物适用于形成滤色器，但并不仅限于这种用途。还可用作记录材料，显示器，显示元件，涂料和油墨。

      由于本发明的可光固化的组合物具有良好的热稳定性并且足以防止由氧气产生的抑制，因此特别适合用于生产滤色器或彩色镶嵌系统，如在 EP320264 中所描述的。滤色器通常用于生产 LCD 显示器、投影系统和图象传感器。通常通过在玻璃底物上形成红、绿和蓝像素和黑色间质(black matrix)来制备滤色器。在这些步骤中可以使用本发明中可光固化的组合物。特别优选的使用方法是包括用本发明的组合物涂覆底物，采用较短时间的热处理干燥涂层，使用光化辐射对涂层进行图案式的曝光、接着在含水的碱性显影液中显示出图案，以及可选择地热处理。这样通过使用这种方法接连地在彼此之上按照所需顺序涂覆红色、绿色和蓝色的涂层，即可制备出具有红色、绿色和蓝色像素的滤色器涂层。该滤色器可用于例如电视接收器中的显示器和图象扫描器，以及平板显示技术中的电视监视器或计算机等中。

- 25       本发明的组合物中可含有的颜料，包括着色的滤色器保护层组合物，优选为加工过的颜料，例如通过将颜料细分散到至少一种选自丙烯酸树脂、氯乙烯 - 乙酸乙烯共聚物、马来酸树脂和乙基纤维素树脂的树脂中而制备出的粉末或糊状产物。

      红色颜料包括例如蒽醌型颜料(单独)，二萘嵌苯型颜料(单独)，或由前两种中至少一种和双偶氮型黄色颜料或异二氢氮茛型黄色颜料组成的混合物，尤其是 C. I. 颜料红色 177(单独)，C. I. 颜料红色 155(单独)，或由选自 C. I. 颜料红色 177，C. I. 颜料红色 155 和 C. I. 颜料黄色 83 或 C. I. 颜料黄色 139 中至少一个组成的混合物("C. I."指的是比

色指数,这对于本领域技术人员来说是熟知的且公众可以得到的)。此外合适的颜料例子为 C. I. 颜料红色 105, 144, 149, 176, 177, 185, 202, 209, 214, 222, 242, 254, 255, 264, 272 和 C. I. 颜料黄色 24, 31, 53, 83, 93, 95, 109, 110, 128, 129, 138, 139, 166 和 C. I. 5 颜料橙色 43。

绿色颜料包括例如卤代的酞菁型颜料(单独)或其与双偶氮型黄色颜料或异二氢氮茛型黄色颜料的混合物,尤其为 C. I. 颜料绿色 7(单独), C. I. 颜料绿色 36(单独), C. I. 颜料绿色 37(单独), 或者由选自 C. I. 颜料绿色 7, C. I. 颜料绿色 36, C. I. 颜料绿色 37, C. I. 颜料绿色 10 136 和 C. I. 颜料黄色 83 或 C. I. 颜料黄色 139 中至少一个组成的混合物。其它合适的绿色颜料为 C. I. 颜料绿色 15 和 25。

合适的蓝色颜料例子为酞菁型颜料,或者单独使用或者与二噁嗪型紫色颜料混合使用,例如混合使用 C. I. 颜料蓝色 15:3 和 C. I. 颜料紫色 23。此外蓝色颜料的例子如 C. I. 蓝色 15:3, 15:4, 15:6, 16 和 60, 15 即酞菁 C. I. 颜料蓝色 15:3, 或酞菁 C. I. 颜料蓝色 15:6。其它合适的颜料如 C. I. 颜料蓝色 22, 28, C. I. 颜料紫色 14, 19, 23, 29, 32, 37, 177 和 C. I. 橙色 73。

黑色间质的可光聚合组合物颜料优选包括选自碳、钛黑和氧化铁的至少一种。然而也可以使用总之具有黑色外观的其它颜料的混合物。20 例如,也可以单独或混合使用 C. I. 颜料黑色 1 和 7。

对于任何颜色,也可以使用两种以上颜料的混合。特别适合用于滤色器应用的是经过加工成粉末的颜料,该颜料通过将上述颜料细分散到树脂中制备而成。

在总的固体组分(各种颜色的颜料和树脂)中颜料的浓度例如为 5 25 % - 80% (重量), 尤其为 20% - 40% (重量)。

滤色器保护层组合物中的颜料的平均粒径优选小于可见光的波长(400nm - 700nm)。特别优选的平均颜料直径 < 100nm。

在总的固体组分中每种颜色颜料的浓度为 5% - 80% (重量), 优选为 20% - 45%。

30 如需要,通过使用分散剂预处理颜料从而提高颜料在液体制剂中的分散稳定性,使得颜料在光敏组合物中被稳定。

用作滤色器保护层的例子,这种保护层的组分以及操作条件参见

T. Kudo 等人, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37(1998)3594; T. Kudo 等人, J. Photopolym. Sci. Technol. Vol 9(1996)109; K. Kobayashi, 固相技术 (Solid State Technol.) Nov. 1992, S15-S18 页; US 5368976; US5800952; US 5882843; US5879855; US5866298; US5863678; JP 06  
5 - 230212 - A; EP320264; JP09 - 269410 - A; JP10 - 221843 - A; JP01 - 090516 - A; JP10 - 171119 - A, US5821016, US5847015, US5882843, US5719008, EP881541 或 EP902327.

本发明中的光引发剂可以用于滤色器的保护层中, 例如上述实施例所给出的, 或者可以部分或全部代替该保护层中已知的光引发剂。  
10 本领域技术人员可以知道, 本发明中新的光引发剂的用途并不局限于特定的粘合剂树脂, 交联剂以及上文给出的滤色器保护层例子中制剂, 而可以与混有染料或着色剂或潜色剂(latent pigment)的任意可辐射聚合的组分一起使用, 形成光敏滤色器的墨或滤色器保护层。

因此, 本发明的主题也涉及滤色器, 该滤色器的制备是通过提供  
15 红色、绿色和蓝色(RGB)色素以及任意选择的黑色间质, 所有均包括在透明底物上的光敏树脂和颜料, 以及在底物的表面上或滤色器涂层的表面上提供透明电极, 其中所述的光敏树脂包括上述的多官能团的丙烯酸单体、有机聚合物粘合剂和式 I、II、III 或 IV 的光聚合引发剂。单体和粘合剂组分, 以及合适的颜料如上所述。在生产滤色器的过程  
20 中, 透明的电极层可以涂覆在透明底物的表面上或提供到红色、绿色和蓝色色素及黑色间质上。透明底物例如为在其表面额外具有电极层的玻璃底物。为了提高滤色器的对比度, 优选将黑色间质涂覆在不同颜色的色域之间。

不是使用光敏组合物以及通过图案式的曝光(即通过合适的面罩)  
25 光刻黑色光敏组合物构图以形成在透明底物上将红绿和蓝色区域分开的黑色图案, 而是使用无机黑色间质。通过合适的成像方法可以从透明底物上沉积(即溅射)的金属(即铬)膜上形成这样的无机黑色间质, 例如使用抗蚀剂进行光刻构图, 刻蚀掉未用抗蚀剂保护的区域中的无机层, 然后除去剩余的抗蚀剂。

30 已知有不同种方法在生产滤色器的过程中如何和在哪一步使用黑色间质。或者在上文已经提到的形成红色、绿色和蓝色(RGB)滤色器之前, 将其直接施加到透明底物上, 或者在底物上形成 RGB 滤色器后施

加。

根据 US5626796, 在用于液晶显示器的滤色器的不同实施方案中, 黑色间质也能施加到与带有 RGB 滤色器元件的底物相对的底物上, 通过液晶层将前者分开。

- 5 如果在施加 RGB 滤色器元件及一任选地一黑色间质之后沉积透明的电极层, 可以在沉积电极层之前将作为保护层的额外的膜施加到滤色器涂层上, 正如在 US5650263 中所描述的那样。

10 对于本领域技术人员来说很显然的是, 本发明的光敏组合物可以用于生产滤色器过程产生红色、绿色和蓝色色素及黑色间质, 而不管上述方法中的差异, 不管可施加的额外涂层以及在设计滤色器上的差异。使用本发明的组合物形成着色元件, 不应被看作是受到不同设计以及这种彩色滤色器生产方法的限制。

15 滤色器保护层组合物中的有机聚合物粘合剂中优选包括碱溶性的共聚物, 其中包括作为额外可聚合单体单元的至少一种不饱和有机酸化合物如丙烯酸和甲基丙烯酸等。优选使用作为聚合物粘合剂的另外共-单体的不饱和有机酸酯化合物如丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙酯, (甲基)丙烯酸苄酯和苯乙烯等, 用来平衡诸如碱溶性、粘附稳定性和耐化学性等特性。

20 有机聚合物粘合剂可以是无规共聚物或嵌段共聚物, 例如在 US5368976 中所描述的那样。

本发明的滤色器保护层组合物中优选还含有至少一种可加成聚合的单体化合物。

25 例如, 下面的化合物可以单独或与其他单体混合用作本发明中使用的具有烯不饱和双键的可加成聚合的单体。具体地讲, 它们包括(甲基)丙烯酸叔丁酯, 二(甲基)丙烯酸乙二醇酯, (甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯, 二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯, 三羟基甲基丙烷三(甲基)丙烯酸, 二(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-丁基丙二醇酯, 三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯, 四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯, 六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯, 五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯, 聚氧乙烯化三羟基甲基丙烷三(甲基)丙  
30 烯酸, 三(2-(甲基)丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯, 1,4-二异丙烯基苯, 1,4-二羟基苯(甲基)丙烯酸酯, 二(甲基)丙烯酸 1,10-癸二醇酯, 苯乙烯, 富马酸二烯丙酯, 偏苯三酸三烯丙酯, (甲基)丙烯酸十二烷

基酯, (甲基)丙烯酰胺以及二甲苯双(甲基)丙烯酰胺。此外, 可以使用含有羟基的化合物如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯和单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯与二异氰酸酯如 1,6-己二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和二甲苯二异氰酸酯的反应产物。特别优选的是四丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯和三(2-酰基-氧乙基)异氰脲酸酯。

在滤色器保护层的组合物中, 按照组合物中所有组分计算, 可光聚合的组合物中含有的单体的总量优选为 5-80% (重量), 尤其为 10-70% (重量)。

10 作为滤色器保护层的组合物中使用的溶于碱性水溶液但不溶于水的粘合剂, 可以使用例如, 分子中含有一个或多个酸基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的均聚物, 或其两种或两种以上的共聚物, 以及含有一个或多个可与这些化合物共聚的不饱和键且不含酸基的一个或多个可聚合的化合物的共聚物。通过将分子中含有一个或多个酸基以及一个或多个可聚合的不饱和键的一种或多种低分子量的化合物, 与含有一个或多个可与这些化合物共聚的不饱和键且不含酸基的一个或多个可聚合的化合物进行共聚来制备这样的化合物。酸基的例子为 -COOH 基、-SO<sub>3</sub>H 基, -SO<sub>2</sub>NHCO- 基, 酚式羟基, -SO<sub>2</sub>NH- 基以及 -CO-NH-CO- 基。这些化合物当中特别优选含有 -COOH 基的高分子量的化合物。

分子中含有一个或多个酸基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的例子包括下面的化合物:

丙烯酸, 甲基丙烯酸, 衣康酸, 丁烯酸, 马来酸, 乙烯基苯甲酸和肉桂酸是分子中含有一个或多个 -COOH 基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的例子。

25 乙烯基苯磺酸和 2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸是含有一个或多个 -SO<sub>3</sub>H 基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的例子。

30 N-甲基磺酰基(甲基)丙烯酰胺, N-乙基磺酰基(甲基)丙烯酰胺, N-苯基磺酰基(甲基)丙烯酰胺和 N-(对甲基苯基磺酰基)(甲基)丙烯酰胺是含有一个或多个 -SO<sub>2</sub>NHCO- 基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的例子。

分子中含有一个或多个酚羟基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的例子包括羟基苯基(甲基)丙烯酰胺, 二羟基苯基(甲基)丙烯酰胺, (甲基)丙烯酸羟基苯基-羰基氧乙酯, (甲基)丙烯酸羟基苯基氧乙酯, (甲基)丙烯酸羟基苯基硫乙酯, (甲基)丙烯酸二羟基苯基-羰基氧乙酯, (甲基)丙烯酸二羟基苯基氧乙酯和(甲基)丙烯酸二羟基苯基硫乙酯。

分子中含有一个或多个  $-SO_2NH-$  基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物的例子包括分子式 (a) 或 (b) 代表的化合物:

$CH_2=CHA_1-Y_1-A_2-SO_2-NH-A_3$  (a)  $CH_2=CHA_4-Y_2-A_5-NH-SO_2-A_6$  (b)

其中  $Y_1$  和  $Y_2$  各自代表  $-COO-$ ,  $-CONA_7-$  或单键;  $A_1$  和  $A_4$  各自代表 H 或  $CH_3$ ;  $A_2$  和  $A_5$  各自代表可任选取代的  $C_1-C_{12}$  亚烷基, 环亚烷基, 亚芳基或芳亚烷基, 或者插入醚基和硫醚基的  $C_2-C_{12}$  亚烷基, 环亚烷基, 亚芳基或芳亚烷基;  $A_3$  和  $A_6$  各自代表 H, 可任选取代的  $C_1-C_{12}$  烷基, 环烷基, 芳基或芳烷基; 以及  $A_7$  代表 H, 可任选取代的  $C_1-C_{12}$  烷基, 环烷基, 芳基或芳烷基。

含有一个或多个  $-CO-NH-CO-$  基以及一个或多个可聚合的不饱和键的可聚合的化合物包括马来酰亚胺和 N-丙烯酰基-丙烯酰胺。这些可聚合的化合物成为含有  $-CO-NH-CO-$  基的高分子量的化合物, 其中通过聚合与主链一起形成环。此外, 也可以使用各自含有  $-CO-NH-CO-$  基的甲基丙烯酸衍生物和丙烯酸衍生物。这样的甲基丙烯酸衍生物和丙烯酸衍生物包括, 例如, 甲基丙烯酰胺衍生物如 N-乙酰基甲基丙烯酰胺, N-丙酰基甲基丙烯酰胺, N-丁酰基甲基丙烯酰胺, N-戊酰基甲基丙烯酰胺, N-癸酰基甲基丙烯酰胺, N-十二烷酰基甲基丙烯酰胺, N-苯甲酰基甲基丙烯酰胺, N-(对甲基苯甲酰基)甲基丙烯酰胺, N-(对氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺, N-(萘基羰基)甲基丙烯酰胺, N-(苯基乙酰基)甲基丙烯酰胺和 4-甲基丙烯酰基氨基苯邻二甲酰亚胺, 以及含有与这些相同取代基的丙烯酰胺衍生物。这些可聚合的化合物聚合成在侧链含有  $-CO-NH-CO-$  基的化合物。

含有一个或多个可聚合的不饱和键以及不含酸基的可聚合的化合物的例子包括含有可聚合的不饱和键的化合物, 选自(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酰胺, 丙烯酸化合物, 乙酰基醚, 乙酰基酯, 苯乙烯和丁烯酸酯, 具体地讲包括(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸烷基酯或

- 取代的(甲基)丙烯酸烷基酯(例如(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)丙烯酸戊酯, (甲基)丙烯酸己酯, (甲基)丙烯酸环己酯, (甲基)丙烯酸乙基己酯, (甲基)丙烯酸辛酯, (甲基)丙烯酸叔-辛酯, (甲基)丙烯酸氯乙酯, (甲基)丙烯酸烯丙酯, (甲基)丙烯酸2-羟基乙酯, (甲基)丙烯酸2-羟基丙酯, (甲基)丙烯酸4-羟基丁酯, (甲基)丙烯酸2, 2-二甲基-3-羟基-丙酯, (甲基)丙烯酸5-羟基戊酯, 三羟基丙烷单(甲基)丙烯酸酯, 单(甲基)丙烯酸季戊四醇酯, (甲基)丙烯酸苄酯, (甲基)丙烯酸甲氧基苄酯, (甲基)丙烯酸氯苄酯, (甲基)丙烯酸糠酯, (甲基)丙烯酸四氢糠酯, (甲基)丙烯酸苯氧基乙酯和(甲基)丙烯酸芳香酯(例如(甲基)丙烯酸苯酯, (甲基)丙烯酸甲苯酯和(甲基)丙烯酸萘酯); (甲基)丙烯酸酰胺如(甲基)丙烯酸酰胺, N-烷基(甲基)丙烯酸酰胺(烷基包括例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 叔丁基, 庚基, 辛基, 乙基己基, 环己基, 羟基乙基和苄基), N-芳基(甲基)丙烯酸酰胺(芳基包括例如苯基, 甲苯基, 硝基苯基, 萘基和羟基苯基), N, N-二烷基(甲基)丙烯酸酰胺(烷基包括例如甲基, 乙基, 丁基, 异丁基, 乙基己基和环己基), N, N-二芳基(甲基)丙烯酸酰胺(芳基包括例如苯基), N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯酸酰胺, N-羟基乙基-N-甲基(甲基)丙烯酸酰胺, N-2-乙酰氨基乙基-N-乙酰基(甲基)丙烯酸酰胺, N-(苯基)(甲基)丙烯酸酰胺和N-(对甲基苯磺酰基)(甲基)丙烯酸酰胺;
- 烯丙基类化合物如烯丙酯(例如乙酸烯丙酯, 己酸烯丙酯, 辛酸烯丙酯, 月桂酸烯丙酯, 十六烷酸烯丙酯, 硬脂酸烯丙酯, 安息香酸烯丙酯, 乙酰乙酸烯丙酯和乳酸烯丙酯), 以及烯丙氧基乙醇;
- 乙烯基醚类如烷基乙烯基醚(烷基包括例如己基, 辛基, 癸基, 乙基己基, 甲氧乙基, 乙氧乙基, 氯乙基, 1-甲基-2, 2-二甲基丙基, 2-乙基-丁基, 羟基乙基, 羟基乙氧乙基, 二甲基氨基乙基, 二乙基氨基乙基, 丁基氨基乙基, 苄基和四氢糠基), 以及乙烯基芳基醚(芳基包括例如苯基, 甲苯基, 氯苯基, 2, 4-二氯苯基, 萘基和蒽基);
- 乙烯基酯类如丁酸乙烯酯, 异丁酸乙烯酯, 三甲基乙酸乙烯酯, 二甲基乙酸乙烯酯, barate 酸乙烯酯, 己酸乙烯酯, 氯乙酸乙烯酯, 二氯乙酸乙烯酯, 甲氧乙酸乙烯酯, 丁氧乙酸乙烯酯, 苯乙酸乙烯酯, 乙酰乙酸乙烯酯, 乳酸乙烯酯, b-苯基丁酸乙烯酯, 环己基羧酸乙烯酯,

苯甲酸乙烯酯，水杨酸乙烯酯，氯苯甲酸乙烯酯，四氯苯甲酸乙烯酯以及萘甲酸乙烯酯；

苯乙烯类如苯乙烯，烷基苯乙烯(例如，甲基苯乙烯，二甲基苯乙烯，三甲基苯乙烯，乙基苯乙烯，二乙基苯乙烯，异丙基苯乙烯，丁基苯乙烯，己基苯乙烯，环己基苯乙烯，癸基苯乙烯，苄基苯乙烯，氯甲基苯乙烯，三氯甲基苯乙烯，乙氧基甲基苯乙烯和乙酰氧基甲基苯乙烯)，烷氧基苯乙烯(例如甲氧基苯乙烯，4-甲氧基-3-甲基苯乙烯和二甲氧基苯乙烯)，以及卤代苯乙烯(例如氯苯乙烯，二氯苯乙烯，三氯苯乙烯，四氯苯乙烯，五氯苯乙烯，溴苯乙烯，二溴苯乙烯，碘苯乙烯，氟苯乙烯，三氟苯乙烯，2-溴-4-三氟甲基苯乙烯和4-氟-3-三氟甲基苯乙烯)；

丁烯酸酯如丁烯酸烷基酯(例如丁烯酸丁酯，丁烯酸己酯和单丁烯酸甘油酯)；

二烷基衣糠酸酯(例如衣糠酸二甲酯，衣糠酸二乙酯和衣糠酸二丁酯)；

二烷基马来酸酯或富马酸酯(例如马来酸二甲酯和富马酸二丁酯)；以及(甲基)丙烯腈。

这里也可以使用羟基苯乙烯均聚物或共聚物或线型酚醛清漆型酚树脂，例如聚(羟基苯乙烯)和聚(羟基苯乙烯-共-乙烯基环己醇)，酚醛清漆树脂，甲酚酚醛清漆树脂和卤代的酚醛清漆树脂。更具体地讲，包括例如甲基丙烯酸共聚物，丙烯酸共聚物，衣糠酸共聚物，丁烯酸共聚物，马来酸酐共聚物，例如以苯乙烯作为共单体，和马来酸共聚物，以及部分酯化的马来酸共聚物，这些均在例如 JP59-44615-B4(这里使用的术语“JP-B4”指的是已经审查的日本专利公开)，JP54-34327-B4，JP58-12577-B4，和 JP54-25957-B4，JP59-53836-A，JP59-71048-A，JP60-159743-A，JP60-258539-A，JP1-152449-A，JP2-199403-A，和 JP2-199404-A，其中共聚物还可以再与胺进行反应，如在 US5650263 中所公开的那样；此外，可以使用侧链上含有羧基的纤维素衍生物，以及特别优选的是(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸的共聚物以及(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和其他单体的共聚物，例如在 US4139391，JP59-44615-B4，JP60-159743-A 和 JP60-258539-A 中所描述的那样。

对于上述有机粘合剂聚合物中那些含有羧酸基的聚合物，可以将其部分或全部的羧酸基与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或环氧(甲基)丙烯酸酯反应制得可光聚合的有机粘合剂聚合物，用于提高光敏性、涂层膜的强度、涂层的耐溶剂和耐化学性以及底物的粘附力。例如在  
5 JP50-34443-B4 和 JP50-34444-B4, US5153095, T, Kudo 等人。 J. Appl. Phys., Vol. 37(1998), 3594-3603 页, US5677385 和 US5650233 中所描述的那样。

粘合剂的重均分子量优选为 500 - 1,000,000, 例如 3,000 - 1,000,000, 较优选为 5,000 - 400,000。

10 这些化合物可以单独使用或者作为两种或两种以上的混合物使用。按照全部固体物质计算, 粘合剂在光敏树脂组合物中的含量优选为 10 - 95% (重量), 较优选为 15 - 90% (重量)。

此外, 在滤色器中每种颜色的总固体组分也会含有离子杂质清除剂, 例如含有环氧基的有机化合物。在总固体组分中离子杂质清除剂的  
15 浓度通常为 0.1% (重量) - 10% (重量)。

滤色器的例子, 特别是对于上述含有颜料和离子杂质清除剂的组合物参见 EP320264。可以知道的是, 本发明的光引发剂, 即 EP320264 中描述的滤色器组合物中分子式 I、II、III 和 IV 的化合物可以代替三嗪引发剂化合物。

20 本发明的组合物另外还包括通过酸活化的交联剂(例如在 JP10 221843 - A 中所描述的那样), 以及用加热的方法或通过光化辐射产生酸并且能激活交联反应的化合物。

本发明的组合物还包括潜颜料, 该颜料在加热处理含有潜颜料的光敏图案或涂层的过程中转变为细分散的颜料。热处理可以在曝光后  
25 或者含有潜颜料的可光成象层显影后进行。这种潜颜料为可溶的颜料前体, 通过化学、热、光解或辐射诱导方法(例如在 US5879855 中所描述的那样)可将其转变为不溶的颜料。这种潜颜料的转变可以通过在组合物中加入光化曝光时能产生酸的化合物或者加入酸性化合物来促进。因此, 也可以制备滤色器保护层, 其中在本发明组合物中含有潜  
30 颜料。

本发明的组合物还发现可以用于生产可以是单色或多色的单或多层材料, 用于图象记录或图象复制(拷贝, 复印)。而且该材料适合用

于彩色校样系统。在该技术中可以使用含有微胶囊的组合物，为了产生图象在热处理之后进行辐射处理。例如在 US5376459 中描述了这种系统和技术以及它们的应用。

5 用于图象信息记录的底物包括，例如聚酯膜，乙酸纤维素或涂覆聚合物的纸；胶版印刷术的底物为特定处理的铝，用于生产印制电路的底物为镀铜的层压板，以及用于生产集成电路的底物为硅片。用于图象材料和胶版印刷术的涂层厚度通常为约  $0.5\mu\text{m}$  -  $10\mu\text{m}$ ，而用于印制电路的涂层厚度为约  $1.0\mu\text{m}$  - 约  $100\mu\text{m}$ 。在涂覆完底物之后，通常通过干燥除去溶剂，在底物上留下光刻胶涂层。

10 术语“成影象”曝光既包括通过含有预定图案的光掩膜，如幻灯片或十字线进行曝光又包括通过激光或光束进行曝光，例如在计算机控制下在涂覆完的底物的表面上进行移动并按这种产生图象，以及使用计算机控制的电子束进行辐射。也可以使用由液晶制成的面罩，可以通过象元接象元地确定地址以产生数字图象，即例如在  
15 A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre, 光化学和光生物学期刊 (Journal of Photochemistry and Photobiology) A: 化学 (Chemistry) 1997, 107, 275-281 页和 K. -P. Nicolay, 胶印 (Offset Printing) 1997, 6, 34-37 页中所描述的那样。

20 在成影象曝光材料之后及显影之前，进行短时间的热处理是有利的。在显影之后进行后热烘烤热处理以使得组合物硬化并除去所有痕量溶剂。采用的温度通常为  $50 - 250^{\circ}\text{C}$ ，优选为  $80 - 220^{\circ}\text{C}$ ；热处理持续的时间通常为  $0.25 - 60$  分钟。

25 例如 DE4013358 中所描述的那样，在生产印版或光刻胶的方法中，另外还可以使用可光固化的组合物。在该方法中，在成影象辐射之前、同时或之后，不用蒙罩将组合物在波长至少为  $400\text{nm}$  的可见光中进行短时间的曝光。

曝光后，如果进行热处理，按照本身已知的方法用显影剂除去未曝光部分的光敏涂层。

30 正如已经提到的，新的组合物可以用碱溶液进行显影。特别合适的碱性显影剂水溶液为氢氧化四烷基铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。如需要也可以在这些溶液中加入少量的湿润剂和/或有机溶剂。可以在显影液中加入的少量有机溶剂的具体例子

为环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮和这些溶剂的混合物。根据底物，作为显影剂也可以使用溶剂如有机溶剂，或上面提到的碱溶液和这些溶剂的混合物。

5 光固化对于印刷非常重要，因为油墨的干燥时间是图象产品生产率的一个关键因素，并且大约为秒的分数。可紫外固化的油墨对于丝网印刷和胶印油墨特别重要。

正如上文已经提到的，新的混合物也非常适合用于生产印版。该应用使用例如可溶的线性聚酰胺或苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊二烯橡胶，含有羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯，聚乙烯醇或含有可光聚合单体的聚氨酯丙烯酸酯（可光聚合的单体例如丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺，或丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯）以及光引发剂的混合物。这些系统的膜和板（湿或干）在印刷原版的阳图片（或阴图片）上进行曝光，接着使用合适的溶剂或水溶液清洗掉未固化的部分。使用光固化的另一领域为金属的涂层，这种情形下例如金属板和管、罐或瓶盖的涂层，以及聚合物涂层如 PVC 基底地板或墙面的光固化。10 纸涂层光固化的例子为在标签、资料套（record sleeves）和书面上涂覆无色清漆。

还令人感兴趣的是使用新的光引发剂用于固化由复合的组合物制成的成形产品。该复合组合物由自支持基质材料组成，例如玻璃纤维20 织物或任选的例如植物纤维 [参见 K.-P. Mieck, T. Reussmann, Kunststoffe 85 (1995), 366-370]，用光固化的组合物浸渍该材料。含有复合化合物的成形制件，当使用新的化合物制备时，可以达到较高程度的机械稳定性和耐力。新的化合物也可在上述模塑、浸渍和涂覆组合物中用作光固化剂，例如在 EP7086 中所描述的那样。这种组合物的例子为凝胶涂布树脂，对其固化活性和抗泛黄力有严格要求，以及纤维增强模制品，例如为平面状的或具有纵向和横向波纹的光散射板。用于生产这种模制品的技术，如手工铺叠、喷涂铺叠、离心浇铸或长丝绕阻，例如在 P.H. Selden “Glasfaserverstärkte Kunststoffe”，610 页，Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967 中所描述的那样。可以通过这些技术生产的产品的例子为30 船、纤维板或具有双面玻璃纤维增强型塑料涂层的刨花板、管子和容器等。浇铸、浸渍和涂布组合物的另外例子为 UP 树脂凝胶涂布用于含

有玻璃纤维(GRP)的模制品,如波形片和纸层压板。纸层压板也可以以尿素树脂或三聚氰胺树脂为基底。在生产层压板之前,在载体(如膜)上制备凝胶涂层。也可以使用新的可光固化的组合物用于铸模树脂或用于嵌铸产品,例如电子元件等。

5 本发明的组合物和化合物也可用于生产全息照相、波导器和光学开关,其中利用在照射和未照射区域之间折射率的差异。

光固化组合物在图象技术和信息载体的光学产品方面的用途也很重要。在这些应用中,正如上文已经提到的,施加到载体上的层(湿或干)经过成影象照射,例如通过光掩模,采用紫外或可见光,以及通过  
10 用显影液处理除去未曝光区域的涂层。将光固化涂层作用到金属上也可以通过电沉积来实现。曝光的区域通过交联聚合,因此不溶而保留在载体上。经过适当的着色产生可见的图象。其中载体为金属化层,在曝光和显影之后,未曝光区域的金属可以刻蚀掉或通过电镀增强。按照这种方法可以生产电子电路和光刻胶。当新的光引发剂用于成象  
15 材料中时,在产生所谓的输出图象方面可以提供极好的性能,由此可通过照射导致色彩的改变。为了形成这样的输出图象,使用不同种染料和/或它们的隐色形式,这种输出图象系统的例子可以参见例如 WO 96/41240, EP 706091, EP 511403, US 3579339 和 US 4622286。

新的组合物的光敏性通常可以从约 190nm 延伸到 600nm(紫外-可见光区)。合适的照射例如在日光或人造光源的光下进行。因此可以使用许多不同类型的光源。点源和阵列(“灯罩”(“lamp carpet”))均适合使用。例如炭弧灯,氙弧灯,中、高和低压汞灯,可以带有金属卤化物涂布漆(金属-卤灯),微波激化的金属蒸汽灯,准分子灯,超光化的荧光管,荧光灯,氙白炽灯,电子闪光灯,照相的泛光照明  
20 灯,发光二极管(LED),电子束和 X-射线。按照本发明,灯与待曝光底物之间的距离可以根据所预计的用途和灯的类型及输出而有所改变,可以是,例如 2cm-150cm。激光光源,例如准分子激光器,如用于在 248nm 下曝光的 KrF 准分子激光器和用于在 193nm 下曝光的 ArF 准分子激光器也适合使用。也可以使用可见区中的激光器。通过该方法  
25 30 可以生产电子工业中的印刷电路,平版胶印印刷板或凸版印刷板,还有照相的图象记录材料。

因此本发明也提供了将含有至少一个烯不饱和双键的单体的、低

聚体的或聚合体的化合物进行光聚合的方法，包括在上述的化合物中加入至少一种如上所述的分子式 I、II、III 或 IV 的光引发剂，然后将得到的组合物用电磁辐射，尤其是波长为 190 - 600nm 的光，用电子束或用 X-射线进行辐射。

5 另外本发明还提供了组合物用于生产着色的和未着色的涂料和清漆，粉末涂料，油墨，印版，粘合剂，牙科用的组合物，保护层材料，包括光刻剂，滤色器材料，作为组合物用于密封电和电子元件，用于生产磁性记录材料，微观力学部件，波导器，光学开关，电镀掩模，刻蚀掩模，彩色打样系统，玻璃纤维电缆涂料，丝网印刷模版，用于  
10 通过立体石印生产三维物体，以及作为图象记录材料，特别用于全息记录，微电子学电路，脱色材料，用于图象记录材料的脱色材料，用于使用微胶囊的图象记录材料。

此外本发明还提供了使用上述组合物至少在其一面涂覆的底物，以及描述了生产浮雕影象的方法，其中将涂覆完的底物经过图案式曝光，然后用显影剂除去未曝光的部分。通过经过蒙罩的辐射或通过使  
15 用激光束可以进行图案式曝光。该文中特别有利的是使用上面已经提到的激光束曝光。

本发明的化合物在低浓度，甚至没有光敏剂的条件下具有高感光度和解象力。它们具有良好的热稳定性和低挥发性，也适合用于在空气(氧气)存在下的光聚合作用。此外，本发明的化合物在光聚合作用  
20 之后在组合物中仅会引起少量变黄。

下面的实施例将更详细地阐述本发明。在说明书的剩余部分和权利要求中，份和百分数是指重量，除非另有说明。在没有任何提及特定异构体的情况下，具有三个以上碳原子的烷基每种情况下均被看作  
25 是指 n-异构体。

实施例 1: 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1,2-二酮-2-肟-O-乙酸酯的合成

在分子式 I 中:  $R_1=C_2H_5$ ;  $R_2=COCH_3$ ;  $R_3, R_4, R_6, R_7=H$ ;  $R_5=SCH_3$

1. a. 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1,2-二酮-2-肟

30 将 11.0g (0.206mol) 甲醇钠悬浮在 130ml 的甲醇中。然后加入亚硝酸异戊酯 (27ml, 0.206mol) 和溶于 70ml 四氢呋喃 (THF) 的 25g (0.129mol) 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮，并使反应溶液在室温下搅拌 1.5 天。浓缩后，加入水和乙酸中和。粗产物用乙酸乙酯萃取，

用盐水洗涤, 再用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷(15:85)作为洗脱剂。该结构通过  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

1.14 (t, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.72 (q, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.86 (d, 2H),  
8.01 (s, 1H).

5

1. b. 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1, 2-二酮-2-肟-0-乙酸酯

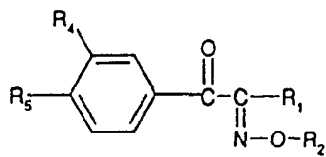
将 3.5g(15.7mmol) 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1, 2-二酮-2-肟溶解在 20ml 的 THF 中并使溶液在冰浴中冷却。连续加入乙酰氯(1.23ml, 17.3mmol)和三乙胺(3.3ml, 23.6mmol)并使反应溶液在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 1  
10 小时, 然后倒入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取, 用盐水洗涤, 再用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷(20:80)作为洗脱剂。该结构通过  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

1.17 (t, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.53 (s,  
3H), 2.78 (q, 2H), 7.27 (d, 2H), 8.00 (d, 2H).

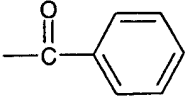
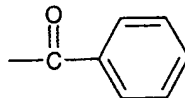
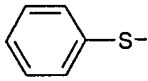
15 实施例 2-17

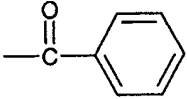
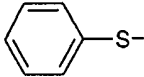
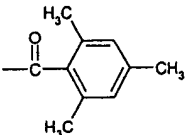
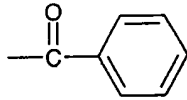
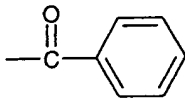
按照实施例 1 中描述的方法由相应的酮制备实施例 2-17 的化合物, 其中酮通过在氯化铝存在下使相应的芳族化合物与酰氯在二氯甲烷中进行弗瑞得-克来福特反应来合成。表 1 中给出了化合物及其  $^1\text{H}$ -NMR 数据。

表1

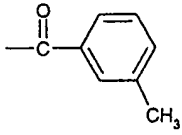
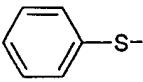
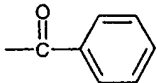
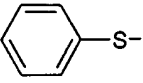


实施 例	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	状态/熔点 [°C] <sup>1</sup> H-NMR, δ [ppm]
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	-SCH <sub>3</sub>	(油状) 1.26 (t, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.91 (q, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.53 (t, 2H), 7.66 (t, 1H), 8.08-8.13 (m, 4H)
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCH <sub>3</sub>	H		(油状) 1.56 (t, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.77 (q, 2H), 3.35 (t, 4H), 3.85 (t, 4H), 6.87 (d, 2H), 8.03(d, 2H)
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H		(油状) 1.25 (t, 3H) 2.90 (q, 2H) 3.36 (t, 4H) 3.86 (t, 4H) 6.90 (d, 2H) 7.52 (t, 2H) 7.65 (t, 1H) 8.10-8.18 (m, 4H)
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	(油状) 1.17 (t, 3H) 2.27 (s, 3H) 2.79 (q, 2H) 3.95 (s, 3H) 3.96 (s, 3H) 6.92 (d, 1H) 7.70 (d, 1H) 7.77 (dd, 1H)

实施 例	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	状态/熔点 [°C] <sup>1</sup> H-NMR, δ [ppm]
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	89-93 1.25 (t, 3H) 2.91 (q, 2H) 3.97 (s, 3H) 3.99 (s, 3H) 6.98 (d, 2H) 7.54 (t, 2H) 7.65 (t, 1H) 7.79 (d, 1H) 7.90 (dd, 1H) 8.12 (d, 2H)
7	Phenyl	-COCH <sub>3</sub>	H	-SCH <sub>3</sub>	(油状) 2.02 (s, 3H) 2.53 (s, 3H) 7.30 (d, 2H) 7.40 (t, 2H) 7.48 (t, 1H) 7.71 (d, 2H) 7.83 (d, 2H)
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCH <sub>3</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	(油状) 1.16 (t, 3H) 2.27 (s, 3H) 2.78 (q, 2H) 3.88 (s, 3H) 6.96 (d, 2H) 8.09 (d, 2H)
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	-OCH <sub>3</sub>	(油状) 1.26 (t, 3H) 2.91 (q, 2H) 3.90 (s, 3H) 7.00 (d, 2H) 7.53 (t, 2H) 7.65 (t, 1H) 8.13 (d, 2H) 8.20 (d, 2H)
10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCH <sub>3</sub>	H		(油状) 1.13 (t, 3H) 2.25 (s, 3H) 2.77 (q, 2H) 7.18 (d, 2H) 7.41-7.43 (m, 3H) 7.51-7.54 (m, 2H) 7.94 (d, 2H)

实施 例	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	状态/熔点 [°C] <sup>1</sup> H-NMR, δ [ppm]
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H		78-80 1.25 (t, 3H) 2.89 (q, 2H) 7.21 (d, 2H) 7.41-7.43 (m, 3H) 7.50-7.55 (m, 4H) 7.65 (t, 1H) 8.04 (d, 2H) 8.10 (d, 2H)
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	-SCH <sub>3</sub>	(油状) 1.14(3H, t) 2.33(3H, s) 2.38(6H, s) 2.53(3H, s) 2.78(2H, q) 6.92(2H, s) 7.29(2H, d) 8.05(2H, d)
13	CH <sub>3</sub>		H	-SCH <sub>3</sub>	87-90 2.43(3H, s) 2.53(3H, s) 7.30(2H, d) 7.52(2H, t) 7.67(1H, t) 8.13(4H, d)
14	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-COCH <sub>3</sub>	H	-SCH <sub>3</sub>	(油状) 0.88(3H, t) 1.28(4H, m) 1.35(2H, m) 1.53(2H, m) 2.26(3H, s) 2.77(2H, t) 7.27(2H, d) 8.01(2H, d)
15	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H	-SCH <sub>3</sub>	(油状) 0.85(3H, t) 1.30(4H, m) 1.41(2H, m) 1.63(2H, m) 2.52(3H, s) 2.91(2H, t) 7.30(2H, d) 7.51(2H, t) 7.65(1H, t) 8.10(4H, d)

实施 例	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	状态/熔点 [°C] 1H-NMR, δ [ppm]
16			H	-SCH <sub>3</sub>	(oil) 0.92(9H, s) 1.41(3H, d) 1.51(1H, dd) 1.98(1H, dd) 2.49(3H, s) 3.54(1H, m) 7.28(2H, d) 7.54(2H, t) 7.66(1H, t) 8.10(2H, d) 8.13(2H, d)
17		-COCH <sub>3</sub>	H	-SCH <sub>3</sub>	(油状) 0.91(9H, s) 1.30(3H, d) 1.43(1H, dd) 1.85(1H, dd) 2.27(3H, s) 2.52(3H, s) 3.90(1H, m) 7.29(2H, d) 7.97(2H, d)
18	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H		(油状) 0.85 (t, 3H), 1.22-1.44 (m, 6H), 1.59- 1.67 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.88 (t, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.40-7.45 (m, 3H), 7.52-7.57 (m, 2H), 7.98 (d, 2H), 8.04 (d, 2H)
19	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H		(油状) 0.85 (t, 3H), 1.23-1.44 (m, 6H), 1.57-1.67 (m, 2H), 2.87 (t, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.39-7.56 (m, 7H), 8.00-8.05 (m, 4H)

实施 例	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	状态/熔点[°C] <sup>1</sup> H-NMR, δ [ppm]
20	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H		(油状) 0.84 (t, 3H), 1.23-1.44 (m, 6H), 1.57-1.66 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.88 (t, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.38-7.47 (m, 5H), 7.50-7.55 (m, 2H), 7.85-7.92 (m, 2H), 8.05 (d, 2H)
21	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H		(油状) 0.84 (t, 3H) 1.28 (m, 4H) 1.40 (m, 2H) 1.63 (m, 2H) 2.89 (t, 2H) 7.22 (d, 2H) 7.42 (m, 3H) 7.54 (m, 4H) 7.64 (t, 1H) 8.06 (d, 2H) 8.10 (d, 2H)

**实施例 22: 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮肟-0-乙酸酯的合成**

在分子式 III 中:  $R_1'=C_3H_7$ ;  $R_2=COCH_3$ ;  $R_5'=SCH_3$ ;  $R_4', R_6'=H$

**22. a. 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮肟**

将 9.72g (50mmol) 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮溶解于热乙醇  
5 中。然后加入 20ml 含有氯化羟铵 (3.58g, 51.5mmol) 和乙酸钠 (7.0g, 85mmol) 的水溶液, 并使反应在 100℃ 下搅拌 4 小时。冷却和浓缩后, 加入水。粗产物用乙酸乙酯萃取, 用盐水洗涤, 再用  $MgSO_4$  干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷 (20:80) 作为洗脱剂。该结构通过  $^1H-NMR(CDCl_3)$  谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

10

0.98 (t, 3H), 1.54-1.64 (m, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.76 (t, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.98 (s, 1H).

**22. b. 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮肟-0-乙酸酯**

将 2.0g (9.56mmol) 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮肟溶解在 10ml  
15 的四氢呋喃 (THF) 中并使溶液在冰浴中冷却。连续加入乙酰氯 (0.75ml, 10.5mmol) 和三乙胺 (2.0ml, 14.3mmol) 并使反应溶液在 0℃ 下搅拌 1 小时, 然后倒入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取, 用盐水洗涤, 再用  $MgSO_4$  干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷 (20:80) 作为洗脱剂。产物为无色的油。该结构通过  $^1H-NMR(CDCl_3)$  谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

20

0.98 (t, 3H), 1.56-1.64 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.81 (t, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.65 (d, 2H).

**实施例 23: 1-(4-苯硫基-苯基)-丁-1-酮肟-0-乙酸酯**

在分子式 III 中:  $R_1'=C_3H_7$ ;  $R_2=COCH_3$ ;  $R_4', R_6'=H$ ;  $R_5'=-S-C_6H_5$

按照实施例 22 中描述的方法使用 1-(4-苯硫基-苯基)-丁-1-酮作  
25 为原料制备该化合物。该结构通过  $^1H-NMR(CDCl_3)$  谱来确定。  $\delta$  [ppm]:  
1.04 (t, 3H), 1.71 (m, 2H), 2.93 (t, 2H), 7.32-7.52 (m, 9H),  
7.62 (t, 1H), 7.70 (d, 2H), 8.10 (d, 2H).

**实施例 24: 肱基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-乙酸酯**

在分子式 III 中:  $R_1'=COOC_2H_5$ ;  $R_2=COCH_3$ ;  $R_4', R_6'=H$ ;  $R_5'=SCH_3$

**24. a. (4-甲硫基-苯基)-氧代-乙酸乙酯**

将 37.5g(0.3mol) 苯硫基甲烷和 41.4g(0.3mol) 氯氧乙酸乙酯溶  
 5 解在 200ml 的二氯甲烷中, 然后在 0℃ 下逐滴加入到 60g(0.45mol) 三  
 氯化铝于 350ml 二氯甲烷的悬浮液中。该溶液在室温下搅拌过夜然后  
 加热回流 2 小时。冷却到室温后, 将反应混合物倒入 100ml 浓 HCl 和  
 冰/水的混合物中。在用二氯甲烷萃取后, 有机相用水和碳酸氢钠洗  
 10 涤, 再用硫酸镁干燥。过滤掉盐并蒸馏去溶剂得到 52.3g(78%) 黄色  
 油状的 (4-甲硫基-苯基)-氧代-乙酸乙酯。该油用于下一步反应而无需  
 再纯化。该结构通过  $^1H-NMR(CDCl_3)$  谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

7.87 (d,2H), 7.24 (d,2H), 4.39 (q,2H), 2.48 (s,2H), 1.37

(t,3H).

**15 24. b. 肱基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯**

将 22.4g(0.1mol) (4-甲硫基-苯基)-氧代-乙酸乙酯和  
 7.6g(0.1mol) 羟铵盐酸盐溶解于 180ml 吡啶中, 并使混合物在室温下  
 搅拌 16 小时。黄色溶液用水和乙酸乙酯稀释, 分离出有机相并用乙酸  
 乙酯萃取水相数次。合并的有机萃取液用稀盐酸和水洗涤, 并蒸发去  
 20 溶剂。由此得到 24g(100%) 粗肱基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯 (混  
 合物中 E 和 Z-异构体比为 66:34), 并用于下一步反应而无需再纯化。  
 该结构通过  $^1H-NMR(CDCl_3)$  谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

7.46 (d,2H), 7.19 (d,2H), 4.44 (E) and 4.32 (Z) (two

d,2H) 2.47 (Z) and 2.46 (E) (s,3H) 1.37 (E) and 1.28 (Z) (t,3H).

**25 24. c. 肱基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-乙酸酯**

将 14.35g(0.06mol) 粗肱基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯 和  
 9.1g(0.09mol) 三乙胺溶解于 100ml THF 中。在 0℃ 下加入溶于 10ml THF  
 的 5.2g(0.066mol) 乙酰氯。将悬浮液加热至室温并搅拌过夜。用乙酸

乙酯和水稀释反应混合物，再用乙酸乙酯萃取水相数次，合并的有机相用盐水和水洗涤并用  $MgSO_4$  干燥。蒸馏去溶剂后，得到油状的粗产物，通过在硅胶上过滤进行纯化。得到黄色油状的 11.2g (66%) 脞基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-乙酸酯。 $^1H-NMR$  谱显示出混合物中 (E) 和 (Z) 异构体比为 70:30。该结构通过  $^1H-NMR(CDCl_3)$  谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

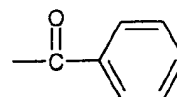
7.59

和 7.43 (d,2H), 4.44 和 4.35 (q,2H), 2.48 和 2.47 (s,3H), 2.15 和 2.13 (s,3H) 1.33 和 1.32 (t,3H).

元素分析	%C	%H	%N	%S
计算值	55.50	5.37	4.98	11.40
实测值	55.54	5.46	4.95	11.41

### 15 实施例 25: 脞基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-苯甲酸酯

在分子式 III 中:  $R_1'=COOC_2H_5$ ;  $R_2=$



$R_4', R_6'=H$ ;  $R_5'=SCH_3$

正如在实施例 24. c. 中描述的那样，将 12.3g (0.05mol) 脞基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-乙酸酯与 7.95g (0.056mol) 苯甲酰氯进行反应。得到 17.5g 棕色油状粗产物，再通过闪硅胶色谱进行纯化 (洗脱剂: 石油醚/乙酸乙酯 5:1, 然后 3:1)。第一馏分 (黄色油状, 5.4g, 31%) 通过  $^1H-NMR$  鉴定为纯的脞基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-苯甲酸酯的 (E)-异构体。

第二馏分 (黄色油状, 7.6g, 44%) 被鉴定为脞基-(4-甲硫基-苯基)-乙酸乙酯-O-苯甲酸酯 (E) 异构体和 (Z) 异构体 45:55 的混合物。

馏分1 ((E)-异构体)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 8.01 (d,2H), 7.68 (d,2H), 7.57 (t,1H), 7.48 (t,2H), 7.25 (d,2H), 4.49 (q,2H), 2.49 (s,3H), 1.38 (t,3H).

元素分析	%C	%H	%N	%S
计算值	62.96	4.99	4.08	9.34
实测值	62.98	4.99	3.97	9.20

5

馏分2 ((E)和(Z)-异构体):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 8.01 和 7.89 (d,2H), 7.68-7.20 (7H), 4.49 和 4.39 (q,2H), 2.52 和 2.49 (s,3H), 1.40 和 1.38 (t,3H).

元素分析	%C	%H	%N	%S
计算值	62.96	4.99	4.08	9.34
实测值	62.79	4.90	4.34	9.25

10

### 实施例 26: 脞基-(3,4-二甲氧基-苯基)-乙酸乙酯-O-乙酸酯

在分子式 III 中:  $\text{R}_1'=\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2=\text{COCH}_3$ ,  $\text{R}_4'=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}_5'=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}_6'=\text{H}$

#### 26. a. (3,4-二甲氧基-苯基)-氧代-乙酸乙酯

该化合物的制备类似于实施例 24. a. 中描述的方法, 使用邻二甲氧基苯代替苯硫基甲烷作为原料. 产率: 74% (橙色油). 该结构通过  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 谱来证实.  $\delta$  [ppm]:

7.58 (dxd,1H), 7.53 (d,1H), 6.87 (d,1H),  
4.38 (q,2H), 3.92 (s,3H), 3.89 (s,3H), 1.37 (q,3H).

#### 26. b. (3,4-二甲氧基-苯基)-脞基-乙酸乙酯

按照实施例 24. b. 中描述的方法由 (3,4-二甲氧基-苯基)-氧代-乙酸乙酯制备该化合物, 得到产率为 83% 的 (E) 和 (Z) 异构体 80:20 的混合物.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 8.43 (broad s,1H), 7.18 和 7.17 (d,1H), 6.99 (dxd,1H),  
6.83 (d,1H), 4.44 和 4.33 (q,2H), 3.90, 3.89, 3.87, 3.86 (s,6H), 1.38, 1.36 (t,3H).

#### 26. c. 2-(3,4-二甲氧基-苯基)-2-乙酰脞基-乙酸乙酯

如实施例 24. c. 中所描述的, 将 (3,4-二甲氧基-苯基)-脞基-乙酸乙酯与乙酰氯反应. 得到 79% 产率的黄色液体产物.  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 显示出混合物中 (E) 和 (Z) 异构体比为 85:15:

δ [ppm]: 7.38

和 7.32 (d,1H), 7.15-7.10 (1H), 6.88 和 6.83 (d,1H), 4.44 和 4.35 (q,2H), 3.87, 3.86, 3.84, 3.83 (s,6H), 2.27 和 2.16 (s,3H), 1.37 和 1.32 (d,3H).

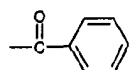
元素分析	%C	%H	%N
计算值	56.95	5.80	4.74
实测值	56.71	5.76	4.88

5

### 实施例 27: 2-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苯甲酰肼基-苯甲酸乙酯

在分子式 III 中:  $R_1' = \text{COOCH}_3$ ,  $R_2 =$

10



$R_4' = \text{OCH}_3$ ,  $R_5' = \text{OCH}_3$ ,  $R_6' = \text{H}$

如实施例 25 中所描述的, 由 (3,4-二甲氧基-苯基)-肼基-乙酸乙酯与苯甲酰氯反应制备该化合物。从甲苯中结晶出该固体产物, 得到  
15 纯 (E)-异构体的白色固体, 熔点 98 - 99°C (产率: 49%)。蒸发母液得到 43% 的黄色液体, 根据  $^1\text{H-NMR}$  谱, 该液体为 (E) 和 (Z) 异构体 55:45 的粗混合物。

$^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ),

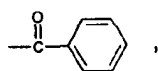
(E)-isomer, δ [ppm]: 8.02 (d,1H), 7.57, 7.49 (d), 7.48 (t,3H), 7.13 (d,1H), 6.87 (d,2H), 4.49  
20 (q,2H), 3.94 (s,3H), 3.92 (s,3H), 1.39 (t,3H).

元素分析	%C	%H	%N
计算值	63.86	5.36	3.92
实测值	63.95	5.37	3.75

25

### 实施例 28: 1-(4-甲硫基-苯基)-丁-1-酮肼-O-苯甲酸酯

在分子式 III 中:  $R_1' = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $R_2 =$



$R_4', R_6' = H$  ,  $R_5' = SCH_3$

如实施例 22b 中所描述的, 用苯甲酰氯代替乙酰氯制备该化合物。得到油状的产物, 在室温下静置固化(熔点 48 - 53°C)。该结构通过  $^1H$ -NMR 谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

1.04

(t, 3H), 1.71 (dt, 2H), 2.52 (s, 3H), 2.94 (t, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.51 (t, 2H), 7.62 (t, 1H), 7.74 (d, 2H), 8.11 (d, 2H).

5

**实施例 29:** 1-(4-苯硫基-苯基)-辛-1-酮脞-0-乙酸乙酯

在分子式 III 中:  $R_1' = C_7H_{15}$ ,  $R_2 = COCH_3$ ,  $R_4', R_6' = H$  ,  $R_5' = SC_6H_5$

如实施例 22b 中所描述的, 从相应的酮制备该化合物。得到油状的产物。该结构通过  $^1H$ -NMR 谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

10

0.87 (t, 3H), 1.20-1.39 (m, 8H), 1.49-1.60 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.79 (t, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.31-7.38 (m, 3H), 7.42 (d, 2H), 7.61 (d, 2H).

**实施例 30:** 1-(4-苯硫基-苯基)-辛-1-酮脞-0-苯甲酸酯

在分子式 III 中:  $R_1' = C_7H_{15}$ ,  $R_2 = CO-C_6H_5$ ,  $R_4', R_6' = H$ ,  $R_5' = SC_6H_5$

如实施例 29 中所描述的, 用苯甲酰氯代替乙酰氯制备该化合物。该结构通过  $^1H$ -NMR 谱来确定。  $\delta$  [ppm]:

15

0.85 (t, 3H),

1.25-1.44 (m, 8H), 1.65 (t, 2H), 2.94 (t, 2H), 7.20-7.45 (m, 7H), 7.50 (t, 2H), 7.62 (t, 1H), 7.69 (d, 2H), 8.10 (d, 2H).

**实施例 31:** 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-乙酮脞-0-乙酸酯

在分子式 III 中:  $R_1' = CF_3$ ,  $R_2 = COCH_3$ ,  $R_4' = R_6' = H$ ,  $R_5' = SCH_3$

20 **31.1** 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-乙酮

向含有 50.0g (403mmol) 苯硫基甲烷和 49.2g (403mmol) 4-二甲基氨基吡啶的 500ml  $CH_2Cl_2$  中, 在 0°C 下小心地加入 84.6g (403mmol) 三氟乙酰, 接着加入 123g (926mmol)  $AlCl_3$ 。反应混合物在室温下搅拌过夜, 然后倒入冰中。用  $CH_2Cl_2$  萃取后, 有机相用水、氯化铵水溶液和

盐水洗涤，然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。过滤并蒸发去溶剂后，得到 50.0g 黄色固体 (56%)。该固体用于下一步反应而无需再纯化。该结构通过  $^1\text{H}$ -NMR 谱 ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 来确定：

d 2.55 (s, 3H), 7.32 (d, 2H),

7.97 (d, 2H).

5

### 31.2 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-乙酮肟

将 49.3g (224mmol) 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-乙酮溶解于 250ml 的热乙醇中。向该溶液中逐滴加入氯化羟铵 (16.3g, 235mmol) 和乙酸钠 (31.2g, 381mmol) 在 125ml 水中的溶液，然后使反应溶液在回流状态下搅拌 6.5 小时。通过旋转蒸发器浓缩反应混合物并倒入冰/水中。过滤得到黄色固体并用水洗涤。在减压下干燥后，从己烷-乙酸乙酯中重结晶获得 28.4g 白色固体 (54%)。该结构通过  $^1\text{H}$ -NMR 谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 来确定， $\delta$  [ppm]::

d 2.51 (s, 3H), 7.31 (d, 2H), 7.49 (d, 2H), 8.80 (broad s, 1H).

15

### 31.3: 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-乙酮肟-O-乙酸酯

在  $0^\circ\text{C}$  下，向 2, 2, 2-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-乙酮肟 (2.00g, 8.50mmol) 和乙酰氯 (0.734g, 9.35mmol) 的在 30ml THF 中的溶液中逐滴加入三乙胺 (1.29g, 12.8mmol)。在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 3 小时后，将反应混合物倒入冰/水中。产物用乙酸乙酯萃取，有机相用  $\text{NaHCO}_3$  水溶液和盐水洗涤，然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。过滤和蒸发去溶剂后，目标产物通过硅胶色谱柱进行纯化，使用乙酸乙酯-己烷 (1:9) 作为洗脱剂。得到 1.20g 无色的油 (51%)。该结构通过  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 谱来确定， $\delta$  [ppm]:

25

d 2.11

(s, 3H), 2.45 (s, 3H), 7.24 (d, 2H), 7.32 (d, 2H).

### 实施例 32: 2, 2, 2-三氟-1-(4-苯硫基-苯基)-乙酮肟-O-乙酸酯

在分子式 III 中:  $\text{R}_1'=\text{CF}_3$ ,  $\text{R}_2=\text{COCH}_3$ ,  $\text{R}_4'=\text{R}_6'=\text{H}$ ,  $\text{R}_5'=\text{SC}_6\text{H}_5$

### 32.1 2,2,2-三氟-1-(4-苯硫基-苯基)-乙酮

向含有 37.3g (200mmol) 二苯硫和 36.7g (300mmol) 4-二甲基氨基吡啶的 500ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 在  $0^\circ\text{C}$  下小心地加入 63.0g (300mmol) 三氟乙酮, 接着加入 92.0g (690mmol)  $\text{AlCl}_3$ 。反应混合物在室温下搅拌过夜, 5 然后倒入冰中。用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取后, 有机相用水、氯化铵水溶液和盐水洗涤, 随后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。过滤并蒸发去溶剂后, 得到 54.1g 棕色油。将 10g 这样的粗产物加入到硅胶色谱柱中, 使用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -己烷 (1:4) 作为洗脱剂。得到 7.40g 黄色的油 (13%)。

$^1\text{H-NMR}$

( $\text{CDCl}_3$ , ppm): d 7.19 (d, 2H), 7.45-7.49 (m, 3H), 7.54-7.758 (m, 2H), 7.90 (d, 2H).

10

### 32.2 2,2,2-三氟-1-(4-苯硫基-苯基)-乙酮肟

将 6.21g (22.0mmol) 2,2,2-三氟-1-(4-苯硫基-苯基)-乙酮溶解于 25ml 的热乙醇中。向该溶液中逐滴加入氯化羟铵 (1.61g, 23.1mmol) 和乙酸钠 (3.07g, 37.4mmol) 在 12.5ml 水中的溶液, 然后使反应溶液 15 在回流状态下搅拌 6 小时。通过旋转蒸发器浓缩反应混合物并倒入冰/水中。过滤得到白色固体并用水洗涤。在减压下干燥后, 从己烷- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中重结晶获得 4.1g 白色固体 (63%)。该结构通过  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 来确定,  $\delta$  [ppm]:

d 7.26 (d, 2H), 7.36-7.44 (m, 5H), 7.48-7.51 (m, 2H), 8.78 (s, 1H).

20

### 32.3: 2,2,2-三氟-1-(4-苯硫基-苯基)-乙酮肟-O-乙酸酯

在  $0^\circ\text{C}$  下, 向有 2,2,2-三氟-1-(4-苯硫基-苯基)-乙酮肟 (1.50g, 5.05mmol) 和乙酰氯 (0.436g, 5.56mmol) 的 THF (25ml) 溶液中逐滴加入三乙胺 (0.766g, 7.57mmol)。在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 3 小时后, 将反应混合物 25 倒入冰/水中。产物用乙酸乙酯萃取, 有机层用  $\text{NaHCO}_3$  水溶液和盐水洗涤, 然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。过滤和蒸发去溶剂后, 目标产物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -己烷 (1:1) 作为洗脱剂。得到 0.91g 白色固体 (53%), 为顺和反异构体混合物。根据  $^1\text{H NMR}$ , 主要异构体与次要异构体的比例为 87:13。  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$  [ppm]: d 2.18

和 2.28 (s, 3H), 7.24 (d, 2H), 7.34-7.53 (m, 7H). 归属为主要异构体的信号如下. d 2.18 (s, 3H), 7.34 (d, 2H), 7.53 (dd, 2H). 固体的熔点为 76 - 80°C.

**实施例 33: 1-(4-苯硫基-苯基)-癸-1-酮肟 O-五氟苯甲酸酯**

- 5 在分子式 III 中:  $R_1' = C_9H_{19}$ ,  $R_2 = COC_6F_5$ ,  $R_4' = R_6' = H$ ,  $R_5' = SC_6H_5$   
 在 0°C 下, 向含有 1-(4-苯硫基-苯基)-癸-1-酮肟 (2.00g, 5.63mmol) 和五氟苯甲酰氯 (1.43g, 6.19mmol) 的 THF (25ml) 溶液中逐滴加入三乙胺 (0.85g, 8.45mmol). 在 0°C 下搅拌 1 小时后, 将反应混合物倒入冰/水中. 产物用乙酸乙酯萃取, 有机层用  $NaHCO_3$  水溶液和  
 10 盐水洗涤, 然后用无水  $MgSO_4$  干燥. 过滤和蒸发去溶剂后, 目标产物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷 (1:4) 作为洗脱剂. 得到 2.08g 熔点为 56 - 59°C 的白色固体 (67%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: d 0.86 (t, 3H), 1.2-1.4 (m, 12H), 1.56 (broad s, 2H), 2.84 (t, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.35-7.38 (m, 3H), 7.45 (dd, 2H), 7.64 (d, 2H).

- 15 **实施例 34: 3,3,3-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-丙-1-酮肟 O-乙酸酯**

在分子式 III 中:  $R_1' = CF_3CH_2$ ,  $R_2 = COCH_3$ ,  $R_4' = R_6' = H$ ,  $R_5' = SCH_3$

**34.1 N,N-二甲基-N'-(4-甲硫基-苯亚甲基)-胍**

- 将 7.44g (48.9mmol) 4-甲硫基苯甲醛和 4.0ml (52.7mmol) 1,1-二甲基胍溶解于甲苯 (50ml) 中, 并加热至回流 2.5 小时. 冷却后在反应混合物中加入盐水, 并用甲苯萃取出产物. 浓缩甲苯层并将残余物加入到硅胶色谱柱中, 使用丙酮-己烷 (1:20) 作为洗脱剂. 得到 9.07g 浅黄色的油 (96%).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: d 2.48 (s, 3H), 2.96 (s, 6H), 7.20 (s, 1H), 7.21 (d, 2H), 7.49 (d, 2H).

- 25 **34.2 3,3,3-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-丙-1-酮**

在 0°C 下用 20 分钟的时间将 64ml (453mmol) 三氟乙酐逐滴加入到 8.68g (44.7mmol) N,N-二甲基-N'-(4-甲硫基-苯亚甲基)-胍的吡啶溶

液中。然后，将反应溶液缓慢加热至室温并搅拌过夜。过量的三氟乙酐和吡啶通过真空蒸发除去。将残余物溶解于 200ml 乙腈和 200ml 6N 的 HCl 水溶液中。在室温下搅拌过夜后，用 NaHCO<sub>3</sub> 中和反应溶液。除去乙腈得到白色固体，过滤并用水洗。产物通过硅胶色谱柱进行纯化，  
5 使用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-己烷(1:1)作为洗脱剂。得到 3.18g 熔点为 118-120°C 的白色固体(30%)。

<sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: d 2.54 (s, 3H), 3.75 (q, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.84 (d, 2H).

### 34.3 3,3,3-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-丙-1-酮脞

10 将氯化羟铵(1.07g, 15.4mmol)和乙酸钠(1.85g, 22.5mmol)溶解于 10ml 水中。向该溶液中加入含有 2.35g(10.0mmol) 3,3,3-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-丙-1-酮的 30ml 乙醇。将反应混合物加热至回流 6.5 小时。通过旋转蒸发器浓缩反应混合物并倒入水中。产物用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，有机层用水洗涤，然后用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。蒸发去溶剂后，  
15 产物通过硅胶色谱柱进行纯化，使用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-己烷(2:1)作为洗脱剂。得到 1.48g 熔点为 106-107°C 的白色固体(59%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: d 2.51 (s,

3H), 3.73 (q, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 8.23 (s, 1H).

### 34.4: 3,3,3-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-丙-1-酮脞-O-乙酸酯

20 在 0°C 下，向含有 3,3,3-三氟-1-(4-甲硫基-苯基)-丙-1-酮脞(1.12g, 4.50mmol)和乙酰氯(0.35ml, 4.92mmol)的 THF(10ml)溶液中逐滴加入吡啶(0.40ml, 4.95mmol)。在室温下搅拌过夜后，将反应混合物倒入水中。产物用 THF 萃取，有机层用 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液和盐水洗涤，然后用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。过滤和蒸发去溶剂后，目标产物通过硅胶  
25 色谱柱进行纯化，使用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-己烷(2:1)作为洗脱剂，得到 0.997g 熔点为 70-71°C 的浅黄色固体(76%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: d 2.28 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 3.75 (q, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.69 (d, 2H).

**实施例 35: 1-(4-甲硫基-苯基)-2-苯基-乙酮肟 O-乙酸酯**

在分子式 III 中:  $\text{R}_1'=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_2=\text{COCH}_3$ ,  $\text{R}_4'=\text{R}_6'=\text{H}$ ,  $\text{R}_5'=\text{SCH}_3$

5 **35.1 1-(4-甲硫基-苯基)-2-苯基-乙酮**

将用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5ml) 稀释的苯硫基甲烷 (6.22g, 50mmol) 加入到含有  $\text{AlCl}_3$  (6.8g, 51mmol) 的 45ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  悬浮液中。在  $0^\circ\text{C}$  下用 5 分钟的时间逐滴加入苯乙酰氯 (7.73g, 50.0mmol) 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15ml) 溶液。然后将反应溶液缓慢加热至室温并搅拌过夜。将反应溶液倒入冰中。得到  
10 的白色沉淀用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取, 有机层用水和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液洗涤, 然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。蒸发去溶剂后, 残余物通过从己烷 -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中重结晶进行纯化。得到 10.4g 白色固体 (86%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: d 2.50 (s, 3H), 4.23 (s, 2H), 7.22-7.27 (m, 5H), 7.32 (t, 2H), 7.91 (d, 2H)

15 **35.2 1-(4-甲硫基-苯基)-2-苯基-乙酮肟**

将氯化羟铵 (4.19g, 60.2mmol) 和乙酸钠 (7.42g, 90.4mmol) 溶解于 20ml 水中。向该溶液中加入含有 9.72g (40.1mmol) 1-(4-甲硫基-苯基)-2-苯基-乙酮的 60ml 乙醇。将反应混合物加热至回流 18.5 小时。通过旋转蒸发器浓缩反应混合物并倒入水中。过滤得到白色固体  
20 并用水洗涤。在减压下干燥后, 从己烷 -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中重结晶获得 7.32g 白色固体 (71%)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: d 2.45 (s, 3H), 4.20 (s, 2H), 7.16-7.20 (m, 3H), 7.24-7.27 (m, 4H), 7.54 (d, 2H), 9.03 (s, 1H).

**35.3: 1-(4-甲硫基-苯基)-2-苯基-乙酮肟-O-乙酸酯**

25 在  $0^\circ\text{C}$  下, 向含有 1-(4-甲硫基-苯基)-2-苯基-乙酮肟 (2.64g,

10.3mmol)和乙酰氯(0.8ml, 11.3mmol)的 THF(20ml)溶液中逐滴加入吡啶(1.0ml, 12.4mmol)。在室温下搅拌过夜后, 将反应混合物倒入水中。产物用 THF 萃取, 有机层用 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液和盐水洗涤, 然后用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。过滤和蒸发去溶剂后, 目标产物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作为洗脱剂, 得到 2.79g 熔点为 57-59℃ 的白色固体(91%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: d 2.20 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 4.20 (s, 2H), 7.16-7.23 (m, 5H), 7.26 (dd, 2H), 7.67 (d, 2H).

10 实施例 36: 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,2,8,9-四酮 2,8-二脞二(0-乙酸酯)

在分子式 II 中: M=-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-; R<sub>2</sub>=-COCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> = H; R<sub>5</sub>=-SCH<sub>3</sub>

### 36.1 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮

15 将苯硫基甲烷(23.5ml, 0.20mol)加入到 AlCl<sub>3</sub>(27.3g, 0.205mol)在 200ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的悬浮液中。缓慢逐滴加入壬二酰氯(19.7ml, 0.10mol), 同时在冰浴中冷却反应混合物, 并使反应溶液在室温下搅拌 19 小时。然后将反应溶液倒入冰水中。过滤生成的白色沉淀, 粗产物用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 从滤液中萃取出来, 并用盐水洗涤, 再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。残余物通过从 i-Pr<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub> 中重结晶进行纯化。获得白色固体产物。

20

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: δ

1.35-1.43 (m, 6H), 1.72 (t, 4H), 2.52 (s, 6H), 2.91 (t, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.87 (d, 4H)

### 36.2 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,2,8,9-四酮 2,8-二脞

25 将 5.0g(12.5mmol) 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮溶解于 120ml 叔丁基甲基醚和 200ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中。将 HCl 气体鼓泡入混合物中, 并连续鼓泡入亚硝酸甲酯气体 0.5 小时。完成鼓泡后, 将反应溶液倒入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取, 用水和盐水洗涤, 再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。残余物通过从甲醇中重结晶进行纯化。获得浅黄色固体产物。

<sup>1</sup>H

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ [ppm]: 1.25 (m, 2H), 1.41 (m, 4H), 2.45 (s, 6H), 2.50 (t, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.69 (d, 4H).

### 36.3 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,2,8,9-四酮 2,8-二脞二(0-乙酸酯)

- 5 将乙酰氯(0.33ml, 4.58mmol)和三乙胺(0.91ml, 6.54mmol)加入到 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,2,8,9-四酮 2,8-二脞 (1.0g, 2.18mmol)在 35ml 的 THF 中的溶液中。在 0℃下搅拌 3 小时后,过滤生成的固体。浓缩粗产物并通过硅胶色谱柱进行纯化,使用乙酸乙酯-己烷(1:4-2:3)作为洗脱剂。得到粘稠油状产物。

10

<sup>1</sup>H

NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 1.40-1.49 (m, 2H), 1.52-1.64 (m, 4H), 2.25 (s, 6H), 2.52 (s, 6H), 2.76 (t, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.98 (d, 4H).

### 实施例 37: 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮二脞二(0-乙酸酯)

在分子式 IV 中: M=-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-; R<sub>2</sub>=-COCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub>', R<sub>6</sub>' = H; R<sub>5</sub>'=-SCH<sub>3</sub>

### 37.1 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮二脞

- 15 将 8.0g(20mmol) 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮溶解于 400ml 热乙醇和 70ml 热的 THF 中。然后加入氯化羟铵(2.9g, 42mmol)和乙酸钠(5.6g, 68mmol)在 70ml 水中的溶液,使反应溶液在 100℃下搅拌 3 小时。冷却和浓缩后,加入水。粗产物用乙酸乙酯萃取,并用盐水洗涤,再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。残余物通过从甲醇中重结晶进行  
20 纯化。获得白色固体产物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 1.30-1.40 (m, 6H), 1.48-1.58 (m, 4H), 2.50 (s, 6H), 2.75 (t, 4H), 7.23 (d, 4H), 7.52 (d, 4H).

### 37.2 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮二脞二(0-乙酸酯)

将乙酰氯(0.69ml, 9.74mmol)和三乙胺(1.9ml, 13.9mmol)加入

到 1,9-双-(4-甲硫基-苯基)-壬-1,9-二酮二肟 (2.0g, 4.64mmol) 的在 20ml THF 中的溶液中。在 0℃ 下搅拌 30 分钟后, 过滤生成的固体。浓缩粗产物并通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷(1:4-2:3) 作为洗脱剂。得到粘稠油状产物。

5

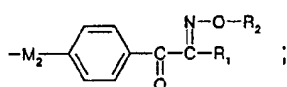
<sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 1.27-1.40 (m, 6H), 1.48-1.58 (m, 4H), 2.25 (s, 6H), 2.50 (s, 6H), 2.80 (t, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.63 (d, 4H).

**实施例 38** 1-[4-[4-(2-乙酰氧亚氨基-丁酰基)-苯硫基]-苯基]-丁-1,2-二酮 2-肟 0-乙酸酯

在分子式 I 中: R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub> = -COCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> = H; R<sub>5</sub> = SR<sub>9</sub>; R<sub>9</sub> =

10



M<sub>2</sub> = 直接键

**38.1** 1-[4-(4-丁酰基-苯硫基)-苯基]-丁-1-酮

将二苯硫(33.3ml, 0.20mol)加入到 AlCl<sub>3</sub>(54.7g, 0.41mol)在 350ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的悬浮液中。在冰浴中缓慢逐滴加入正丁酰氯(41.4ml, 0.40mol), 并使反应溶液在室温下搅拌 15 小时。然后将反应溶液倒入冰水中。粗产物用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取, 并用 1N NaOH 和盐水洗涤, 再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。获得白色固体产物。

20

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 1.00 (t, 6H), 1.77 (tq, 4H), 2.92 (t, 4H), 7.40 (d, 4H), 7.90 (d, 4H).

**38.2** 1-[4-[4-(2-肟基-丁酰基)-苯硫基]-苯基]-丁-1,2-二酮 2-肟

将 20g(61mmol) 1-[4-(4-丁酰基-苯硫基)-苯基]-丁-1-酮溶解于 300ml 叔丁基甲基醚和 50ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中。将 HCl 气体鼓泡入混合物中, 并连续鼓泡入亚硝酸甲酯气体 0.5 小时。完成鼓泡后, 将反应溶液倒

25

入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取，用水和盐水洗涤，再用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化，使用乙酸乙酯-己烷(1:8-1:3)作为洗脱剂。获得黄色固体产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 1.15 (t, 6H), 2.73 (q, 4H), 7.35 (d, 4H), 7.84 (d, 4H), 8.40 (bs, 2H).

5

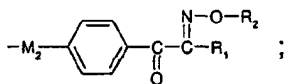
### 38.3 1-{4-[4-(2-乙酰氧亚氨基-丁酰基)-苯硫基]-苯基}-丁-1,2-二酮 2-肟 0-乙酸酯

将乙酰氯(2.0ml, 28.6mmol)和三乙胺(5.7ml, 40.8mmol)加入到1-{4-[4-(2-肟基-丁酰基)-苯硫基]-苯基}-丁-1,2-二酮 2-肟 (5.0g, 13.6mmol)在20ml THF中的溶液中。在0℃下搅拌30分钟后，过滤生成的固体。浓缩粗产物并通过硅胶色谱柱进行纯化，使用乙酸乙酯-己烷(1:8-1:3)作为洗脱剂。得到浅黄色油状产物。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 1.18 (t, 6H), 2.27 (s, 6H), 2.80 (q, 4H), 7.44 (d, 4H), 8.04 (d, 4H).

### 15 实施例 39 1-{4-[4-(2-苯甲酰氧亚氨基-丁酰基)-苯硫基]-苯基}-丁-1,2-二酮 2-肟 0-苯甲酸酯

在分子式 I 中:  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = -\text{CO}-\text{苯基}$ ;  $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_7 = \text{H}$ ;  $\text{R}_5 = \text{SR}_9$ ;  $\text{R}_9 =$



20

$\text{M}_2 =$  直键

将苯甲酰氯(4.72ml, 40.7mmol)和三乙胺(8.5ml, 61mmol)加入到1-{4-[4-(2-肟基-丁酰基)-苯硫基]-苯基}-丁-1,2-二酮 2-肟 (7.45g, 20.3mmol)在40ml THF中的溶液中。在0℃下搅拌50分钟后，将反应溶液倒入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取，用水洗涤，再用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化，使用乙酸乙酯-己烷

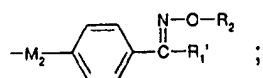
25

- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1:9:0-1:3:1)作为洗脱剂。获得浅黄色固体产物,熔点为 110 - 113℃.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 1.28 (t, 6H), 2.93 (q, 4H), 7.45-7.56 (m, 8H), 7.65 (t, 2H), 8.08-8.18 (m, 8H).

5 **实施例 40** 1-{4-[4-(1-乙酰氧亚氨基-丁基)-苯硫基]-苯基}-丁-1-酮肟 O-乙酸酯

在分子式 III 中: R<sub>1</sub>'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R<sub>2</sub>= -COCH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub>', R<sub>6</sub>'=H; R<sub>5</sub>=SR<sub>9</sub>; R<sub>9</sub>=



10 M<sub>2</sub> = 直接键

**40.1** 1-{4-[4-(1-肟基-丁基)-苯硫基]-苯基}-丁-1-酮肟

将 20g (61.3mmol) 1-[4-(4-丁酰基-苯硫基)-苯基]-丁-1-酮溶解于 140ml 的热乙醇中。然后加入氯化羟铵(8.55g, 123mmol)和乙酸钠(17.1g, 208mmol)在 70ml 水中的溶液,使反应溶液在 100℃下搅拌  
15 2 小时。冷却和浓缩后加入水。粗产物用乙酸乙酯萃取,用盐水洗涤,再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。残余物通过从甲醇中重结晶进行纯化。获得白色固体产物(异构体混合物)。〈主要异构体〉

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 0.98 (t, 6H), 1.61 (tq, 4H), 2.76 (t, 4H), 7.34 (d, 4H), 7.55 (d, 4H).

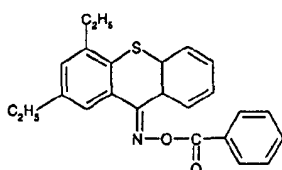
20 **40.2** 1-{4-[4-(1-乙酰氧亚氨基-丁基)-苯硫基]-苯基}-丁-1-酮肟 O-乙酸酯

将乙酰氯(2.1ml, 29.4mmol)和三乙胺(5.9ml, 42mmol)加入到 1-[4-[4-(1-肟基-丁基)-苯硫基]-苯基]-丁-1-酮肟(5.0g, 14.0mmol)在 40ml THF 中的溶液中。在 0℃下搅拌 30 分钟后,过滤生  
25 成的固体。浓缩粗产物并通过硅胶色谱柱进行纯化,使用乙酸乙酯-己烷(1:4-2:5)作为洗脱剂。得到无色油状产物。

<sup>1</sup>H

NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 0.99 (t, 6H), 1.60 (tq, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.81 (t, 4H), 7.35 (d, 4H), 7.66 (d, 4H).

#### 实施例 41 2,4-二乙基-噻吨-9-酮肟 O-苯甲酸酯



5

(R<sub>1</sub>'为 SR<sub>9</sub>, 通过基团 R<sub>9</sub>与带有 R<sub>4</sub>'和 R<sub>6</sub>'基的苯环碳原子形成环)

#### 41.1 2,4-二乙基-噻吨-9-酮肟

将 7.0g (26mmol) 2,4-二乙基-噻吨-9-酮溶解于 15ml 的热乙醇和 15ml 吡啶中。然后加入氯化羟铵 (3.6g, 52mmol), 并使反应溶液在 115  
10 °C 下搅拌 21 小时。冷却后加入水。粗产物用乙酸乙酯萃取, 用水洗涤, 再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷 (1:30-1:10) 作为洗脱剂。获得浅黄色固体产物 (异构体混合物)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 1.23-1.32 (m, 6H), 2.65-2.72 (m, 2H), 2.77-2.86 (m, 2H), 7.12(s, 1H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.45 (dd, 1/2H), 7.53-7.55 (m, 1H), 7.80 (dd, 1/2H), 8.03 (d, 1/2H), 8.09-8.48 (bs, 1H), 8.34 (dd, 1/2H),

15

其中 1/2H 是指任一种异构体的 1 个氢原子。

#### 41.2 2,4-二乙基-噻吨-9-酮肟 O-苯甲酸酯

将苯甲酰氯 (1.1ml, 9.9mmol) 和三乙胺 (1.9ml, 13.5mmol) 加入到 2,4-二乙基-噻吨-9-酮肟 (2.56g, 9.0mmol) 在 10ml THF 中的溶  
20 液中。在 0°C 下搅拌 70 分钟后, 将反应溶液倒入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取, 用水洗涤, 再用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并浓缩。残余物通过硅胶色谱柱进行纯化, 使用乙酸乙酯-己烷 (1:20-1:8) 作为洗脱剂。获得黄色固体产物 (异构体混合物)。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,

$\delta$  [ppm]: 1.24-1.36 (m, 6H), 2.71-2.76 (q, 2H), 2.81-2.90 (m, 2H), 7.20 (d, 1/2H), 7.23 (d, 1/2H), 7.38-7.54 (m, 4H + 1/2H), 7.59-7.65 (m, 1H + 1/2H), 7.87 (m, 1/2H), 7.94 (m, 1/2H), 8.08 (t, 2H), 8.16 (dd, 1/2H), 8.22 (dd, 1/2H),

其中 1/2H 是指任一种异构体的 1 个氢原子。

#### 实施例 42:

5 通过混合下列组分制备可光固化的配制物:

200.0 份 (重量) 丙烯酸酯化的丙烯酰共聚物 ( $^{\text{RTM}}$ ACA200M, 由 Daicel 工业公司提供),

15.0 份 (重量) 二季戊四醇六丙烯酸酯 ((DPHA), 由 UCB 化学公司提供),

10 2.3 份 (重量) 被测试的光引发剂。

所有操作在黄光下进行。将配制物施加在铝板上。通过在对流烘箱中在 80℃ 加热 15 分钟除去溶剂。干膜的厚度是 25 $\mu\text{m}$ 。向该涂层施加乙酸薄膜, 在其上面放置具有 21 等级不同光密度的标准化测试负片 (Stouffer 梯级光楔)。样品用第二 UV-透明薄膜覆盖并且利用真空压在金属板上。使用 3kW 金属卤化物灯 (ORC, SMX $\times$ 3000 型) 在 60cm 15 距离将第一测试系列曝光 40 秒, 第二测试系列曝光 80 秒, 第三测试系列曝光 160 秒。曝光之后, 除去覆盖薄膜和蒙罩, 曝光胶片通过使用喷雾型显影器 (Walter Lemmen, T21 型) 用 1% 碳酸钠水溶液在 30 20 ℃ 显影 180 秒。所使用的引发剂系统的敏感度的特征在于显示显影之后保持的 (即聚合的) 最高级数。级数越高, 所测试系统的敏感度越好。

在上面描述的配制物中加入 0.23 份 (重量) 的 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 ( $^{\text{RTM}}$ QUANTACURE ITX, 国际生物合成公司) 进行另一测试系列。

25 结果列于表 2 中。

表2

实施例光 引发剂	光敏剂	经过下面的曝光时间 之后再再现的级数		
		40 秒	80 秒	160 秒
1	-	15	17	19
2	-	11	13	15
3	-	10	12	14
5	-	14	16	19
7	-	12	14	17
7	Quantacure ITX	13	15	17
8	-	12	14	17
10	-	15	17	20
11	-	12	14	16
12	-	12	14	15
13	-	12	14	15
14	-	15	17	19
15	-	12	14	16
18	-	10	12	14
19	-	10	12	14
20	-	11	13	15
29	Quantacure ITX	10	12	14
21	-	12	14	16

### 实施例 43

通过混合下列组分制备可光固化的配制物，该配制物用作干片抗蚀剂的模型：

45.1 份（重量） <sup>RTM</sup>SCRIPSET 540（苯乙烯-马来酸酐共聚物，  
5 由孟山都公司提供）

48.3 份（重量） 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

6.6 份（重量） 二丙烯酸戊二醇酯

105.2 份（重量） 丙酮

向混合物中加入 0.25%（基于固体含量）的 <sup>RTM</sup>QUANTACURE ITX，  
10 0.14%（基于固体含量）的二（二乙氨基）二苯甲酮和 3%（基于固  
体含量）的被测试的引发剂并且搅拌。所有操作都在黄光条件下进行。  
将加入引发剂的样品施加在铝箔上。在对流烘箱中在 60℃干燥 15 分  
钟除去溶剂。干燥之后膜厚是 35-40μm。将 76μm 厚的聚酯膜层合在  
15 干膜上并且在其上面放置具有 21 等级不同光密度的标准化测试负片  
（Stouffer 光楔）。样品用第二 UV-透明膜覆盖并且利用真空压在金  
属板上。使用 5kW 金属卤化物灯（M061, Staub AG）在 30cm 距离将  
第一测试系列曝光 10 秒，第二测试系列曝光 20 秒，第三测试系列曝  
光 40 秒。曝光之后，除去覆膜和蒙罩，曝光胶片通过使用喷雾型显影  
器（Walter Lemmen, T21 型）用 0.85% 碳酸钠水溶液在 35℃显影 8  
20 分钟。所使用的引发剂系统的敏感度的特征在于显示显影之后保持的  
（即聚合的）最高级数。级数越高，所测试系统的敏感度越好。

表 3

实施例光 引发剂	经过下面曝光时间之后再再现的级数		
	10 秒	20 秒	40 秒
29	12	14	16
21	13	15	17
23	12	14	16

### 实施例 44:

25 聚（甲基丙烯酸苄基酯-共-甲基丙烯酸）的制备

将 24 克甲基丙烯酸苄基酯，6 克甲基丙烯酸和 0.525 克偶氮二异  
丁腈（AIBN）溶于 90 毫升丙二醇 1-单甲基醚 2-乙酸酯（PGMEA）中。

将得到的反应混合物置于在 80℃ 预热的油浴中。在氮气下在 80℃ 搅拌 5 小时之后，将得到的粘性溶液冷却至室温并且不用进一步提纯即可使用。固体含量是约 25%。

通过混合下列组分制备光固化组合物：

- 5        200.0 份（重量） 甲基丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸的共聚物（甲基丙烯酸苄基酯：甲基丙烯酸 = 80：20（重量））的 25% 在丙二醇 1-单甲基醚 2-乙酸酯（PGMEA）中的溶液，其制备如上面描述；
- 50.0 份（重量） 二季戊四醇六丙烯酸酯（DPHA），由 UCB 化学公司提供）；
- 10       4.0 份（重量）光引发剂；和
- 150.0 份（重量） PGMEA。

所有操作在黄光下进行。使用带有金属丝缠棒的电敷料器将组合物施加在铝板上。在对流烘箱中在 100℃ 加热 2 分钟除去溶剂。干膜的厚度是约 2μm。向该涂层施用乙酸薄膜，在其上面放置具有 21 等级

15 不同光密度的标准化测试负片（Stouffer 梯级光楔）。样品用第二 UV-透明薄膜覆盖并且利用真空压在金属板上。将干涉滤光片置于其顶部以便在 365nm 和 405nm 选择波长。使用 250W 超高压汞灯（USHIO, USH-250BY）在 15cm 距离进行曝光。曝光之后，除去覆盖薄膜和蒙罩，

20 曝光胶片通过使用喷雾型显影器（Walter Lemmen, T21 型）用 1% 碳酸钠水溶液在 30℃ 显影 200 秒。所使用的引发剂系统的敏感度用在每个波长照射下固化需要的最小剂量表征，该值由具有被固化的最高数目的梯级的透射率计算。该剂量越小，在所选择波长处被测试的引发剂系统越敏感度。结果列于表 4 中。

表 4

	实施例光 引发剂	光敏剂	敏感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	
			在 365nm	在 405nm
5	2	-	4	161
	2	S-1	4	29
	4	-	129	>1000
	4	S-1	129	323
	6	-	6	161
	6	S-1	6	20
10	9	-	46	>1000
	9	S-1	8	29
	13	-	4	57
	13	S-1	11	29
	25	-	523	>1000
15	25	S-1	182	645
	27	-	>1000	>1000
	27	S-1	65	114
	28	-	>1000	>1000
	28	S-1	8	14
	30	-	182	>1000
20	30	S-1	6	14
	21	-	4	114
	21	S-1	4	14

25

S-1 是 4, 4'-双(二乙氨基)二苯甲酮(以 2.4 重量份加入)

**实施例 45:**

通过混合下列组分制备可光固化的组合物:

200.0 份(重量) 甲基丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸的共聚物(甲基丙烯酸苄基酯: 甲基丙烯酸 = 80: 20(重量))的 25% 在丙二醇 1-单甲基醚 2-乙酸酯(PGMEA)中的溶液, 其制备如实施例 33 中描述;

50.0 份(重量) 二季戊四醇六丙烯酸酯((DPHA), 由 UCB 化学公司提供);

2.0 份(重量) 光引发剂; 和

150.0 份(重量) PGMEA.

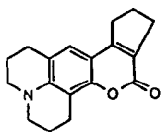
所有操作在黄光下进行。使用带有金属丝缠棒的电敷料器将组合物施加在铝板上。在对流烘箱中在 100℃ 加热 2 分钟除去溶剂。干膜的厚度是约 2μm。具有 21 等级不同光密度的标准化测试负片(Stouffer 梯级光楔)放置在胶片和抗蚀剂之间, 空气间隙约 100μm。将干涉滤光片置于顶部以便在 365nm 选择波长。使用 250W 超高压汞灯(USHIO, USH-250BY)在 15cm 距离进行曝光。曝光之后, 曝光胶片通过使用喷雾型显影器(Walter Lemmen, T21 型)用 1% 碳酸钠水溶液在 30℃ 显影 200 秒。所使用的引发剂系统的灵敏度用在每个波长照射下固化需要的最小剂量表征, 该值由具有被固化的最高数目的梯级的透射率计算。该剂量越小, 在所选择波长处被测试的引发剂系统越敏感。结果列于表 5 中。

表 5

实施例光引发剂	光敏剂	敏感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ] 在 365nm
21	-	57
21	S-1	114
21	S-2	57

S-1 是 4, 4'-双(二乙氨基)二苯甲酮(以 1.2 重量份加入)

S-2 是香豆素 106



(以 1.2 重量份加入)

#### 实施例 46:

- 5 根据 EP624826 的实施例 I.1. 由氧联二邻苯二甲酸二酸酐, 甲基丙烯酸 2-羟乙基酯和 4, 4'-二氨基二苯基醚制备聚酰胺酸酯。其特性粘度是 0.31dl/g, 平均分子量  $M_w = 2550\text{g/mol}$  和  $M_n = 3800\text{g/mol}$ 。通过将 16.97 克上述前体, 2.545 克四甘醇二甲基丙烯酸酯 (SR 209, Cray Valley), 和 0.85 克实施例 21 的化合物溶于 29.52 克 N-甲基吡咯烷酮制备配制物。将配制物旋转涂覆到硅晶片上, 旋转周期为 1500rpm 5 秒钟以展开, 然后 5000rpm 30 秒钟。将经涂覆的晶片在 100℃ 热板上干燥 5 分钟。得到 6 $\mu\text{m}$  厚的光敏不粘膜。然后将晶片通过梯级光楔使用装有 350W 汞弧光的 ORIEL (87532 型) 曝光工具通过 365nm 窄带滤波器或者通过全弧光光谱曝光。在真空台上使用覆盖聚
- 10 酯箔的底物和梯级光楔蒙罩实现梯级光楔蒙罩的真空接触。使用装有 365nm 传感器的 OAI 功率仪表测量强度。将经曝光的胶片在环戊酮中浸渍显影 60 秒钟, 用 1: 1 环戊酮/异丙醇的混合物漂洗 2 次, 每次 10 秒钟, 最后用纯异丙醇漂洗 10 秒钟。

20 在 365nm 用单色曝光, 需要 28mJ/cm<sup>2</sup> 的剂量以交联胶片以足以使得其在显影剂中不溶。

使用汞弧光的全光谱, 需要 38mJ/cm<sup>2</sup> 的剂量以交联胶片以使得其在显影剂中不溶解。

#### 实施例 47:

- 25 通过将 16.97 克在实施例 A 中描述的聚亚胺前体, 2.545 克四甘醇二甲基丙烯酸酯 (RTM SR 209, Cray Valley), 0.85 克实施例 29 的引发剂, 0.17 克米蚩酮和 29.52 克 N-甲基吡咯烷酮混合制备配制物。将配制物以 1500rpm 5 秒钟, 然后 5000rpm 30 秒钟的旋转周期旋转涂覆到硅晶片上。将经涂覆的晶片在 100℃ 热板上干燥 5 分钟。得到

5  $6\mu\text{m}$  厚的光敏不粘膜。然后将晶片通过梯级光楔使用装有 350W 汞弧光的 ORIEL (87532 型) 曝光工具通过 365nm 窄带滤波器或者通过全弧光光谱曝光。在真空台上使用覆盖聚酯箔的底物和梯级光楔蒙罩实现梯级光楔蒙罩的真空接触。使用装有 365nm 传感器的 OAI 功率仪表测量强度。将经曝光的胶片在环戊酮中浸渍显影 60 秒钟, 用 1: 1 环戊酮/异丙醇的混合物漂洗 2 次, 每次 10 秒钟, 最后用纯异丙醇漂洗 10 秒钟。

在 365nm 用单色曝光, 需要  $36\text{mJ}/\text{cm}^2$  的剂量以交联胶片以足以使得其在显影剂中不溶。

10 使用汞弧光的全光谱, 需要  $75\text{mJ}/\text{cm}^2$  的剂量以交联胶片以使得其在显影剂中不溶解。