

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679394 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 200880015608. 4

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2008. 04. 28

代理人 林柏楠 刘金辉

(30) 优先权数据

071080287 2007. 05. 11 EP

071106454 2007. 06. 20 EP

(51) Int. Cl.

C07D 409/06 (2006. 01)

C07D 409/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 11

审查员 冯伟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/055126 2008. 04. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/138732 EN 2008. 11. 20

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 松本亮 田边纯一 仓久敏

大和昌纪

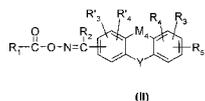
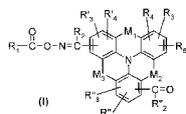
权利要求书6页 说明书76页

(54) 发明名称

脲酯光引发剂

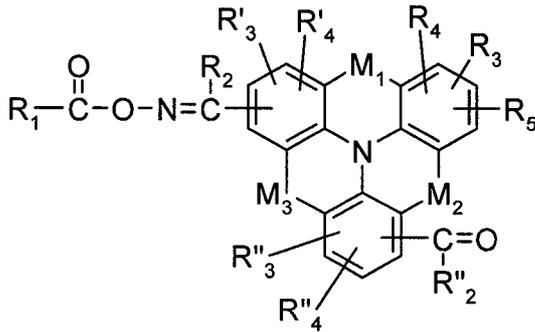
(57) 摘要

本发明涉及式 (I) 和 (II) 的化合物, 其中 M₁、M₂ 和 M₃ 彼此独立地为无键、直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄; 条件是 M₁、M₂ 或 M₃ 的至少一个为直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄; M₄ 是直接键、CR''₃R''₄、CS、O、S、SO 或 SO₂; Y 是 S 或 NR₁₈; R₁ 例如为氢、C₃-C₈ 环烷基、苯基或萘基, 该苯基或萘基均任选被取代; R₂ 例如为 C₁-C₂₀ 烷基; R''₂ 具有对 R₂ 给出的含义之一; R₃ 和 R₄ 例如为氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基; R'₃、R'₄、R''₃ 和 R''₄ 彼此独立地具有对 R₃ 和 R₄ 给出的含义之一; R₅ 是例如氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基; 条件是在式 (I) 的化合物中, 存在至少两个脲酯基团和条件是存在至少一个规定的取代基 R₂ 或 R''₂; 该化合物在光聚合反应中显示出非常好的性能。



CN 101679394 B

1. 式 I 的化合物：



其中

(I),

M_1 和 M_2 是无键；

M_3 是直接键；

R_1 是 C_1-C_{20} 烷基；

R_2 是 C_1-C_{20} 烷基, 该 C_1-C_{20} 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键；

或 R_2 是被 C_1-C_{20} 杂芳基或 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基；

或 R_2 是苯基或 C_1-C_{20} 杂芳基, 各自任选被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 SR_{10} 或 OR_{11} 取代；

或 R_2 是 $\begin{matrix} O \\ || \\ -X_2-C-N-O-C-R_{23} \\ | \\ R_{22} \end{matrix}$;

或 R_2 与同基团 $\begin{matrix} R_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ 连接的苯基环的 C 原子之一形成环, 其中所述形成的环是未取代或取代的；

R''_2 具有对 R_2 给出的含义之一；

R_3 和 R_4 彼此独立地为氢或是 $\begin{matrix} R'_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R'_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ ；

R'_1 具有对 R_1 给出的含义之一；

R'_2 具有对 R_2 给出的含义之一；

R'_3 、 R'_4 、 R''_3 和 R''_4 彼此独立地具有对 R_3 和 R_4 给出的含义之一；

R_5 是氢或 $\begin{matrix} R'_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R'_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ ；

R_{10} 是 C_1-C_{20} 杂芳基；

R_{11} 是任选被 C_1-C_{20} 杂芳基取代的 C_1-C_{20} 烷基；

R_{20} 是 $(CO)R_1$ ；

R_{21} 是 $(CO)R_1$ ；

X 是 O；

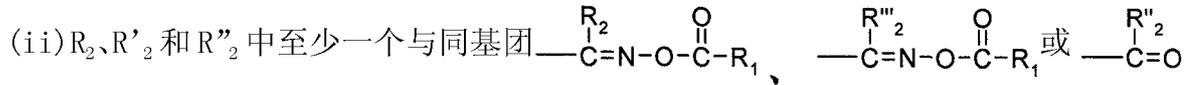
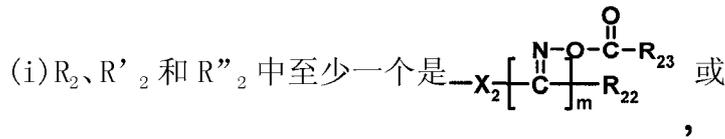
X_2 是直接键；

m 是整数 1；

R_{22} 是 C_1-C_{20} 烷基；和

R₂₃ 具有对 R₁ 给出的含义之一，

条件是至少两个脲酯基团存在于式 I 的化合物中；并且条件是



连接的苯基环的 C 原子之一形成环；或

(iii) R₂、R'₂ 和 R''₂ 中至少一个含有一个或多个 C-C 多重键；或

(iv) R₂、R'₂、R''₂ 和 R₁₁ 中至少一个是被一个或多个 C₁-C₂₀ 杂芳基或 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{XR}_{21}$ 取代的

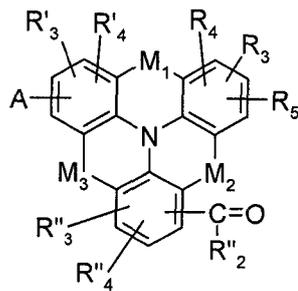
C₁-C₂₀ 烷基；或

(v) R₁₀ 是未取代或取代的 C₁-C₂₀ 杂芳基。

2. 光引发剂混合物，其包含：

(A) 至少一种如权利要求 1 所限定的式 I 的化合物，和

(B) 至少一种式 I' 的化合物：



其中

(I'),

A 是基团 $Z-\text{O}-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}=\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 、 $\text{O}=\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ；

M₁、M₂、M₃、R₁ 和 R₂ 如权利要求 1 中所限定；

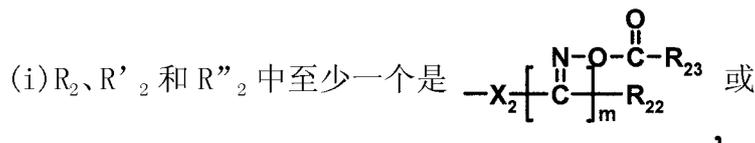
R₃、R₄、R₅、R'₃、R'₄、R''₂、R''₃ 和 R''₄ 如权利要求 1 中所限定，其中如权利要求 1 中所限定的基团 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 可以被 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 和 / 或 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ 替代；

Z 是氢、COR₁ 或 COR'₁；

R'₁、R''₁ 和 R'₂ 如权利要求 1 中所限定；

条件是至少两个脲酯基团存在于式 I 化合物中；和

条件是



(ii) R₂、R'₂ 和 R''₂ 中至少一个与同基团 $-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ 连接的苯基环的 C 原

子之一形成环；或

(iii) R_2 、 R'_2 和 R''_2 中至少一个含有一个或多个 C-C 多重键；或

(iv) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R_{11} 中至少一个是被一个或多个 C_1 - C_{20} 杂芳基或 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

(v) R_{10} 是未取代或取代的 C_1 - C_{20} 杂芳基。

3. 根据权利要求 2 的光引发剂混合物,其除了式 I 的化合物和式 I' 的化合物外还包含另外的脲酯光引发剂。

4. 可光聚合组合物,其包含:

(a) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物,和

(b) 作为光引发剂的至少一种如权利要求 1 所限定的式 I 的化合物,或如权利要求 2 所限定的式 I 的化合物和式 I' 的化合物的混合物。

5. 根据权利要求 4 的可光聚合组合物,其除光引发剂或光引发剂混合物 (b) 之外,还包含至少一种另外的光引发剂 (c) 和 / 或其它添加剂 (d)。

6. 根据权利要求 4 的可光聚合组合物,包含光敏剂,特别是选自由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组成的组的化合物,作为另外的添加剂 (d)。

7. 根据权利要求 5 的可光聚合组合物,包含光敏剂,特别是选自由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组成的组的化合物,作为另外的添加剂 (d)。

8. 根据权利要求 4-7 中任一项的可光聚合组合物,其中所述组分 (a) 是通过使环氧树脂和饱和一元羧酸的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应获得的树脂。

9. 根据权利要求 4-7 中任一项的可光聚合组合物,还包含粘结剂聚合物 (e),特别是甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸的共聚物。

10. 根据权利要求 8 的可光聚合组合物,还包含粘结剂聚合物 (e),特别是甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸的共聚物。

11. 根据权利要求 4-7 中任一项的可光聚合组合物,包含颜料或颜料的混合物作为另外的添加剂 (d)。

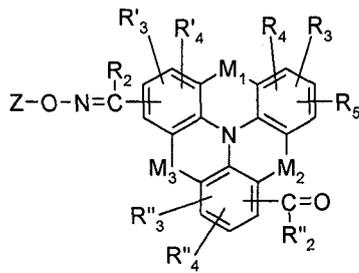
12. 根据权利要求 11 的可光聚合组合物,包含分散剂或分散剂的混合物作为另外的添加剂 (d)。

13. 根据权利要求 4-7 中任一项的可光聚合组合物,包含占组合物的 0.005 至 25 重量%的光引发剂 (b),或光引发剂 (b) 和 (c)。

14. 含有烯属不饱和双键的化合物的光聚合方法,该方法包括用 150 至 600 纳米的电磁辐射,或用电子束或用 X- 射线照射根据权利要求 4-13 中任一项的组合物。

15. 制备如权利要求 1 所限定的式 I 的化合物的方法,包括:

使式 Ia 的脲化合物:



其中

(Ia),

R_2, R''_2, M_1, M_2 和 M_3 如权利要求 1 中所限定；

$R_3, R'_3, R''_3, R_4, R'_4, R''_4$ 和 R_5 如权利要求 1 中所限定, 其中如权利要求 1 中所限定的基团 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 可以被 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 和 / 或 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 替代；

R'_2 如权利要求 1 中所限定；

条件是

(i) 取代基 $\text{—}\overset{R_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 、 $\text{—}\overset{R''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 或 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 之一

中的 R_2 和 R'_2 中的至少一个是 $\text{—}X_2\text{—}\left[\overset{\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R_{23}}{\parallel}{\text{C}}\right]_m\text{—}R_{22}$ 或

(ii) 取代基 $\text{—}\overset{R_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 、 $\text{—}\overset{R''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 或 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 之一

中的 R_2 和 R'_2 中的至少一个与同基团 $\text{—}\overset{R_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 连接的苯基环的 C 原子之一形成环；
或

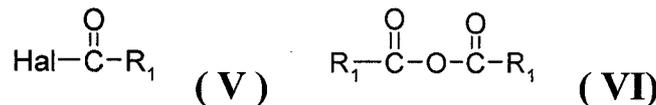
(iii) 取代基 $\text{—}\overset{R_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 或 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 之一中的 R_2 、 R'_2 和 R''_2 中的至少一个含有一个或多个 C-C 多重键；或

(iv) 取代基 $\text{—}\overset{R_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 或 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 之一中的 R_2, R'_2 和 R''_2 中的至少一个是被一个或多个 $C_1\text{—}C_{20}$ 杂芳基或 $\text{—}\overset{\text{N—XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}}_{20}}$ 取代的 $C_1\text{—}C_{20}$ 烷基；

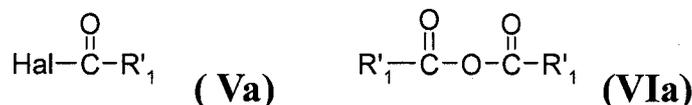
Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 ；

条件是式 Ia 的化合物中至少一个基团 Z 是氢；

与式 V 或 VI 的酰基卤或酸酐



或式 (V) 和 (Va) 或 (VI) 和 (VIa) 的酰基卤的混合物



其中 Hal 表示卤素原子, 且 R_1 和 R'_1 如权利要求 1 中所限定, 在碱或碱的混合物存在

下反应。

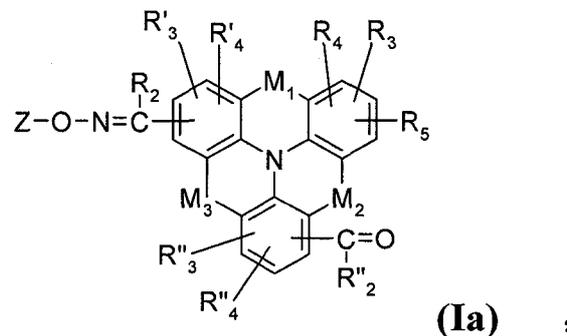
16. 根据权利要求 4-13 中任一项的组合物的用途,用于制造着色和非着色的油漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、粘合剂、压敏粘合剂、牙科组合物、凝胶涂料、电子学用光致抗蚀剂、电镀抗蚀剂、抗蚀刻剂、液体膜和干膜、阻焊剂、制造用于各种显示应用的滤色片用的抗蚀剂、在等离子体显示板、电致发光显示器和 LCD 的制造过程中产生结构用的抗蚀剂、LCD 间隔物、用于全息数据存储 (HDS)、作为包封电气和电子元件的组合物、用于制造磁记录材料、微机械部件、波导、光学开关、电镀掩模、蚀刻掩模、色彩打样体系、玻璃纤维电缆涂料、丝网印刷模版、用于通过立体平版印刷技术产生三维物体、用作图像记录材料、用于全息记录、微电子电路、脱色材料、图像记录材料用的脱色材料、用于使用微胶囊的图像记录材料、作为 UV 和可见激光直接成像系统用的光致抗蚀剂材料、作为形成印刷电路板的顺序累积层中的介电层所用的光致抗蚀剂材料。

17. 在至少一个表面上用根据权利要求 4-13 中任一项的组合物涂布的涂布基底。

18. 照相制造浮雕图像的方法,其中使根据权利要求 17 的涂布基底依图像曝光,然后用显影剂除去未曝光的部分。

19. 滤色片,通过在透明基底上提供均包含光敏树脂和颜料的红色、绿色和蓝色像元和黑矩阵并在基底表面上或在滤色层表面上提供透明电极而制成,其中所述光敏树脂包含多官能丙烯酸酯单体、有机聚合物粘结剂和根据权利要求 1 的式 I 的光聚合引发剂或根据权利要求 2 的式 I 的化合物和式 I' 的化合物的光引发剂混合物。

20. 式 Ia 的化合物:



其中

R_2 、 R''_2 、 M_1 、 M_2 和 M_3 如权利要求 1 中所限定;

R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 和 R_5 如权利要求 1 中所限定,其中如权利要求 1 中所限定的基团 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 可以被 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 替代;

R'_2 和 R''_2 如权利要求 1 中所限定;

Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 ;

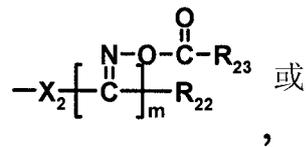
条件是式 Ia 的化合物中的至少一个基团 Z 是氢;

条件是至少两个包含基团 Z 的基团存在于该分子中;

和条件是

(i) 取代基 $\text{—}\overset{R_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R'_1$ 、 $\text{—}\overset{R''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R''_1$ 、 $\text{—}\overset{R'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 、 $\text{—}\overset{R''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 、

$-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}}$ 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}}$ 之一中的 R_2 、 R'_2 和 R''_2 中的至少一个是



(ii) 取代基 $-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 之一中的 R_2 、 R'_2 和 R''_2 中的至少一个与同基团

$-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 连接的苯基环的 C 原子之一形成环；或

(iii) 取代基 $-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 之一中的 R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中的至少一个含有一个或多个 C-C 多重键；或

(iv) 取代基 $-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\text{Z}$ 之一中的 R_2 、 R'_2 、 R''_2 、 R'''_2 中的至少一个是被一个或多个 C_1 - C_{20} 杂芳基或 $-\overset{\text{N}-\text{XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}_{20}}}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基

或 R_{11} 中至少一个是被一个或多个 C_1 - C_{20} 杂芳基或 $-\overset{\text{N}-\text{XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}_{20}}}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或

(v) R_{10} 是未取代或取代的 C_1 - C_{20} 杂芳基；

Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 。

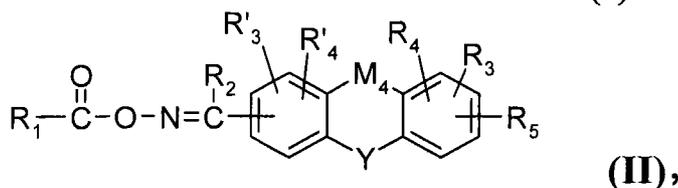
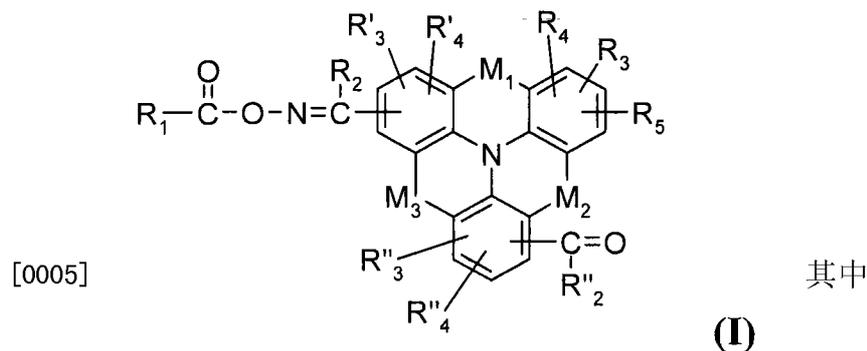
脲酯光引发剂

[0001] 本发明涉及具有至少两个脲酯基团作为包括杂环的多芳族体系上的取代基的特定脲酯化合物,及其作为可光聚合组合物中的光引发剂的用途。

[0002] 由美国专利 US 3558309 已知,某些脲酯衍生物是光引发剂。在 US4255513 中公开了脲酯化合物。US 6596445 描述了一些具有给电子基团的脲酯化合物。US 4202697 公开了丙烯酰氨基取代的脲酯。在 JP 7-140658A (= Derwent No. 95-234519/31); Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42(10), 2981-3; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48(8), 2393-4; Han 'guk SomyuKonghakhoechi 1990, 27(9), 672-85 (= Chem. Abstr. No. 115:115174); Macromolecules, 1991, 24(15), 4322-7 和 European Polymer Journal, 1970, 933-943 中描述了一些脲酯化合物。在 US 4590145 和 JP61-24558-A (= Derwent No. 86-073545/11) 中公开了几种二苯甲酮脲酯化合物。在 Glas. Hem. Drus. Beograd, 1981, 46(6), 215-30; J. Chem. Eng. Data 9(3), 403-4(1964); J. Chin. Chem. Soc. (Taipei) 41(5) 573-8, (1994); JP62-273259-A (= Chemical Abstract 109:83463w); JP 62-286961-A (= Derwent No. 88-025703/04); JP 62-201859-A (= Derwent No. 87-288481/41); JP62-184056-A (= Derwent No. 87-266739/38); US 5019482 和 J. of Photochemistry and Photobiology A 107, 261-269(1997) 中描述了一些对烷氧基-苯基脲酯化合物。此外,在 WO 02/100903, WO 04/050653, W006/018405, 国际专利申请 No. EP2006/068202 和国际专利申请 No. EP2006/068254 中公开了脲酯化合物。

[0003] 在光聚合技术中,仍然需要高度反应性、易于制备并易于处理的光引发剂。例如,在滤色片抗蚀剂应用领域中,高的色彩品质性能需要高度着色的抗蚀剂。随着颜料含量的提高,有色抗蚀剂的固化变得越发困难。因此,需要敏感性高于现有引发体系的光引发剂。此外,此类新型光引发剂还必须在如高溶解性、热稳定性和储存稳定性之类的性能方面符合高的工业要求。

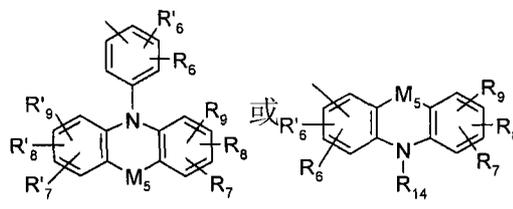
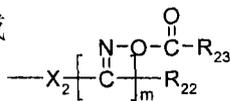
[0004] 令人惊讶地发现,式 I 和 II 的化合物符合上述要求,



[0006] M_1 、 M_2 和 M_3 彼此独立地为无键 (no bond)、直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄; 条件是 M_1 、 M_2 或 M_3 的至少一个为直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄;

- [0007] M₄ 是直接键、CR''₃R''₄、CO、CS、O、S、SO 或 SO₂；
- [0008] Y 是直接键、S 或 NR₁₈；
- [0009] R₁ 是氢、C₃-C₈ 环烷基、C₂-C₅ 烯基、C₁-C₂₀ 烷氧基、未取代的 C₁-C₂₀ 烷基或被一个或多个卤素、苯基、C₁-C₂₀ 烷基苯基和 / 或 CN 取代的 C₁-C₂₀ 烷基；
- [0010] 或 R₁ 是苯基或萘基，均是未取代的或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、卤素、CN、OR₁₁、SR₁₀ 和 / 或 NR₁₂R₁₃ 取代的；
- [0011] 或 R₁ 是苄氧基或苯氧基，均是未取代的或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基和 / 或卤素取代的；
- [0012] R₂ 是氢、C₁-C₂₀ 烷基，该 C₁-C₂₀ 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键；
- [0013] 或 R₂ 是任选地被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基，并且该未被插入或被插入的 C₃-C₁₀ 环烷基任选地含有一个或多个 C-C 多重键；
- [0014] 或 R₂ 是被一个或多个卤素、OR₁₁、COOR₁₁、NR₁₂R₁₃、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基-(CO)O、C₁-C₂₀ 杂芳基-S、CONR₁₂R₁₃、 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基，或所述 C₁-C₂₀ 烷基被苯基取代，该苯基被卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代；该取代的 C₁-C₂₀ 烷基任选地含有一个或多个 C-C 多重键；
- [0015] 或 R₂ 是被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个卤素、OR₁₁、COOR₁₁、NR₁₂R₁₃、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基-(CO)O、C₁-C₂₀ 杂芳基-S、CONR₁₂R₁₃、 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 苯基或被 SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基取代的 C₂-C₂₀ 烷基，该被插入和任选取代的 C₂-C₂₀ 烷基任选地含有 C-C 多重键；
- [0016] 或 R₂ 是苯基、萘基、香豆素基 (coumarinyl) 或 C₁-C₂₀ 杂芳基，各自任选被一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基、C₂-C₁₂ 烯基、C₂-C₁₂ 炔基、苯基、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃，或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基取代；
- [0017] 或 R₂ 是 C₂-C₂₀ 烷酰基、或未取代或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、卤素、苯基、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯甲酰基；
- [0018] 或 R₂ 是任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个 OH 取代的 C₂-C₁₂ 烷氧基羰基；
- [0019] 或 R₂ 是未取代的或被一个或多个 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、卤素、苯基、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯氧基羰基；

[0020] 或 R₂ 是 NR₁₂R₁₃ 或



[0021] 或 R₂ 与同基团 $\begin{matrix} R_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环，其中所述形成的环是未取代或取代的；

[0022] R''₂ 具有对 R₂ 给出的含义之一；

[0023] 或 R''_2 与同基团 $\text{---}\overset{\text{R}''_2}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环, 其中所述形成的环是未取代或取代的;

[0024] M_5 为无键、直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄;

[0025] R_3 和 R_4 彼此独立地为氢、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、 $\text{---}\overset{\text{N-XR}_{21}}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{C}}}$ 被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基、任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₁₂ 烯基, 或为 C₄-C₈ 环烯基、C₂-C₁₂ 炔基、苯基 -C₁-C₄ 烷基、CN、NO₂、 $\text{---}\overset{\text{R}'_2}{\underset{\text{C}=\text{N-O-C-R}'_1}{\text{C}}}$ 或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基;

[0026] 或 R_3 和 R_4 是未取代或被一个或多个 SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基;

[0027] 或 R_3 和 R_4 是 (CO)R₁₅、SR₁₀、OR₁₁、SOR₁₀、SO₂R₁₀ 或 NR₁₂R₁₃, 其中取代基 (CO)R₁₅、OR₁₁、SR₁₀ 和 NR₁₂R₁₃ 任选经由基团 R₁₀、R₁₁、R₁₂R₁₃ 和 / 或 R₁₅ 与苯基环上的其它取代基或与苯基环的碳原子之一形成 5- 或 6- 元环;

[0028] 或 R_3 和 R_4 一起为 C₁-C₆ 亚烷基或 C₂-C₆ 亚烯基, 从而和与它们相连的苯基一起形成双环, 其中所述双环任选被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、卤素、苯基、COOR₁₁、CONR₁₂R₁₃、CN、NO₂ 取代, 或任选被任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基取代, 或任选被由 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基取代, 并且其中所述双环任选与其它芳环和 / 或杂芳环稠合;

[0029] R'_1 具有对 R₁ 给出的含义之一;

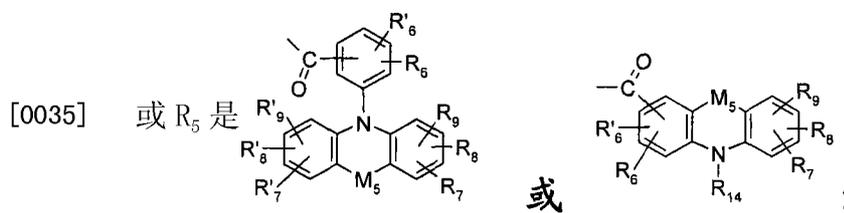
[0030] R'_2 具有对 R₂ 给出的含义之一;

[0031] R'_3 、 R'_4 、 R''_3 和 R''_4 彼此独立地具有对 R₃ 和 R₄ 给出的含义之一;

[0032] R_5 是氢、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₂₀ 烷基、被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基、任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₁₂ 烯基, 或为 C₄-C₈ 环烯基、C₂-C₁₂ 炔基、苯基 -C₁-C₄ 烷基、CN、NO₂、 $\text{---}\overset{\text{R}'_2}{\underset{\text{C}=\text{N-O-C-R}'_1}{\text{C}}}$ 或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基;

[0033] 或 R_5 是未取代或被一个或多个卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₂₀ 烷基、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、或被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基取代的苯基;

[0034] 或 R_5 是 (CO)R₁₅、SR₁₀、OR₁₁、SOR₁₀、SO₂R₁₀ 或 NR₁₂R₁₃, 其中取代基 (CO)R₁₅、OR₁₁、SR₁₀ 和 NR₁₂R₁₃ 任选经由基团 R₁₀、R₁₁、R₁₂R₁₃ 和 / 或 R₁₅ 与苯基环上的其它取代基或与苯基环的碳原子之一形成 5- 或 6- 元环;



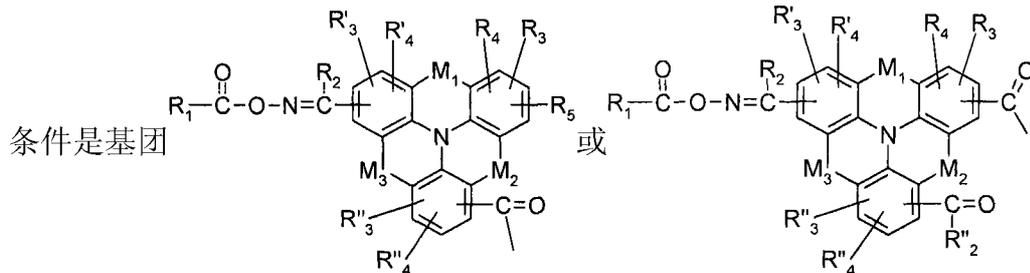
[0036] R_6 和 R'_6 彼此独立地为氢、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₂₀ 烷基、被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基、任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₁₂ 烯基, 或为 C₄-C₈ 环烯基、C₂-C₁₂ 炔基、苯基 -C₁-C₄ 烷基、CN、NO₂、 $\text{---}\overset{\text{R}'_2}{\underset{\text{C}=\text{N-O-C-R}'_1}{\text{C}}}$ 或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基;

[0037] 或 R_6 和 R'_6 是未取代或被一个或多个卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、SR₁₀、OR₁₁

或 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 取代的苯基；

[0038] 或 R_6 和 R'_6 是 $(\text{CO})\text{R}_{15}$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 SOR_{10} 、 SO_2R_{10} 或 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ ，其中取代基 $(\text{CO})\text{R}_{15}$ 、 OR_{11} 、 SR_{10} 和 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 任选经由基团 R_{10} 、 R_{11} 、 $\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 和 / 或 R_{15} 与苯基环上的其它取代基或与苯基环的碳原子之一形成 5- 或 6- 元环；

[0039] 或 R_6 和 R'_6 一起为 C_1 - C_6 亚烷基或 C_2 - C_6 亚烯基，从而和与它们相连的苯基一起形成双环，其中所述双环任选被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、被 O 、 CO 或 NR_{14} 插入的 C_2 - C_{20} 烷基取代，任选被 C_1 - C_4 卤代烷基、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 、卤素、苯基、 COOR_{11} 、 $\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 CN 、 NO_2 或任选被 O 、 CO 或 NR_{14} 插入的 C_3 - C_{10} 环烷基取代，且其中所述双环任选与其它芳环和 / 或杂芳环稠合；



[0040] 与所述双环的任一环连接；

[0041] R_7 、 R'_7 、 R_8 和 R'_8 彼此独立地具有对 R_3 和 R_4 给出的含义之一；

[0042] R_9 和 R'_9 彼此独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、被 O 、 CO 或 NR_{14} 插入的 C_2 - C_{20} 烷基、或是任选被 O 、 CO 或 NR_{14} 插入的 C_2 - C_{12} 烯基，或是 C_4 - C_8 环烯基、 C_2 - C_{12} 炔基、苯基 - C_1 - C_4 烷基、 CN 、 NO_2 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ ，或任选被 O 、 CO 或 NR_{14} 插入的 C_3 - C_{10} 环烷基；

[0043] 或 R_9 和 R'_9 是未取代或被一个或多个卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 取代的苯基；

[0044] 或 R_9 和 R'_9 是 $(\text{CO})\text{R}_{15}$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 SOR_{10} 、 SO_2R_{10} 或 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ ，其中取代基 $(\text{CO})\text{R}_{15}$ 、 OR_{11} 、 SR_{10} 和 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 任选经由基团 R_{10} 、 R_{11} 、 $\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 和 / 或 R_{15} 与苯基环上的其它取代基或与苯基环的碳原子之一形成 5- 或 6- 元环；

[0045] R_{10} 是氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、被 C_1 - C_{20} 杂芳基取代的 C_1 - C_8 烷基、或是 C_2 - C_{12} 烯基、任选被 O 、 CO 或 NR_{14} 插入的 C_3 - C_{10} 环烷基，

[0046] 或 R_{10} 是苯基 - C_1 - C_4 烷基；被 OH 、 SH 、 CN 、 C_3 - C_6 烯氧基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 、 $-\text{O}(\text{CO})$ -苯基、 $-(\text{CO})\text{OH}$ 、 C_1 - C_{20} 杂芳基、 C_1 - C_{20} 杂芳基 - $(\text{CO})\text{O}$ 、 C_1 - C_{20} 杂芳基 - S 、 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{N}}-\text{XR}_{21}$ 或 $-(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

[0047] 或 R_{10} 是被一个或多个 O 或 S 插入的 C_2 - C_{20} 烷基；

[0048] 或 R_{10} 是 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CO})-(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})$ 、 C_2 - C_8 烷酰基、苯甲酰基、 C_3 - C_6 烯酰基；

[0049] 或 R_{10} 是苯基、萘基或 C_1 - C_{20} 杂芳基，各自为未取代的或被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 、苯基 - C_1 - C_3 烷氧基、苯氧基、 C_1 - C_{12} 烷基硫烷基、苯基硫烷基、 $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_{12} \text{ 烷基})_2$ 、二苯基氨基、 $-(\text{CO})\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})$ 或 $(\text{CO})\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_8 \text{ 烷基})_2$ 取代的；

[0050] 或 R_{10} 是苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基, 它们经由直接键、 C_1-C_4 亚烷基、O、S、 NR_{14} 或 CO 与和 SR_{10} 相连的苯基环一起形成 5- 或 6- 元环, 其中所述苯基或萘基为未取代的或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基取代的, 或被任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代, 或被卤素、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷基羰基或苯基羰基取代;

[0051] n 是 1-12 的整数;

[0052] R''_1 具有对 R_1 和 R'_1 给出的含义之一;

[0053] R'''_2 具有对 R_2 和 R'_2 给出的含义之一;

[0054] R_{11} 是氢、任选被一个或多个卤素或 C_1-C_{20} 杂芳基取代的 C_1-C_{20} 烷基; 或为 $-(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 C_1-C_8 烷酰基、 C_2-C_{12} 烯基、 C_3-C_6 烯酰基、苯基- C_1-C_4 烷基; 被一个或多个 O 插入的 C_2-C_{20} 烷基; 任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基;

[0055] 或 R_{11} 是被 OH、SH、CN、 C_3-C_6 烯氧基、 $-OCH_2CH_2CN$ 、 $-OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4 \text{ 烷基})$ 、 $-O(CO)-(C_1-C_4 \text{ 烷基})$ 、 $-O(CO)-\text{苯基}$ 、 $-(CO)OH$ 、 C_1-C_{20} 杂芳基、 C_1-C_{20} 杂芳基- $(CO)O$ 、 C_1-C_{20} 杂芳基-S、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{N}}-XR_{21}$ 或 $-(CO)O(C_1-C_4 \text{ 烷基})$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;

[0056] 或 R_{11} 是未取代的或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、OH 或 C_1-C_4 烷氧基取代的苯甲酰基;

[0057] 或 R_{11} 是苯基、萘基或 C_1-C_{20} 杂芳基, 各自为未取代的或被一个或多个卤素、OH、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基取代;

[0058] R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为氢、 C_1-C_{20} 烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基、 C_2-C_4 羟烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯基- C_1-C_4 烷基、 $(CO)R_{15}$ 、 C_2-C_{10} 烷氧基烷基、 C_3-C_5 烯基或任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基;

[0059] 或 R_{12} 和 R_{13} 是苯基或萘基, 各自为未取代的或被一个或多个卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 $(CO)R_{15}$ 、苯基、 $NR_{16}R_{17}$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 C_1-C_{20} 烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基取代, 或被任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代;

[0060] 或 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基, 其连接到与 $NR_{12}R_{13}$ 相连的苯基或萘基环的 C 原子之一上, 其中所述 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入; 或

[0061] R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为苯基, 其经由直接键连接到 $NR_{12}R_{13}$ 位于其上的苯基环上; 或

[0062] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N- 原子一起形成 5- 或 6- 元的饱和或不饱和环, 其任选被 O、N 或 NR_{14} 插入, 且该环是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 $=O$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 $NR_{16}R_{17}$ 、 $(CO)R_{15}$ 、 NO_2 、卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、CN、苯基、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 取代, 或被任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代; 或

[0063] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N- 原子一起形成杂芳环体系, 该杂芳环体系为未取代的或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 $=O$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{16}R_{17}$ 、 $(CO)R_{15}$ 、

$-\overset{\text{R}''''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}''_1$ 、卤素、NO₂、CN、苯基取代,或被任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基取代;

[0064] R₁₄ 是氢、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、被 O 或 CO 插入的 C₂-C₂₀ 烷基,或为苯基 -C₁-C₄ 烷基、任选被 O 或 CO 插入的 C₃-C₈ 环烷基,或为 (CO)R₁₅ 或苯基,该苯基为未取代的或被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃ 或 $-\overset{\text{R}''''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}''_1$ 取代;

[0065] R₁₅ 是氢、OH、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基、任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基,或为苯基 -C₁-C₄ 烷基、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃;

[0066] 或 R₁₅ 是苯基、萘基、香豆素基或杂芳基,各自为未取代的或被一个或多个 SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、 $-\overset{\text{R}''''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}''_1$ 、CN、NO₂、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基取代;

[0067] R₁₆ 和 R₁₇ 彼此独立地为氢、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₃-C₁₀ 环烷基或苯基;

[0068] R₁₆ 和 R₁₇ 和与它们相连的 N- 原子一起形成 5- 或 6- 元的饱和或不饱和环,其任选被 O、S 或 NR₁₄ 插入;

[0069] 或 R₁₆ 和 R₁₇ 彼此独立地为 C₂-C₅ 亚烷基或 C₂-C₅ 亚烯基,其连接到与 NR₁₆R₁₇ 相连的苯基环或萘基环的 C 原子之一上,其中所述 C₂-C₅ 亚烷基或 C₂-C₅ 亚烯基任选被 O、CO 或 NR₁₅ 插入,并且任选在该 C₂-C₅ 亚烷基或 C₂-C₅ 亚烯基上稠合有苯环;

[0070] R₁₈ 是苯基或萘基,均任选被一个或多个 SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃、 $-\overset{\text{R}''''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}''_1$ 、CN、NO₂、卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基取代;

[0071] R₂₀ 是 COOR₁₁、CONR₁₂R₁₃ 或 (CO)R₁;或 R₂₀ 具有对 R₁₂ 和 R₁₃ 给出的含义之一;

[0072] R₂₁ 是 COOR₁₁、CONR₁₂R₁₃ 或 (CO)R₁;或 R₂₁ 具有对 R₁₅ 给出的含义之一;

[0073] X 是 O、S、SO 或 SO₂;

[0074] X₂ 是直接键、任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₁-C₂₀ 亚烷基,并且该未被插入或被插入的 C₁-C₂₀ 亚烷基是未取代或被一个或多个卤素、OR₁₁、COOR₁₁、NR₁₂R₁₃、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基 - (CO)O、C₁-C₂₀ 杂芳基 -S、CONR₁₂R₁₃、 $-\overset{\text{N}-\text{XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}}_{20}}$ 苯基或被卤素、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基取代的,并且该未取代或取代的、被插入或未被插入的 C₁-C₂₀ 亚烷基任选地含有一个或多个 C-C 多重键;

[0075] m 是 1 或 2 的整数;

[0076] R₂₂ 是氢、C₁-C₂₀ 烷基;C₂-C₂₀ 烯基;任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基;C₃-C₁₀ 环烯基;被一个或多个卤素、OR₁₁、COOR₁₁、NR₁₂R₁₃、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基 - (CO)O、C₁-C₂₀ 杂芳基 -S、CONR₁₂R₁₃、 $-\overset{\text{N}-\text{XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}}_{20}}$ 或苯基取代的 C₁-C₂₀ 烷基;或

[0077] R₂₂ 是被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个卤素、OR₁₁、COOR₁₁、NR₁₂R₁₃、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基 - (CO)O、C₁-C₂₀ 杂芳基 -S、CONR₁₂R₁₃、 $-\overset{\text{N}-\text{XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}}_{20}}$ 或苯基取代的 C₂-C₂₀

烷基,

[0078] 或 R_{22} 是苯基、萘基、香豆素基或杂芳基,各自任选被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、苯基、卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、CN、 NO_2 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$,或任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代;

[0079] 或 R_{22} 是 C_2-C_{20} 烷酰基、或未取代或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、卤素、苯基、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 $NR_{12}R_{13}$ 取代的苯甲酰基;

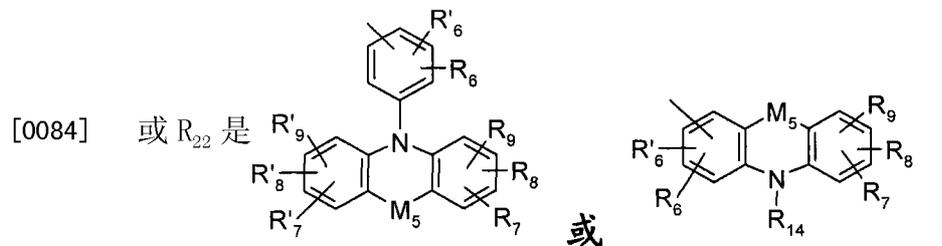
[0080] 或 R_{22} 是任选被一个或多个 O 插入和 / 或任选被一个或多个 OH 取代的 C_2-C_{12} 烷氧基羰基;

[0081] 或 R_{22} 是未取代的或被一个或多个 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、卤素、苯基、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 $NR_{12}R_{13}$ 取代的苯氧基羰基;

[0082] 或 R_{22} 是 $NR_{12}R_{13}$;

[0083] 或 R_{22} 与同基团 $-X_2\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{23} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环,其中

所述形成的环是未取代或取代的;



[0085] R_{23} 具有对 R_1 给出的含义之一;

[0086] 条件是至少两个脲酯基团存在于式 I 或 II 的化合物中;并且条件是

[0087] (i) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个是 $NR_{12}R_{13}$ 或 $-X_2\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_{23} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{array} \right]_m$ 或

[0088] (ii) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个与同基团 $-\overset{\text{R}_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 、
 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 或 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{O}$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环;或

[0089] (iii) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个含有一个或多个 C-C 多重键;或

[0090] (iv) R_2 、 R'_2 、 R''_2 、 R'''_2 、 R_{10} 和 R_{11} 中至少一个是被一个或多个 C_1-C_{20} 杂芳基、 C_1-C_{20} 杂芳基 $-(CO)O$ 、 C_1-C_{20} 杂芳基 $-S$ 或 $-\overset{\text{N}-\text{XR}_{21}}{\text{R}_{20}}$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;

[0091] (v) R_{10} 、 R_{11} 中至少一个是未取代或取代的 C_1-C_{20} 杂芳基。

[0092] 式 I 和 II 的化合物的特征在于至少两个脲酯基团存在于该分子中;并且上面 [(i)-(v)] 所限定的至少一个特定取代基存在于该分子中。

[0093] 根据本发明,式 I 和 II 的化合物可以用作烯属不饱和化合物或包含此类化合物的混合物的光聚合的光引发剂。

[0094] C_1-C_{20} 烷基是直链或带支链的,并且是例如 C_1-C_{18} 、 C_1-C_{14} 、 C_1-C_{12} 、 C_1-C_8 、

C_1-C_6- 或 C_1-C_4 烷基。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、2,4,4-三甲基戊基、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。 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{14} 烷基、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_4 烷基具有上文对 C_1-C_{20} 烷基给出的、最多至相应碳原子数的含义。

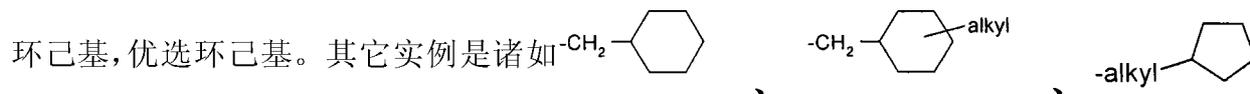
[0095] 被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基例如被插入一次或多次，例如分别被 O、CO 或 NR_{14} 插入 1-9、1-7 次或一次或两次。在基团被多于一个 O 插入的情况下，所述 O-原子被至少一个亚甲基彼此隔开，即 O-原子是不连续的。实例为下列结构单元 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $y = 1-9$ 的 $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2CH_3$ 。

[0096] C_1-C_4 卤代烷基是被卤素单或多取代的 C_1-C_4- 烷基， C_1-C_4- 烷基例如如上定义。烷基例如被单卤代或多卤代，直到所有 H 原子被卤素替换。实例是氯甲基、三氯甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基或 2-溴丙基，尤其是三氟甲基或三氯甲基。

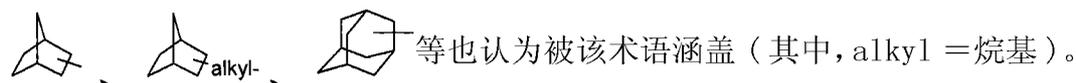
[0097] 含 C-C 多重键的 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基和被插入的 C_2-C_{20} 烷基是指包含一个或多个，例如 1、2 或 3，尤其是 1 个，C-C 双键或 C-C 三键。含 C-C 多重键的 C_1-C_{20} 烷基是例如下述的 C_1-C_6 烯基。

[0098] C_3-C_{12} 环烷基是例如环丙基、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。

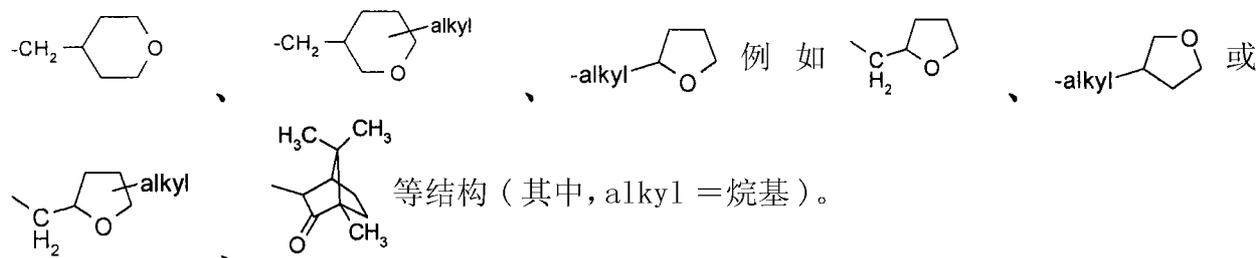
[0099] 本申请文本中的 C_3-C_{12} 环烷基应理解为是至少包含一个环的烷基。例如也是指环丙基、甲基-环戊基、环戊基、环己基、甲基-或二甲基环己基、环辛基，尤其是环戊基和环己基，优选环己基。其它实例是诸如



例如 或 的结构，以及桥联或稠合环体系，例如



[0100] 被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{12} 环烷基具有上文给出的含义，其中该烷基的至少一个 CH_2- 基团被 O、CO 或 NR_{14} 替换。实例是诸如



[0101] 含 C-C 多重键的 C_3-C_{10} 环烷基是指包含一个或多个，例如 1、2 或 3，尤其是 1 个，C-C 双键或 C-C 三键。含 C-C 多重键的 C_3-C_{10} 环烷基是例如下述 C_3-C_8 环烯基。

[0102] 苯基- C_1-C_4 烷基是例如苄基、苯乙基、 α -甲基苄基、苯基丁基、苯基丙基或 α ， α -二甲基苄基，尤其是苄基。取代的苯基- C_1-C_4 烷基被取代一至四次，例如一次、两次或三次，尤其是两次或三次，优选在苯基环上。

[0103] C_2-C_{12} 烯基是单或多不饱和、直链或带支链的并且是例如 C_2-C_8- 、 C_2-C_6- 、 C_2-C_5- 或

C_2-C_4 烯基。实例是烯丙基、甲代烯丙基、乙烯基、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-己烯基或 7-辛烯基,尤其是烯丙基或乙烯基。

[0104] C_4-C_8 环烯基具有一个或多个双键,并且是例如 C_4-C_6 环烯基或 C_6-C_8 环烯基。实例是环丁烯基、环戊烯基、环己烯基或环辛烯基,尤其是环戊烯基和环己烯基,优选环己烯基。

[0105] C_2-C_{12} 炔基是单或多不饱和、直链或带支链的并且是例如 C_2-C_8 、 C_2-C_6 或 C_2-C_4 炔基。实例是乙炔基、炔丙基(=丙炔基)、丁炔基、1-丁炔基、3-丁炔基、2-丁炔基、戊炔基、己炔基、2-己炔基、5-己炔基、辛炔基等。

[0106] C_1-C_{20} 烷基苯基相当于在苯基环上被烷基取代一次或多次的苯基,并且是例如 C_1-C_{12} 烷基-、 C_1-C_8 烷基-或 C_1-C_4 烷基苯基,其中烷基数对应于苯基环上所有烷基取代基中所有 C 原子的总数。实例是甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、乙基苯基、二乙基苯基,特别是甲苯基和 2,4,6-三甲苯基。

[0107] C_1-C_{20} 烷氧基是直链或带支链的,并且是例如 C_1-C_{18} 、 C_1-C_{16} 、 C_1-C_{12} 、 C_1-C_8 、 C_1-C_6 或 C_1-C_4 烷氧基。实例是甲氧基、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、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十二烷氧基、十六烷氧基、十八烷氧基或二十烷氧基,特别是甲氧基、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,尤其是甲氧基。

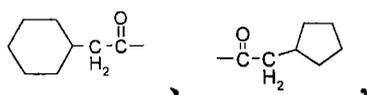
[0108] C_1-C_{12} 烷基硫烷基是在“-基”部分具有一个 S-原子的 C_1-C_{12} 烷基。 C_1-C_{12} 烷基具有上文对 C_1-C_{20} 烷基给出的、最多至相应碳原子数的含义。 C_1-C_{12} 烷基硫烷基是直链或带支链的,例如甲基硫烷基、乙基硫烷基、丙基硫烷基、异丙基硫烷基、正丁基硫烷基、仲丁基硫烷基、异丁基硫烷基、叔丁基硫烷基。

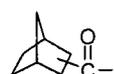
[0109] C_3-C_6 烯氧基是单不饱和的或多不饱和的,并且为例如烯丙氧基、甲基烯丙氧基、丁烯氧基、戊烯氧基、1,3-戊二烯氧基、5-己烯氧基。

[0110] C_1-C_{20} 烷基羰基相当于 C_1-C_{20} 烷酰基,并且为直链或带支链的,并且是例如 C_1-C_{18} 、 C_1-C_{14} 、 C_1-C_{12} 、 C_1-C_8 、 C_2-C_8 、 C_1-C_6 或 C_1-C_4 烷酰基或 C_4-C_{12} 或 C_4-C_8 烷酰基。实例是甲酰基、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_2-C_8 烷酰基、 C_2-C_6 烷酰基和 C_2-C_4 烷酰基具有上文对 C_2-C_{20} 烷酰基给出的、最多至相应碳原子数的含义。

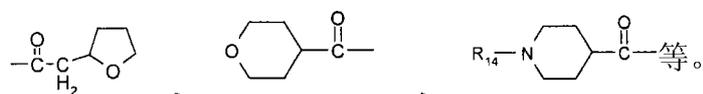
[0111] C_3-C_6 烯酰基是单不饱和的或多不饱和的,并且是例如丙烯酰基、2-甲基-丙烯酰基、丁烯酰基、戊烯酰基、1,3-戊二烯酰基、5-己烯酰基。

[0112] C_3-C_{10} 环烷基羰基对应于如上定义的环境基,其中该“基”连接到 CO 部分上。实例是环己基羰基、环戊基羰基、

 以及桥联或稠合环体系,例如

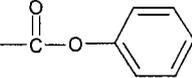
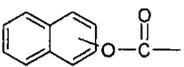
 等,也被认为被涵盖。

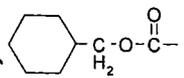
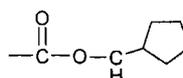
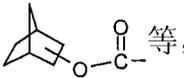
[0113] 被 O 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基羰基对应于如上定义的 C_3-C_{10} 环烷基羰基,其中该烷基的至少一个 CH_2 -基团被 O 或 NR_{14} 替代。实例是

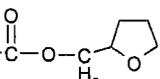
 等。

[0114] C_2 - C_{12} 烷氧基羰基是直链或带支链的, 并且是例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、正丁氧基羰基、异丁氧基羰基、1,1-二甲基丙氧基羰基、戊氧基羰基、己氧基羰基、庚氧基羰基、辛氧基羰基、壬氧基羰基、癸氧基羰基或十二烷氧基羰基, 尤其是甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、正丁氧基羰基或异丁氧基羰基, 优选甲氧基羰基。 C_2 - C_6 烷氧基羰基和 C_2 - C_4 烷氧基羰基具有上文对 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基给出的、最多至相应碳原子数的含义。

[0115] 被一个或多个 -O- 插入的 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基是直链或带支链的。原子数为 1 至 5, 例如 1 至 4、1 至 3、1 或 2。两个 O- 原子被至少两个亚甲基, 即亚乙基隔开。

[0116] 苯氧基羰基是  萘氧基羰基相当于  取代的苯氧基羰基和萘氧基羰基基团被取代一至四次, 例如一次、两次或三次, 尤其是两次或三次。苯基环上的取代基优选在苯基环上的 4 位, 或在 3,4-、3,4,5-、2,6-、2,4- 或 2,4,6- 构型, 尤其是 4- 或 3,4- 构型中。

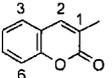
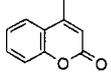
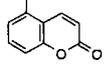
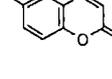
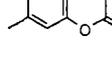
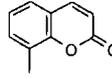
[0117] C_3 - C_{10} 环烷基氧基羰基对应于如上定义的环烷基, 其中该“基”连接到 -O(CO)- 部分上。实例是环己基氧基羰基、环戊基氧基羰基、、 以及桥联或稠合环体系, 例如  等, 也认为被涵盖。

[0118] 被 O 或 NR_{14} 插入的 C_3 - C_{10} 环烷基氧基羰基对应于如上定义的基团, 其中该烷基的至少一个 CH_2 - 基团被 O 或 NR_{14} 替代。实例是 、 等。

[0119] C_1 - C_6 亚烷基是直链或带支链的亚烷基, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、1,1-二甲基亚乙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基-亚丙基、亚戊基或亚己基。

[0120] C_2 - C_6 亚烯基是单不饱和的或多不饱和的, 并且是例如亚乙烯基、1-亚丙烯基、1-亚丁烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1,3-亚戊二烯基或 5-亚己烯基。

[0121] 卤素为氟、氯、溴和碘, 尤其是氟、氯和溴, 优选氟和氯。

[0122] 香豆素基是 、、、、、 优选 1-香豆素基、4-香豆素基或 5-香豆素基。

[0123] 杂芳基是例如 C_1 - C_{20} 杂芳基并且在本发明范围中是指包含一个环或多环体系, 例如稠合环体系, 其中一个或多个环任选被取代, 尤其是被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基和 / 或 C_1 - C_{20} 烷氧基取代。实例是噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、萘并 [2,3-b] 噻吩基、噻吩基、噻吩基、二苯并呋喃基、苯并吡喃基、咕吨基、噻吨基、phenoxathiinyl、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、中氮茛基 (indolizinylyl)、异吡啶基、吡啶基、吡啶基、嘌呤基 (purinyl)、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹啉基、喹啉基、1,2-二氮杂萘基、蝶啶基、咪唑基、 β -咪唑基、菲啶基、吡啶基、萘嵌间二氮杂苯基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基 (furazanylyl)、吩噻唑基、7-菲基、葱醌-2-基 (= 9,10-二氧-9,10-二氢葱-2-基)、3-苯并 [b] 噻吩基、5-苯并 [b] 噻吩基、2-苯并 [b]

噻吩基、4-二苯并呋喃基、4,7-二苯并呋喃基、4-甲基-7-二苯并呋喃基、2-咕吨基、8-甲基-2-咕吨基、3-咕吨基、2-phenoxyathiinyl、2,7-phenoxathiinyl、2-吡咯基、3-吡咯基、5-甲基-3-吡咯基、2-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、2-甲基-4-咪唑基、2-乙基-4-咪唑基、2-乙基-5-咪唑基、1H-四唑-5-基、3-吡唑基、1-甲基-3-吡唑基、1-丙基-4-吡唑基、2-吡嗪基、5,6-二甲基-2-吡嗪基、2-中氮茛基、2-甲基-3-异吲哚基、2-甲基-1-异吲哚基、1-甲基-2-吲哚基、1-甲基-3-吲哚基、1,5-二甲基-2-吲哚基、1-甲基-3-吲哚基、2,7-二甲基-8-嘌呤基、2-甲氧基-7-甲基-8-嘌呤基、2-喹啉基、3-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、3-甲氧基-6-异喹啉基、2-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、2-甲氧基-3-喹啉基、2-甲氧基-6-喹啉基、2,3-二氮杂萘-6-基、2,3-二氮杂萘-7-基、1-甲氧基-2,3-二氮杂萘-6-基、1,4-二甲氧基-2,3-二氮杂萘-6-基、1,8-二氮杂萘-2-基、2-喹啉基、6-喹啉基、2,3-二甲基-6-喹啉基、2,3-二甲氧基-6-喹啉基、2-喹啉基、7-喹啉基、2-二甲基氨基-6-喹啉基、1,2-二氮杂萘-3-基、1,2-二氮杂萘-6-基、1,2-二氮杂萘-7-基、3-甲氧基-1,2-二氮杂萘-7-基、2-蝶啶基、6-蝶啶基、7-蝶啶基、6,7-二甲氧基-2-蝶啶基、2-咪唑基、3-咪唑基、9-甲基-2-咪唑基、9-甲基-3-咪唑基、 β -咪啉-3-基、1-甲基- β -咪啉-3-基、1-甲基- β -咪啉-6-基、3-菲啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-萘嵌间二氮杂苯基、1-甲基-5-萘嵌间二氮杂苯基、5-菲咯啉基、6-菲咯啉基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、10-甲基-3-吩噻嗪基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、4-甲基-3-呋喃基、2-吩噻嗪基或10-甲基-2-吩噻嗪基。

[0124] C_1 - C_{20} 杂芳基-(CO)O 表示如上定义的基团，另外带有 COO 作为键合基团。

[0125] C_1 - C_{20} 杂芳基-S 表示如上定义的基团，另外带有 S 作为键合基团。

[0126] 术语“和 / 或”或“或 / 和”在本文中意在表示不仅可能存在所定义的选项（取代基）之一，还可能一起存在所定义的几个选项（取代基），即不同选项（取代基）的混合。

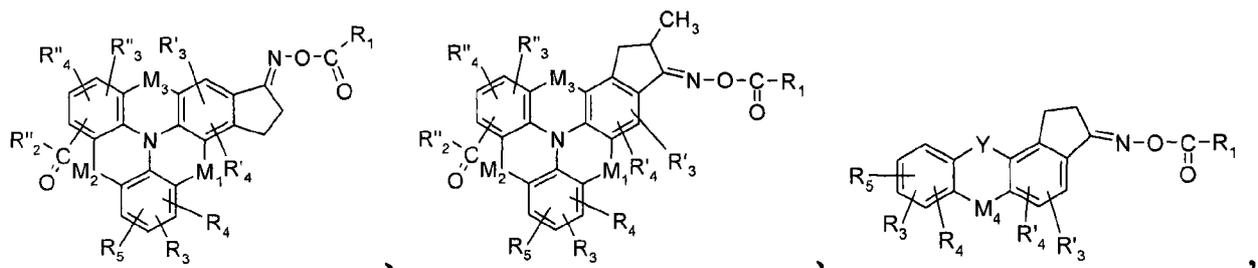
[0127] 术语“至少”是指一个或超过一个，例如一个或两个或三个，优选一个或两个。

[0128] 术语“任选被取代的”是指所指基团是未取代或被取代的。

[0129] 在下面的说明书和权利要求书全文中，除非文中另行要求，术语“包含”或变体如“包括”或“含有”，应理解为意味着包含所述整数或步骤，或整数或步骤的集合，但不排除任何其它整数或步骤，或整数或步骤的集合。

[0130] 如果 R_2 与同基团 $\text{---}\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环，则例如形成这样的结构，如

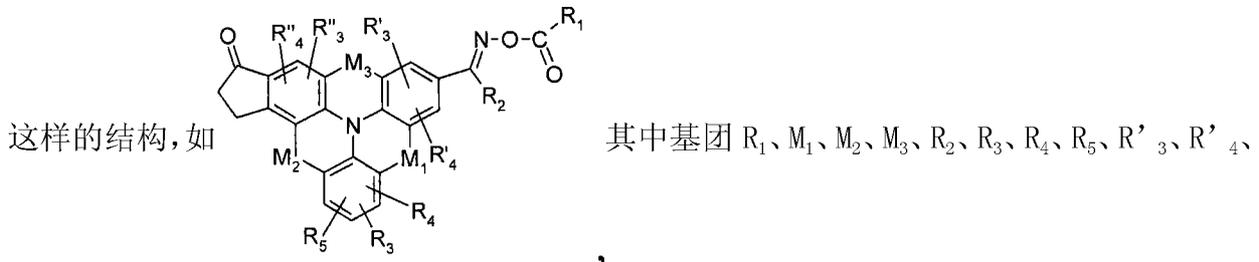
[0131]



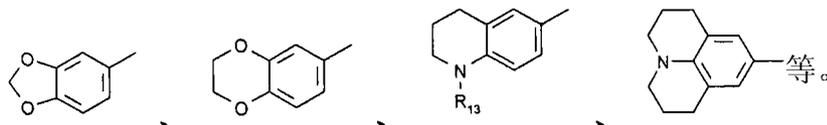
[0132] 其中基团 R_1 、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 Y 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 、 R''_4 、 R''_2 如上面所定义。如

果 R_2 与同基团 $\text{---}\overset{\text{R}_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环, 则所述形成的环是未取代或取代的。取代基是例如对上面 R_1 所限定的基团。尤其是例如 C_3 - C_8 环烷基、 C_2 - C_5 烯基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、萘基、苄氧基或苯氧基。

[0133] 如果 R''_2 与同基团 $\text{---}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{O}$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环, 则例如形成



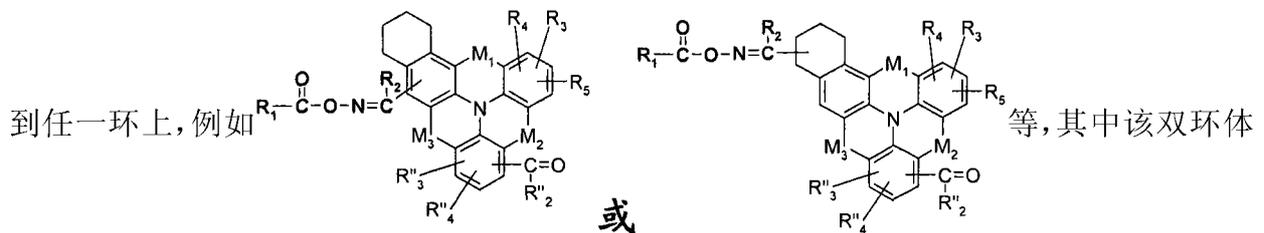
[0134] 如果作为 $(\text{CO})R_{15}$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 SOR_{10} 、 SO_2R_{10} 或 $\text{NR}_{12}R_{13}$ 的 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R'_6 、 R_9 或 R'_9 经由基团 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 或 R_{15} 与苯基环上的其它取代基或与苯基环的 C 原子形成 5- 或 6- 元环, 则涵盖了例如下列类型的下列结构:



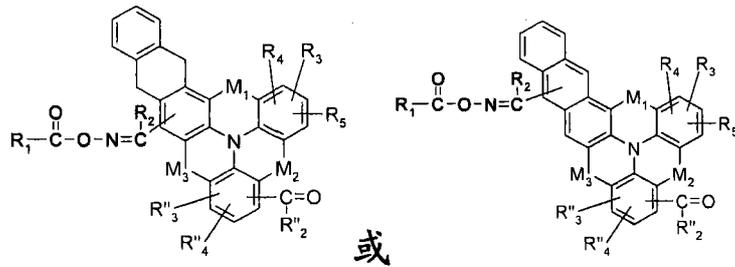
[0135] 如果 M_1 为无键, 取代基 R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R_5 或 $\text{---}\overset{\text{R}_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 中的一个或两个可以占据相应苯基环的 N- 原子邻位的位置, 即式 I 中的 M_1 所处的位置。

[0136] 如果 M_2 和 / 或 M_3 为无键, 这同样适用于相应取代基。这意味着, 在 M_2 为无键的情况下, 取代基 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R''_3 、 R''_4 或 $\text{---}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{O}$ 的一个或两个可以占据相应苯基环的 N- 原子邻位的位置, 即式 I 中的 M_2 所处的位置; 在 M_3 为无键的情况下, 取代基 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 、 R''_4 、 $\text{---}\overset{\text{R}_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$ 或 $\text{---}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{O}$ 的一个或两个可以占据相应苯基环的 N- 原子邻位的位置, 即式 I 中的 M_3 所处的位置。

[0137] 如果 R_3 和 R_4 、 R'_3 和 R'_4 、 R''_3 和 R''_4 或 R_6 和 R'_6 一起为 C_1 - C_6 亚烷基或 C_2 - C_6 亚烯基从而和与它们相连的苯基一起形成双环, 其中所述双环任选被取代, 则脲基团例如连接



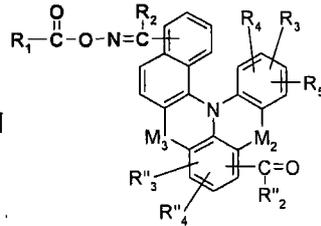
[0138]



[0139] 如果 R''_3 和 R''_4 一起为 C_1-C_6 亚烷基或 C_2-C_6 亚烯基从而与苯基一起形成双环, 这同样适用于基团 $-(CO)R''_2$ 。

[0140] 在 M_1 为无键的情况下, R'_3 和 R'_4 可以例如通过利用苯基环上 M_1 的位置 (如上所

述) 形成双环, 例如产生这样的结构, 如

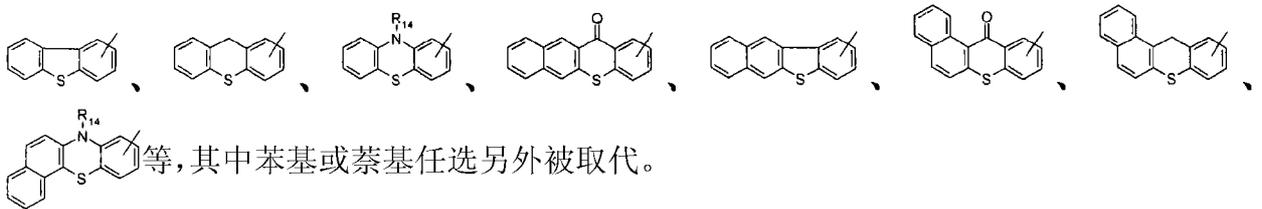


当 M_1, M_2, M_3, M_4 和 / 或 M_5

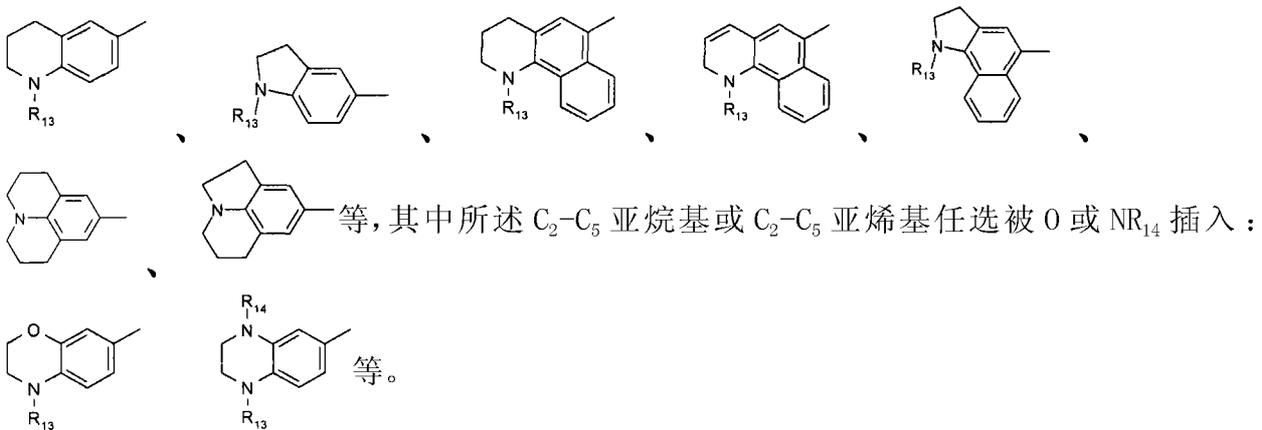
定义为“无键”时, 这同样适用于 R_3 和 R_4, R'_3 和 R'_4, R''_3 和 R''_4, R_6 和 R'_6 。

[0141] 如果 R_{10} 是苯基或萘基, 且经由直接键、 C_1-C_4 亚烷基、O、S、 NR_{14} 或 CO 与和 SR_{10} 相连的苯基环形成 5- 或 6- 元环, 其中所述苯基或萘基为未取代的或取代的, 则例如, 限定了

具有下列类型的结构的化合物,

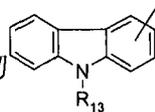


[0142] 如果 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为连接到与 $NR_{12}R_{13}$ 相连的苯基环或萘基环的 C 原子之一上的 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基, 则例如, 限定了下列类型的结构



[0143] 如果 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为苯基并经由直接键连接到与 $NR_{12}R_{13}$ 相连的苯基环上,

则例如, 限定了包含如下结构的化合物

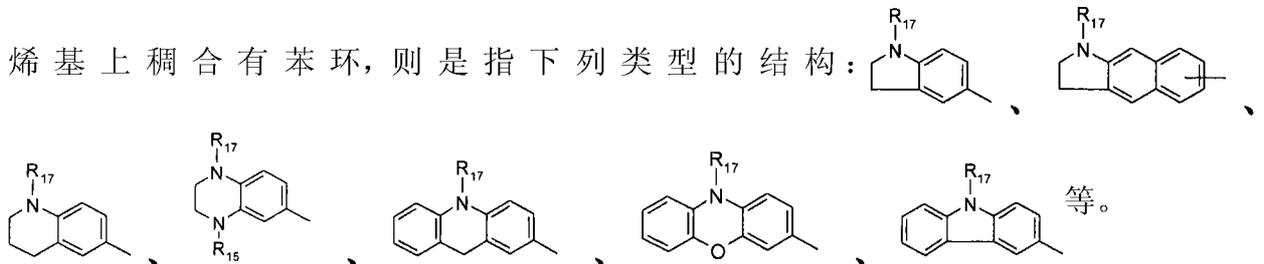


[0144] 如果 R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N- 原子一起形成任选被 O、N 或 NR_{14} 插入的 5- 或 6- 元饱和或不饱和环, 则形成饱和或不饱和环, 例如氮丙啶、吡咯、吡咯烷、咪唑、三唑、噁唑、吡啶、1,3- 二嗪、1,2- 二嗪、哌啶或吗啉。

[0145] 如果 R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N- 原子一起形成杂芳环体系, 则所述环体系意味着包含超过一个环, 例如两个或三个环, 以及一个或超过一个相同或不同类型的杂原子。合适的杂原子为例如 N、S、O 或 P, 特别是 N、S 或 O。实例是咪唑、吡啶、异吡啶、吡啶、嘌呤、异喹啉、喹啉、咪唑、吩噻嗪等。

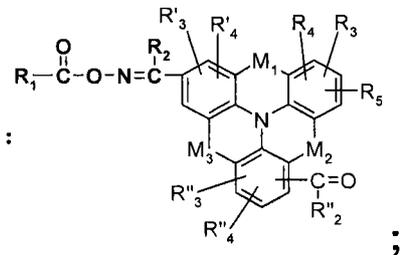
[0146] 如果 R_{16} 和 R_{17} 和与它们相连的 N- 原子一起形成任选被 O、S 或 NR_{14} 插入的 5- 或 6- 元饱和或不饱和环, 则形成饱和或不饱和环, 例如氮丙啶、吡咯、噁唑、吡咯烷、噁唑、吡啶、1,3- 二嗪、1,2- 二嗪、哌啶或吗啉。

[0147] 如果 R_{16} 和 R_{17} 彼此独立地为连接到与 $NR_{16}R_{17}$ 相连的苯基环或萘基环的 C 原子之一上的 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基, 其中所述 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基任选被 O 或 NR_{15} 插入, 并且任选在该 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基上稠合有苯环, 则是指下列类型的结构:

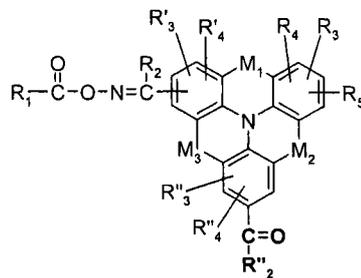


[0148] 如果 R_{12} 和 R_{13} 或 R_2 、 R'_2 、 R''_2 、 R'''_2 或其它“R”- 取代基用于指代式 I 或 II 的相同分子中的超过一个基团, 则对于每个所述基团, 它们的含义可以不同, 但是显然仅仅在所给定义的范围不同。

[0149] 在式 I 的化合物中, 脲基团优选位于 N- 原子的对位:

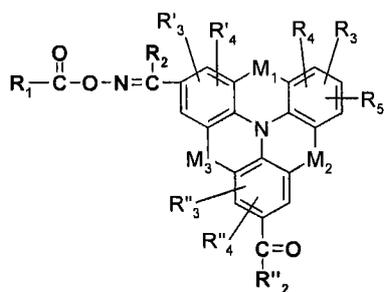


这同样适用于基团 $-(CO)R''_2$:

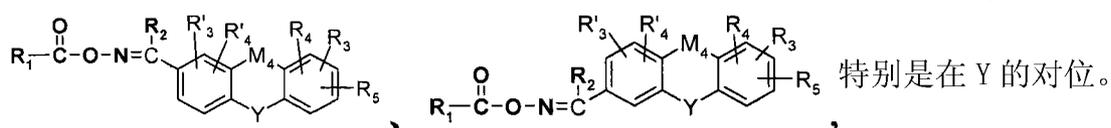


因此特别值得关注的

是其中的脲基和基团 $-(CO)R''_2$ 均在各自苯基环的 N- 原子对位上的化合物:



[0150] 在式 II 的化合物中，脲基优选位于 M_4 或 Y 的对位：



[0151] 当 R_5 为 $-\overset{R'_2}{C}=\overset{R''_2}{N}-O-\overset{O}{C}-R'_1$ 时，值得关注的是这样的式 II 化合物，其中两个脲基均位于 M_4 或 Y 的对位，特别是其中两个脲基均位于 Y 对位的化合物。

[0152] R_{20} 是 $COOR_{11}$ 、 $CONR_{12}R_{13}$ 、 $(CO)R_1$ ；或具有对 R_{12} 和 R_{13} 给出的含义之一；这是指它是 $COOR_{11}$ 、 $CONR_{12}R_{13}$ 、 $(CO)R_1$ 、氢、 C_1-C_{20} 烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基、 C_2-C_4 羟烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、苯基- C_1-C_4 烷基、 $(CO)R_{15}$ 、 C_2-C_{10} 烷氧基烷基、 C_3-C_5 烯基或任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基；

[0153] 或是苯基或萘基，各自为未取代的或被一个或多个卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 $(CO)R_{15}$ 、苯基、 $NR_{16}R_{17}$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $-\overset{R''_2}{C}=\overset{O}{N}-O-\overset{O}{C}-R''_1$ 、 C_1-C_{20} 烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基取代，或被任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代；

[0154] 或是 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基，其连接到与 $NR_{12}R_{13}$ 相连的苯基或萘基环的 C 原子之一上，其中所述 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入；

[0155] R_{20} 尤其是 C_1-C_{20} 烷基或 $(CO)R_1$ 。优选地，该基团中的 R_1 表示 C_1-C_{20} 烷基。

[0156] R_{21} 是 $COOR_{11}$ 、 $CONR_{12}R_{13}$ 、 $(CO)R_1$ ；或具有对 R_{15} 给出的含义之一；这是指它是 $COOR_{11}$ 、 $CONR_{12}R_{13}$ 、 $(CO)R_1$ 、氢、OH、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基、任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基，或是苯基- C_1-C_4 烷基、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 $NR_{12}R_{13}$ ；

[0157] 或是苯基、萘基、香豆素基或杂芳基，各自为未取代的或被一个或多个 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $-\overset{R''_2}{C}=\overset{O}{N}-O-\overset{O}{C}-R''_1$ 、CN、 NO_2 、卤素、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基或任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代。

[0158] R_{21} 尤其是 $(CO)R_1$ 。优选地，该基团中的 R_1 表示 C_1-C_{20} 烷基。

[0159] X 是 O、S、SO 或 SO_2 ；例如 O 或 S，尤其是 O。

[0160] R_{22} 是例如氢、 C_1-C_{20} 烷基； C_2-C_{20} 烯基；任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基；被一个或多个卤素、 OR_{11} 、 $COOR_{11}$ 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 C_5-C_{20} 杂芳基、 C_5-C_{20} 杂芳基- $(CO)O$ 、 C_5-C_{20} 杂芳基-S、 $CONR_{12}R_{13}$ 、 $-\overset{R''_2}{N}-XR_{21}$ 或苯基取代的 C_1-C_{20} 烷基；

[0161] 或 R_{22} 是苯基、萘基、香豆素基或杂芳基，各自任选被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、苯基、卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、CN、 NO_2 、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ ，或任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基取代；

[0162] 或 R₂₂ 与同基团 $\text{-X}_2\left[\text{C}\begin{matrix} \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{23} \\ \text{R}_{22} \end{matrix}\right]_m$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环, 其中

所述形成的环是未取代或取代的。

[0163] R₂₃ 的优选含义按照对 R₁ 给出的那些。

[0164] 值得关注的是其中 Y 为直接键或 S 尤其是 S 的式 II 的化合物。

[0165] M₄ 为例如直接键、CR^{''}₃R^{''}₄、CS、O、S、SO 或 SO₂。

[0166] 或 M₄ 为直接键、CR^{''}₃R^{''}₄、O、S、SO 或 SO₂; 或为直接键、CR^{''}₃R^{''}₄、O 或 S; 或为 CO、O 或直接键, 特别是 CO 或直接键。

[0167] 优选的是式 I 的化合物。

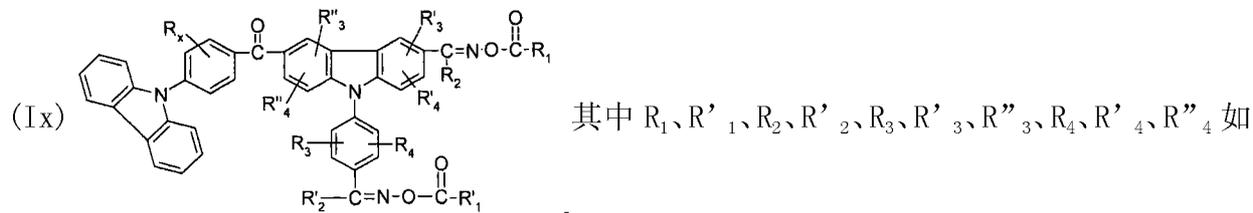
[0168] 在式 I 的化合物中, M₂ 为例如直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄, 特别是直接键, 且 M₁ 与 M₃ 为无键。

[0169] 在其它值得关注的化合物中, M₁ 为例如直接键、CO、O、S、SO、SO₂ 或 NR₁₄, 特别是直接键, 且 M₂ 与 M₃ 为无键。

[0170] 优选的是其中 M₁、M₂ 或 M₃ 中只有一个不是“无键”的式 I 的化合物。尤其优选的是这样的式 I 的化合物, 其中 R₅ 为 $\text{-C}\begin{matrix} \text{R}'_2 \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'_1 \end{matrix}$, 尤其在苯基环的 N- 原子对位的位置; 特别是另外 R₃ 和 R₄ 为氢的此类化合物。

[0171] 进一步优选的是其中 R^{''}₂ 为苯基或被 C₁-C₆ 烷基和 / 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基的式 I 的那些化合物。在所述化合物中, R₁₂ 和 R₁₃ 优选和与它们相连的 N- 原子一起形成未取代或取代的杂环体系。所述环体系尤其是咪唑。

[0172] 在本发明的一个优选实施方案中, 式 I 的化合物具有如下结构

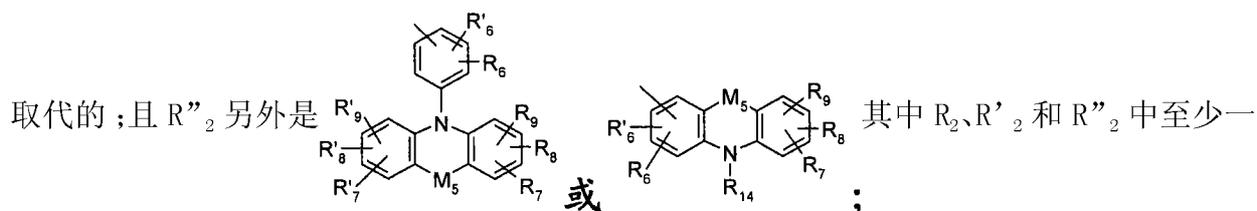


上定义, 且 R_x 为一个或多个氢、C₁-C₁₂ 烷基、苯基、卤素、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃ 或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基, 且 R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 如上定义。

[0173] 在本发明的另一实施方案中, R₅ 为 $\text{-C}\begin{matrix} \text{R}'_2 \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'_1 \end{matrix}$, 且 R^{''}₂ 为苯基, 任选被取代, 特别是被 C₁-C₂₀ 烷基或 NR₁₂R₁₃ 取代。

[0174] 特别值得关注的是这样的式 I 的化合物, 其中 M₃ 为例如直接键, 且 M₁ 和 M₂ 是无键, 且 R₅ 为 $\text{-C}\begin{matrix} \text{R}'_2 \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'_1 \end{matrix}$, 且 R^{''}₂ 为苯基, 任选被取代, 特别是被 C₁-C₂₀ 烷基或 NR₁₂R₁₃ 取代, 例如



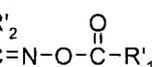


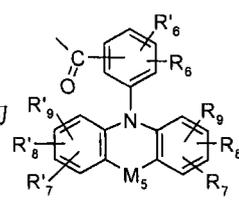
个按照上面给出的条件 (i)-(v) 限定。

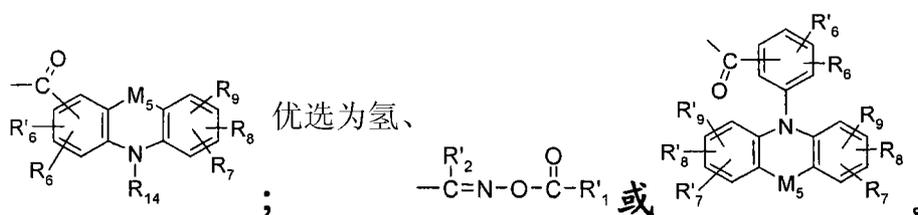
[0186] R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃ 和 R''₄ (以及因此 R₇、R'₇、R₈ 和 R'₈) 例如彼此独立地为氢、C₁-C₂₀ 烷基卤素、C₁-C₂₀ 烷基、被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₂-C₂₀ 烷基、苯基 -C₁-C₄ 烷基或任选被 O、CO 或 NR₁₄ 插入的 C₃-C₁₀ 环烷基；

[0187] 或 R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃ 和 R''₄ (以及因此 R₇、R'₇、R₈ 和 R'₈) 是未取代的或被一个或多个 SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基；或 R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃ 和 R''₄ 是 (CO)R₁₅、SR₁₀、OR₁₁、SOR₁₀、SO₂R₁₀ 或 NR₁₂R₁₃。

[0188] R₃、R₄、R'₃、R'₄、R''₃ 和 R''₄ (以及因此 R₇、R'₇、R₈ 和 R'₈) 优选例如彼此独立地为氢、C₁-C₂₀ 烷基、(CO)R₁₅、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃。

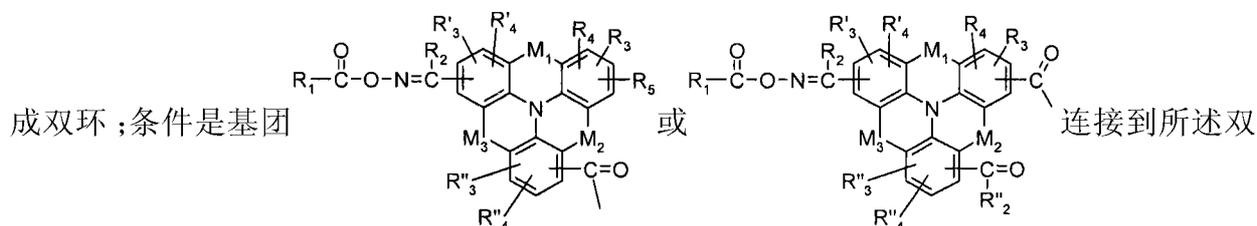
[0189] R₅ 例如是氢、C₁-C₂₀ 烷基、、未取代的或被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基、SR₁₀、OR₁₁、NR₁₂R₁₃ 取代的苯基；或 R₅ 是 (CO)R₁₅、SR₁₀、OR₁₁、SOR₁₀、SO₂R₁₀ 或 NR₁₂R₁₃，其中取代基 (CO)R₁₅、OR₁₁、SR₁₀ 和 NR₁₂R₁₃ 任选经由基团 R₁₀、R₁₁、R₁₂R₁₃ 和 / 或 R₁₅ 与苯基环上

的其它取代基或与苯基环的碳原子之一形成 5- 或 6- 元环；或 R₅ 为  或

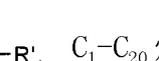
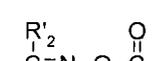
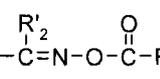


[0190] R₆ 和 R'₆ 例如彼此独立地为氢或 C₁-C₂₀ 烷基，特别是氢；

[0191] 或 R₆ 和 R'₆ 一起是 C₁-C₆ 亚烷基或 C₂-C₆ 亚烯基从而和与它们相连的苯基一起形



环的任一环上。R₆ 和 R'₆ 优选例如彼此独立地为氢或 C₁-C₂₀ 烷基。

[0192] R₉ 和 R'₉ 是例如氢、、C₁-C₂₀ 烷基或苯基，优选为氢、 或 C₁-C₂₀ 烷基，特别是氢或 。

[0193] R₁₀ 优选为苯基，或是经由直接键、C₁-C₄ 亚烷基、O、S、NR₁₄ 或 CO，特别经由 CO 与

和 SR_{10} 相连的苯基环形成 5- 或 6- 元环的苯基, 其中所述苯基是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基取代。

[0194] 如果 R_{10} 是经由 CO 与和 SR_{10} 相连的苯基环形成 5- 或 6- 元环的苯基, 则形成噻吨基。

[0195] R_{11} 是例如 C_1-C_{20} 烷基、苯基 - C_1-C_4 烷基; 被一个或多个 O 插入的 C_2-C_{20} 烷基; 或任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基; 优选为 C_1-C_{20} 烷基或任选被 O 插入的 C_3-C_{10} 环烷基。

[0196] R_{12} 和 R_{13} 例如是氢、 C_1-C_{20} 烷基、被 O 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基、任选被 O、CO 或 NR_{14} 插入的 C_3-C_{10} 环烷基;

[0197] 或 R_{12} 和 R_{13} 是苯基或萘基, 特别是苯基, 其各自未取代, 或被一个或多个 (CO) R_{15} 、 $NR_{16}R_{17}$ 、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 C_1-C_{20} 烷基取代;

[0198] 或 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为连接到与 $NR_{12}R_{13}$ 相连的苯基环或萘基环的碳原子之一上的 C_2-C_5 亚烷基, 其中所述 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基任选被 O 或 NR_{14} 插入; 或

[0199] R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为苯基, 其经由直接键连接到 $NR_{12}R_{13}$ 位于其上的苯基环上; 或

[0200] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N- 原子一起形成任选被 O、N 或 NR_{14} , 特别被 O 插入的 5- 或 6- 元饱和或不饱和环, 且该环是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{16}R_{17}$ 或 (CO) R_{15} 取代; 或

[0201] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N- 原子一起形成杂芳环体系, 该杂芳环体系是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基、 SR_{10} 、 OR_{11} 、 $NR_{16}R_{17}$ 或 (CO) R_{15} 取代。

[0202] 该未取代的或取代的杂芳环体系优选为未取代的或取代的咪唑, 或未取代的或取代的吡啶。

[0203] R_{14} 为例如氢或 C_1-C_{20} 烷基。

[0204] R_{15} 例如为 C_1-C_{20} 烷基、被 O 或 NR_{14} 插入的 C_2-C_{20} 烷基, 或为苯基或任选被 O 插入的 C_3-C_{10} 环烷基; 特别是 C_1-C_{20} 烷基。

[0205] R_{16} 和 R_{17} 彼此独立地为例如氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基或苯基; 或

[0206] R_{16} 和 R_{17} 和与它们相连的 N- 原子一起形成 5- 或 6- 元的饱和或不饱和环, 其任选被 O、S 或 NR_{14} 插入;

[0207] 或 R_{16} 和 R_{17} 彼此独立地为连接到与 $NR_{16}R_{17}$ 相连的苯基环或萘基环的碳原子之一上的 C_2-C_5 亚烷基, 其中所述 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基任选被 O 或 NR_{14} 插入, 且任选在该 C_2-C_5 亚烷基或 C_2-C_5 亚烯基上稠合有苯环; R_{16} 和 R_{17} 优选为 C_1-C_{20} 烷基或为连接到与 $NR_{16}R_{17}$ 相连的苯基环或萘基环的碳原子之一上的 C_2-C_5 亚烷基, 并且任选在该 C_2-C_5 亚烷基上稠合有苯环。

[0208] 优选如下的式 I 和 II 的化合物, 其中

[0209] M_1 、 M_2 和 M_3 彼此独立地为无键或直接键; 条件是 M_1 、 M_2 或 M_3 的至少一个为直接键;

[0210] M_4 是直接键、CO 或 O;

[0211] Y 是 S 或 NR_{18} , 尤其是 S;

[0212] R_1 和 R'_1 是 C_1-C_{20} 烷基;

[0213] R_2 和 R'_2 例如彼此独立地是 C_1-C_{20} 烷基, 该 C_1-C_{20} 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键;

[0214] 或 R_2 和 R'_2 是被一个或多个卤素、 $NR_{12}R_{13}$ 、 C_1-C_{20} 杂芳基、 C_1-C_{20} 杂芳基 - (CO) O、

C₁-C₂₀ 杂芳基 -S、CONR₁₂R₁₃ 或 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基，

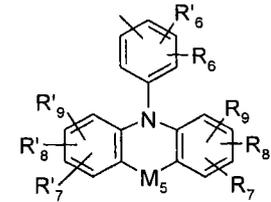
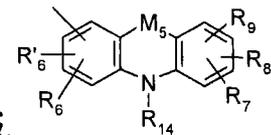
[0215] 或 R₂ 和 R'₂ 是任选被一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基、C₂-C₁₂ 烯基、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基；

[0216] 或 R₂ 和 R'₂ 是 NR₁₂R₁₃ 或 $\begin{matrix} \text{N-O-C-R}_{23} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{matrix}$ ；

[0217] 或 R₂ 和 R'₂ 与同基团 $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ | \\ \text{C=N-O-C-R}_1 \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} \text{R}'_2 \\ | \\ \text{C=N-O-C-R}'_1 \end{matrix}$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环，其中所述形成的环是未取代或取代的；和

[0218] R''₂ 是例如 C₁-C₂₀ 烷基，该 C₁-C₂₀ 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键；或是被一个或多个卤素、NR₁₂R₁₃、C₁-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 杂芳基 -(CO)O、C₁-C₂₀ 杂芳基 -S、CONR₁₂R₁₃ 或 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基，

[0219] 或是任选被一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基；

[0220] 或是 NR₁₂R₁₃、 $\begin{matrix} \text{N-O-C-R}_{23} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{matrix}$ 、 或  条件；

是至少两个脲基团存在于式 I 或 II 的化合物中；并且包括上面给出的条件 (i)-(v)。

[0221] 值得关注的是另外的式 I 的化合物，其中：

[0222] M₁、M₂ 和 M₃ 彼此独立地为无键或直接键；条件是 M₁、M₂ 或 M₃ 的至少一个为直接键；

[0223] R₁ 和 R'₁ 是 C₁-C₂₀ 烷基；

[0224] R₂ 和 R'₂ 例如彼此独立地是 C₁-C₂₀ 烷基，该 C₁-C₂₀ 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键；

[0225] 或 R₂ 和 R'₂ 是被 C₅-C₂₀ 杂芳基、C₅-C₂₀ 杂芳基 -(CO)O、C₅-C₂₀ 杂芳基 -S、CONR₁₂R₁₃ 或 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基；

[0226] 或 R₂ 和 R'₂ 是任选被一个或多个 C₁-C₁₂ 烷基、卤素、C₁-C₄ 卤代烷基、CN、NO₂、SR₁₀、OR₁₁ 或 NR₁₂R₁₃ 取代的苯基；

[0227] 或 R₂ 和 R'₂ 是 NR₁₂R₁₃ 或 $\begin{matrix} \text{N-O-C-R}_{23} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}_{22} \end{matrix}$ ；

[0228] 或 R₂ 和 R'₂ 与同基团 $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ | \\ \text{C=N-O-C-R}_1 \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} \text{R}'_2 \\ | \\ \text{C=N-O-C-R}'_1 \end{matrix}$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环，其中所述形成的环是未取代或取代的；和

[0229] R''₂ 是例如 C₁-C₂₀ 烷基，该 C₁-C₂₀ 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键；

[0230] 或是被一个或多个卤素、 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基 $-(\text{CO})\text{O}$ 、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基 $-S$ 、 $\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ 或 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{N}}}-\text{XR}_{21}$ 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，

[0231] 或是任选被一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 卤代烷基、 CN 、 NO_2 、 SR_{10} 、 OR_{11} 或 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 取代的苯基；

[0232] R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 、 R''_4 是氢；

[0233] R_5 是氢或 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}'_1$ ；和

[0234] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N - 原子一起形成杂芳环体系，特别是咪唑环体系；且

[0235] 条件是至少两个脲酯基团存在于式 I 或 II 的化合物中；且包括上面给出的条件 (i)-(v)。

[0236] 进一步值得关注的是这样的式 I 的化合物，其中：

[0237] M_1 、 M_2 和 M_3 彼此独立地为无键或直接键；条件是 M_1 、 M_2 或 M_3 的至少一个为直接键；

[0238] R_1 和 R'_1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基；

[0239] R_2 和 R'_2 彼此独立地为未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、含一个或多个 C-C 多重键的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或被 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 杂芳基或 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{N}}}-\text{XR}_{21}$ 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基；

[0240] 或 R_2 与同基团 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 连接的苯基环的 C 原子之一形成环，其中所述形成的环是未取代或取代的；

[0241] R''_2 是杂芳基，特别是噻吩基；

[0242] R_3 、 R_4 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_3 和 R''_4 是氢；

[0243] R_5 是 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}'_1$ ；

[0244] X 是 O ；

[0245] R_{20} 是 COR_1 ；

[0246] R_{21} 是 COR_1 ；

[0247] 条件是至少两个脲酯基团存在于式 I 或 II 的化合物中；并且条件是

[0248] (ii) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个与同基团 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}'_1$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环；或

[0249] (iii) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个含有一个或多个 C-C 多重键；或

[0250] (iv) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个是被 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 杂芳基或 $-\overset{\text{R}'_2}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{N}}}-\text{XR}_{21}$ 取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基。

[0251] 进一步值得关注的是这样的上述式 I 和 II 的化合物，其中：

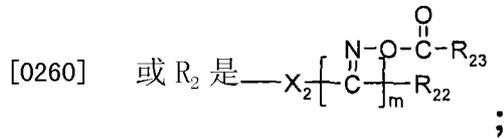
[0252] M_1 和 M_2 是无键；

[0253] M_3 是直接键；

[0254] M_4 是直接键或 CO ；

[0255] Y 是 S 或 NR_{18} ，尤其是 S ；

- [0256] R_1 是 C_1-C_{20} 烷基；
 [0257] R_2 是 C_1-C_{20} 烷基，该 C_1-C_{20} 烷基任选含有一个或多个 C-C 多重键；
 [0258] 或 R_2 是被 C_1-C_{20} 杂芳基或 $\begin{matrix} -N-XR_{21} \\ | \\ R_{20} \end{matrix}$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基；
 [0259] 或 R_2 是苯基或 C_1-C_{20} 杂芳基，各自任选被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 SR_{10} 或 OR_{11} 取代；



- [0261] 或 R_2 与同基团 $\begin{matrix} R_2 \\ | \\ -C=N-O-C-R_1 \\ || \\ O \end{matrix}$ 连接的苯基的 C 原子之一形成环，其中所述形成的环是未取代或取代的；

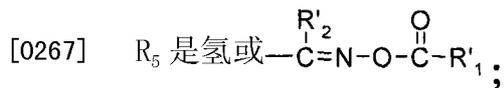
- [0262] R''_2 具有对 R_2 给出的含义之一；



- [0264] R'_1 具有对 R_1 给出的含义之一；

- [0265] R'_2 具有对 R_2 给出的含义之一；

- [0266] R'_3 、 R'_4 、 R''_3 和 R''_4 彼此独立地具有对 R_3 和 R_4 给出的含义之一；

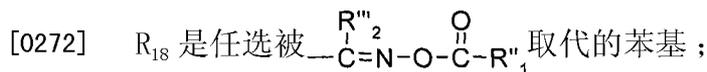


- [0268] R_{10} 是 C_1-C_{20} 杂芳基；

- [0269] R''_1 具有对 R_1 和 R'_1 给出的含义之一；

- [0270] R'''_2 具有对 R_2 和 R'_2 给出的含义之一；

- [0271] R_{11} 是任选被 C_1-C_{20} 杂芳基取代的 C_1-C_{20} 烷基；



- [0273] R_{20} 是 $(CO)R_1$ ；

- [0274] R_{21} 是 $(CO)R_1$ ；

- [0275] X 是 O；

- [0276] X_2 是直接键；

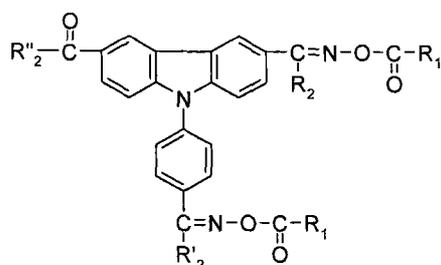
- [0277] m 是整数 1；

- [0278] R_{22} 是 C_1-C_{20} 烷基；和

- [0279] R_{23} 具有对 R_1 给出的含义之一。

- [0280] 根据本发明的化合物的具体实例是：

- [0281]



[0282]

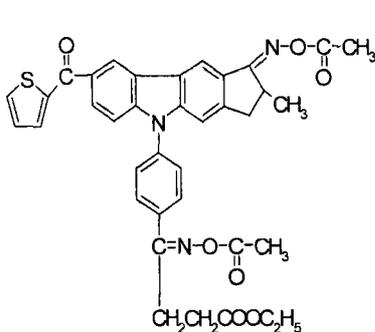
	R ₁	R ₂	R' ₂	R'' ₂
C1	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₃	2-噻吩基
C2	C ₆ H ₅	-CH=CH ₂	-CH ₃	2-噻吩基
C3	OCH ₂ CH ₃	-C(CH ₃)=CH ₂	-CH ₃	2-噻吩基
C4	CH ₃	-CH=CHCH ₃	-CH ₃	-CH ₃
C5	CH ₃	-(CH ₂) ₈ CH=CH ₂	n-C ₃ H ₇	
C6	CH ₃	-(CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₆ CH ₃	iso-C ₄ H ₉	2-噻吩基
C7	CH ₃	-CH=CHC ₆ H ₅	n-C ₇ H ₁₅	2-噻吩基
C8	CH ₃	-C(CH ₃)=CHCH ₃	-CH ₃	2-噻吩基
C9	CH ₃	-N(CH ₃) ₂	-CH ₃	2-噻吩基
C10	CH ₃		-CH ₃	2-噻吩基
C11	CH ₃		-CH ₃	-C ₆ H ₅
C12	CH ₃		-CH ₃	2-甲基苯基
C13	CH ₃		-CH ₃	1-萘基(naphtyl)
C14	CH ₃		-CH ₃	3-噻吩基
C15	CH ₃		-CH ₃	2-咪喃基
C16	CH ₃		-CH ₃	4-(吡唑-9-基)-苯基
C17	CH ₃		-CH ₃	4-(四氢糠基氧基)苯基
C18	CH ₃		-CH ₃	2-噻吩基
C19	CH ₃		-CH ₃	2-噻吩基
C20	CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	-CH ₃	2-噻吩基

[0283]

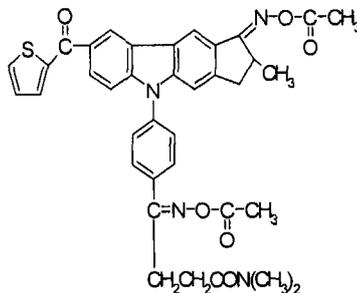
	R ₁	R ₂	R' ₂	R'' ₂
C21	CH ₃		-CH ₃	2-噻吩基
C22	CH ₃		-CH ₃	2-噻吩基
C23	CH ₃		-CH ₃	2-噻吩基
C24	CH ₃	-C≡C-CH ₃	-CH ₃	2-噻吩基
C25	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	-CH ₃	4-(苯并噻唑-2-基-硫烷基)苯基
C26	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	-CH ₃	4-[2(苯并噻唑-2-基硫烷基)乙氧基]-苯基
C27 ^{#1}	CH ₃	-CH(CH ₃)CH ₂ -* *形成环	-CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	2-噻吩基
C28 ^{#2}	CH ₃	-CH(CH ₃)CH(CH ₃)-* *形成环	-CH ₂ CH ₂ CON(CH ₃) ₂	2-噻吩基
C29 ^{#3}	CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)-* *形成环	-CH ₃	2-噻吩基
C30	CH ₃	-CH ₃	-CH=CHCH ₃	2-噻吩基
C31	CH ₃	-CH ₃		2-噻吩基
C32	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	-CH ₂ CH(CH ₃)-* *形成环	2-噻吩基

[0284]

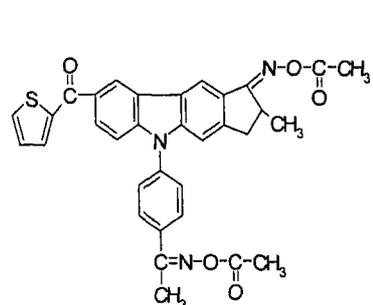
#1 C27:



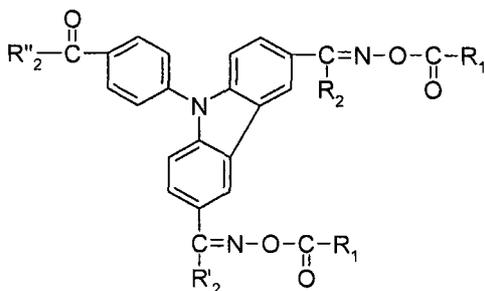
#2 C28:



#3 C29:



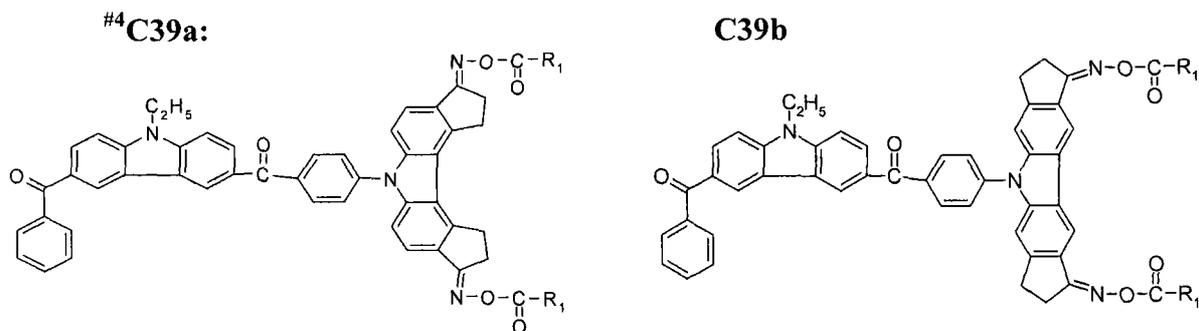
[0285]



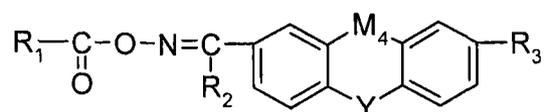
[0286]

	R ₁	R ₂	R' ₂	R'' ₂
C33	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₃	2,4-二氯苯基
C34	C ₆ H ₅	-CH=CH ₂	n-C ₇ H ₁₅	1-萘基(naphtyl)
C35	OCH ₂ CH ₃	-C(CH ₃)=CH ₂	iso-C ₄ H ₉	2-噻吩基
C36	CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	
C37	CH ₃			
C38	CH ₃	-CH=CHCH ₃	-CH=CHCH ₃	N-乙基吡唑-3-基
C39a C39b #4	CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)- *形成环	-CH ₂ CH(CH ₃)- *形成环	N-乙基-6-(2-甲苯酰基)吡唑-3-基
C40	CH ₃			N-乙基-6-(1-乙酰氧基亚氨基乙基)吡唑-3-基
C41	CH ₃			苯基

[0287]



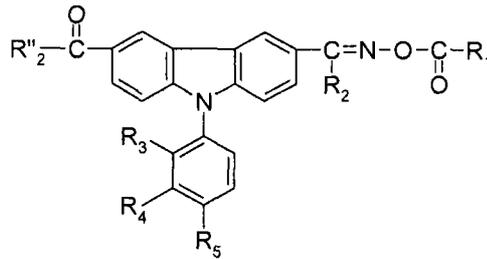
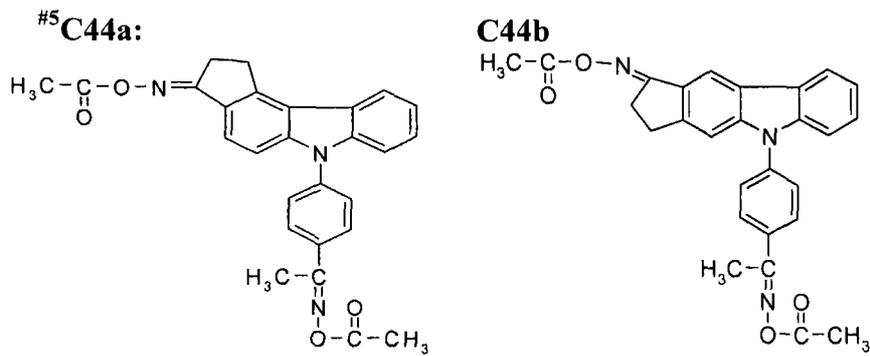
[0288]



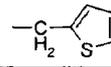
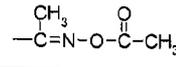
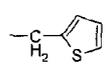
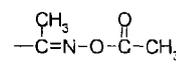
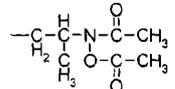
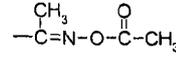
[0289]

	R ₁	R ₂	R ₃	M ₄	Y
C42	CH ₃		H	直接键	
C43	CH ₃	-CH=CHCH ₃	H	直接键	
C44a C44b #5	CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)- *形成环	H	直接键	
C45	CH ₃		H	直接键	
C46	C ₆ H ₅			直接键	N-CH ₂ CH ₃
C47	CH ₃			直接键	N-CH ₂ CH ₃
C48	CH ₃	-CH ₃		直接键	
C49	CH ₃			直接键	
C50	CH ₃			CO	S

[0290]



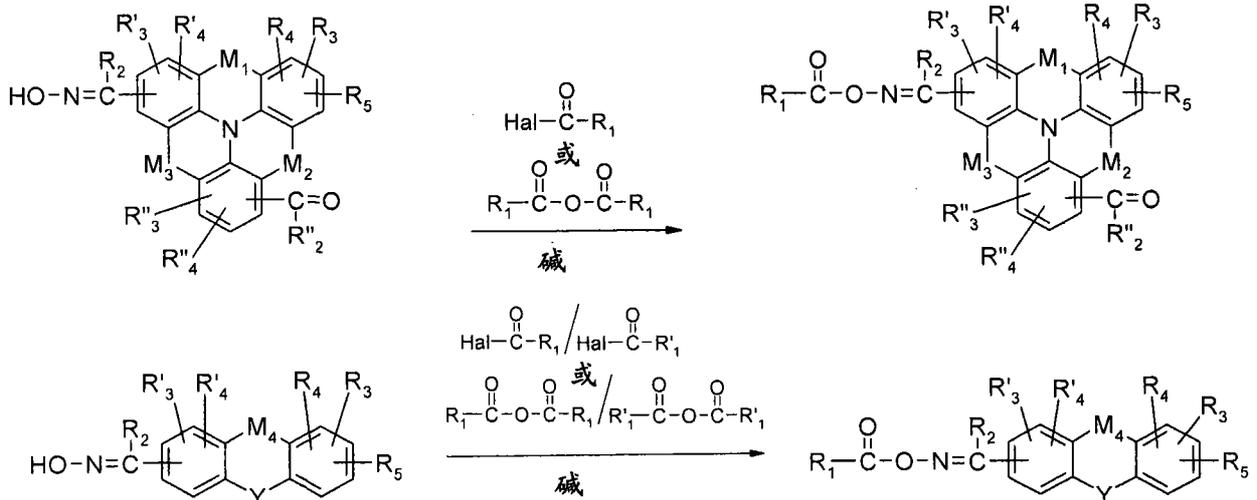
[0291]

	R_1	R_2	R''_2	R_3	R_4	R_5
C51	CH_3		2-噻吩基	Cl	H	
C52	CH_3		4-(吡唑-9-基)- 苯基		H	H
C53	CH_3		苯基	-CH=CH-CH=CH-		

[0292] 涉及上文中和整个文本的范围中给出的式 I 和 II 的化合物的优选不希望仅是指化合物本身,而是指权利要求的所有类别。即是指包含式 I 或 II 的化合物的组合物,包含所述化合物的光引发剂混合物,以及其中采用所述化合物的用途或方法权利要求。

[0293] 通过文献中描述的方法制备式 I 或 II 的脲酯,例如通过相应的脲与酰基卤,特别是酰基氯、或酸酐在惰性溶剂,例如叔丁基甲基醚、四氢呋喃 (THF) 或二甲基甲酰胺中,在碱,例如三乙胺或吡啶存在下,或在碱性溶剂如吡啶中反应制备。例如:

[0294]



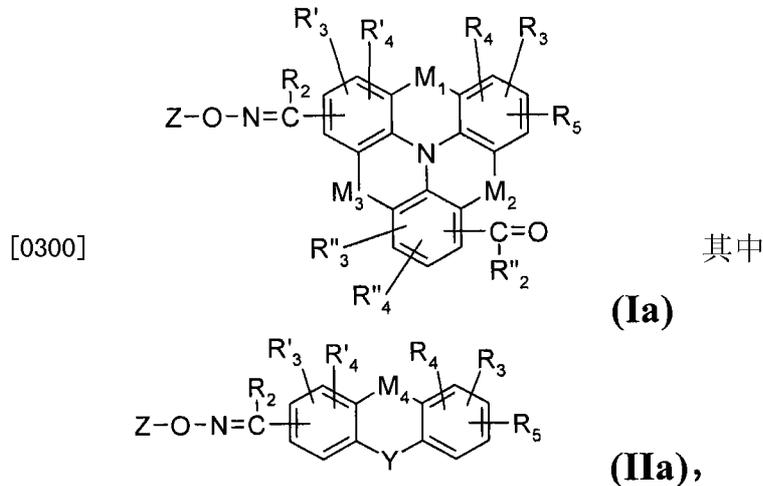
[0295] R_1 、 R'_1 、 R_2 、 R''_2 、 R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 、 R_5 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 如上定义，Hal 是指卤素原子，特别是 Cl。

[0296] R_1 优选是甲基。

[0297] 此类反应是本领域熟练技术人员公知的，并通常在 -15 至 $+50^\circ\text{C}$ ，优选 $0-25^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0298] 如果获得式 I 或 II 的化合物的混合物（通过 R_1 和 R'_1 的差异），所述混合物可以直接用于光引发剂应用，或可以通过化学领域已知的常见方法，例如结晶、层析等分离以获得纯化合物。

[0299] 本发明的主题因此是用于制备上述式 I 或 II 的化合物的方法，通过使式 Ia 或 IIa 的肟化合物



[0301] R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 如权利要求 1 中所限定；

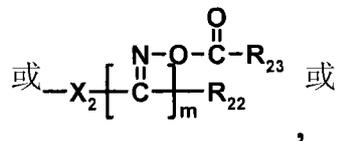
[0302] R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 和 R_5 如权利要求 1 中所限定，其中如权利要求 1 中所限定的基团 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}'_1$ 和 / 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}''_1$ 可以被 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=O}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$

和 / 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=N—O—Z}$ 替代；

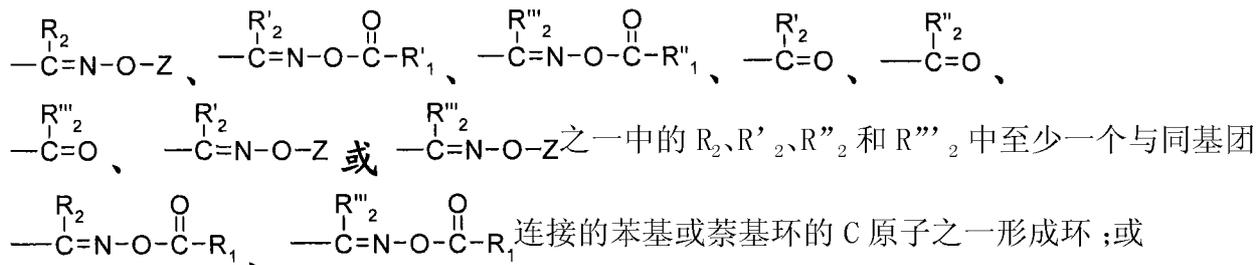
[0303] R'_2 和 R''_2 如权利要求 1 中所限定；

[0304] 条件是

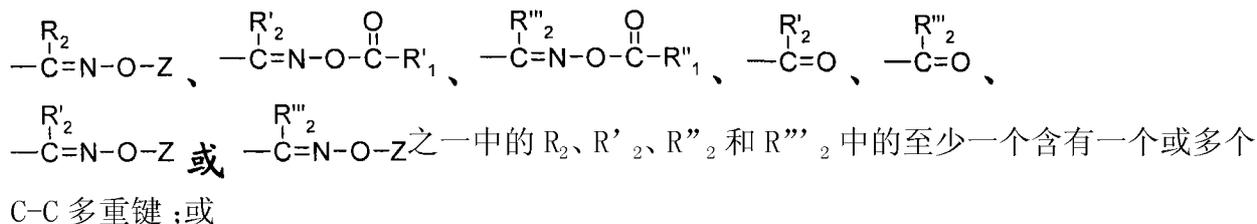
[0305] (i) 取代基



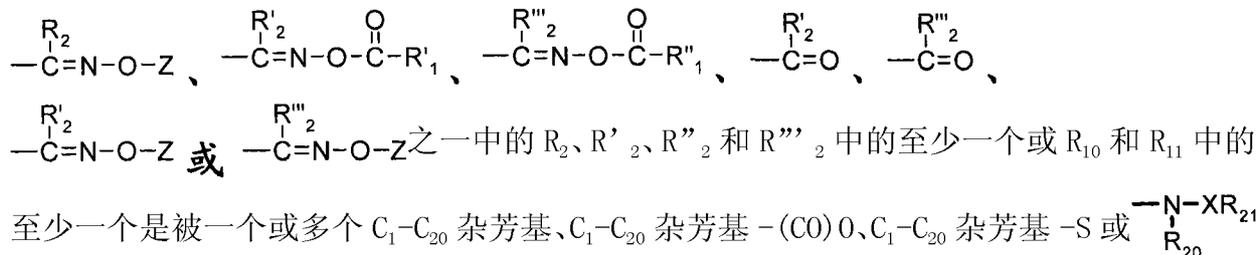
[0306] (ii) 取代基



[0307] (iii) 取代基



[0308] (iv) 取代基



取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基 ;

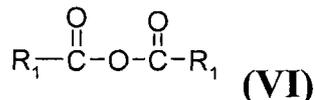
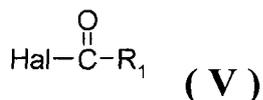
[0309] (v) R_{10} 、 R_{11} 中至少一个是未取代或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 杂芳基 ;

[0310] Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 ;

[0311] 条件是式 Ia 和 IIa 的化合物中至少一个基团 Z 是氢 ;

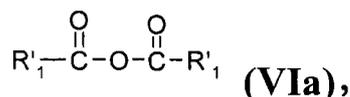
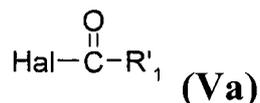
[0312] 与式 V 或 VI 的酰基卤或酸酐

[0313]



[0314] 或式 (V) 与 (Va) 或 (VI) 与 (VIa) 的酰基卤的混合物

[0315]



[0316] 其中 Hal 表示卤素原子, R_1 和 R'_1 如权利要求 1 中所限定, 在碱或碱的混合物存在下反应。

[0317] 作为起始原料所需的脞可通过标准化学教科书 (例如, J. March, Advanced Organic Chemistry, 第 4 版, Wiley Interscience, 1992) 或专著, 例如 S. R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, 第 3 卷, Academic Press 中所述的各种方法获得。

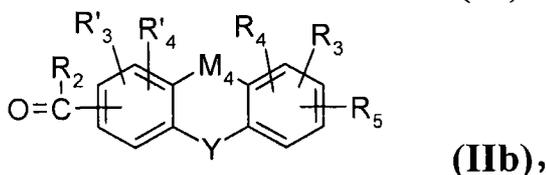
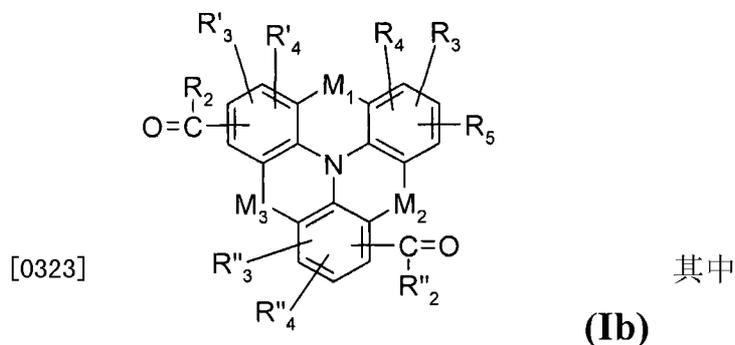
[0318] 最方便的方法之一是例如醛或酮与羟胺或其盐在如二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMA)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲亚砜 (DMSO)、甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、乙酸乙酯、叔丁基甲基醚、二乙二醇二甲醚、甲苯、氯苯、二氯苯等的溶剂中反应。这些溶剂的混合物也适用于该反应。加入如乙酸钠或吡啶的碱以控制反应混合物的 pH 值。公知的是, 反应速率取决于 pH 值, 且碱可以在开始时加入或在反应过程中连续加入。可以将水加入反应混合物中以溶解无机试剂。也可以使用如吡啶的碱性溶剂作为碱和 / 或溶剂或共溶剂。反应温度通常为室温至混合物的回流温度, 通常大约 20-120°C。可以通过控制反应温度或选择溶剂将该羰基选择性地转化为脞, 因为反应速率取决于所述因素。通常醛的反应性最高, 其次为二烷基酮, 烷基芳基酮, 二芳基酮的反应性较低。

[0319] 相应的酮中间体例如通过在文献中, 例如 W02005-080337A1 或 JP2005-54012-A 中描述的方法制备。这些反应是本领域技术人员熟知的。

[0320] 脞的另一方便的合成法, 是用亚硝酸或亚硝酸烷基酯将“活性”亚甲基基团亚硝化。例如 Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), 第 199 和 840 页中所述的碱性条件, 以及例如 Organic Syntheses coll. Vol. V, 第 32 和 373 页, Coll. Vol. III, 第 191 和 513 页, Coll. Vol. II, 第 202、204 和 363 页中所述的酸性条件, 都适用于制备用作本发明起始原料的脞。亚硝酸一般由亚硝酸钠产生。亚硝酸烷基酯可以是例如亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯和亚硝酸异戊酯。

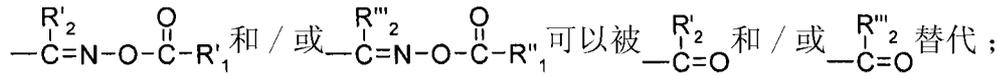
[0321] 值得关注的是这样制备上述式 I 或 II 的化合物的方法:

[0322] 通过常规方法将式 Ib 或 IIb 的酮或醛化合物的一个或多个酮基或醛基团:



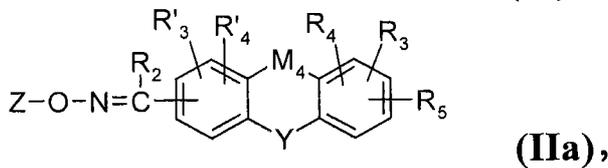
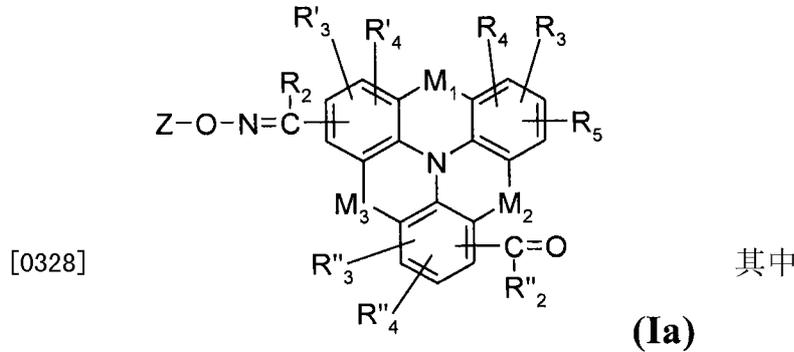
[0324] R_2 、 R''_2 、Y、 M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 如上面所定义;

[0325] R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 和 R_5 如上面所定义, 其中如上面所定义的基团



[0326] R'_2 和 R'''_2 如上面所定义;

[0327] 转化成式 Ia 或 IIa 的相应的脒



[0329] R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 如上面所定义;

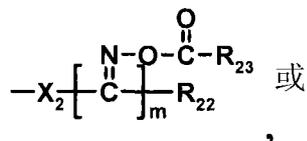
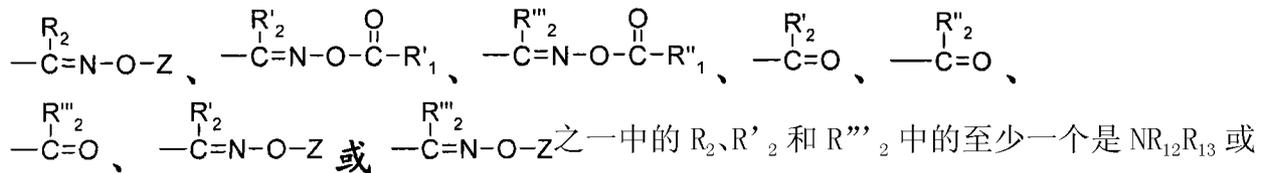
[0330] R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 和 R_5 如上面所定义, 其中如上面所定义的基团



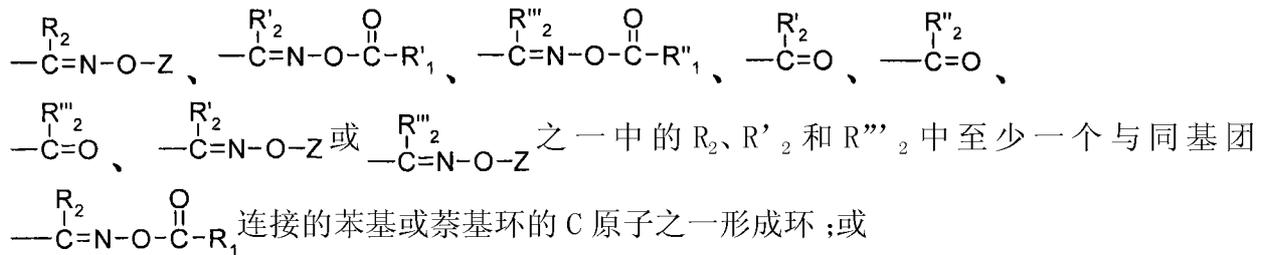
[0331] R'_2 和 R'''_2 如上所限定;

[0332] 条件是

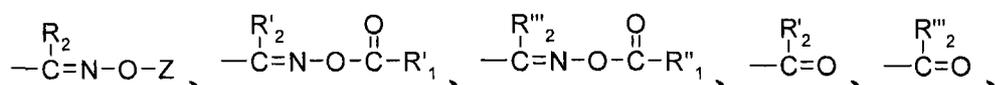
[0333] (i) 取代基



[0334] (ii) 取代基



[0335] (iii) 取代基



$\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—Z}}$ 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—Z}}$ 之一中的 R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中的至少一个含有一个或多个 C-C 多重键；或

[0336] (iv) 取代基

$\text{—}\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}'_1$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}''_1$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ 、
 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 之一中的至少一个 R_2 、 R'_2 、 R''_2 、 R'''_2 是被一个或多个 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$

杂芳基、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 $\text{—}(\text{CO})\text{O}$ 、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 —S 或 $\text{—}\overset{\text{N—XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}}_{20}}$ 取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基或 R_{10} 和 R_{11} 中

至少一个是被一个或多个 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 $\text{—}(\text{CO})\text{O}$ 、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 —S 或 $\text{—}\overset{\text{N—XR}_{21}}{\underset{|}{\text{R}}_{20}}$ 取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基；或

[0337] (v) R_{10} 、 R_{11} 中至少一个是未取代或取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基；

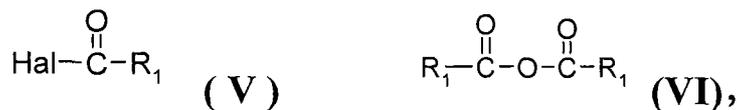
[0338] Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 ；

[0339] 条件是式 Ia 和 IIa 的化合物中至少一个基团 Z 是氢；

[0340] 使式 Ia 或 IIa 的所述肟化合物

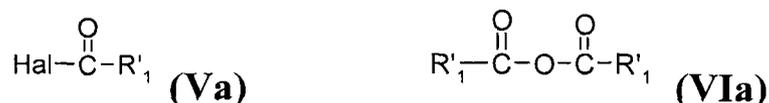
[0341] 与式 V 或 VI 的酰基卤或酸酐

[0342]



[0343] 或与式 (V) 和 (Va) 或 (VI) 和 (VIa) 的酰基卤混合物，

[0344]



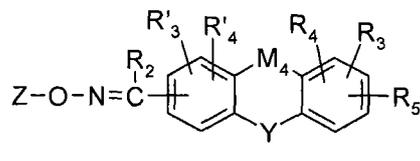
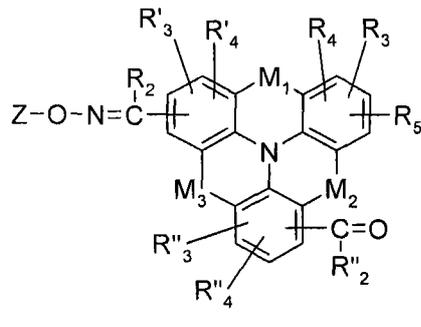
[0345] 其中 Hal 表示卤素原子， R_1 和 R'_1 如权利要求 1 中所限定，在碱或碱的混合物存在下反应。

[0346] 每个肟酯基团可以以两种构型，(Z) 或 (E) 存在。可以通过传统方法分离异构体，但也可以直接使用异构体混合物作为光引发物类。因此，本发明还涉及式 I 和 II 的化合物的构型异构体的混合物。

[0347] 本发明涉及在多芳族体系中具有至少两个肟酯基团的特定肟酯化合物。前体常常可以是具有相应多芳族体系的聚酮化合物。酮向肟的转化可以以选择性方式进行，或以适中的选择性进行。在后一情况下，最终肟酯产物可以是超过一种化合物的混合物。因此，本发明还涉及此类混合物，条件是还包括式 I 或 II 的除如上面所述的构型异构体之外的至少一种化合物。

[0348] 本发明的另一主题是式 Ia 或 IIa 的化合物：

[0349]



其中

[0350] R_2 、 R''_2 、 Y 、 M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 如上面所定义；

[0351] R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 、 R''_4 和 R_5 如上面所定义，其中如上面所定义的基团

$-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R'_1$ 和 / 或 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 可以被 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 和 / 或 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 替代；

[0352] R'_2 和 R'''_2 如上面所定义；

[0353] Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 ；

[0354] 条件是式 Ia 和 IIa 的化合物中至少一个基团 Z 是氢；

[0355] 条件是至少两个包含基团 Z 的基团存在于该分子中；和条件是

[0356] (i) 取代基

$-\overset{R_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R'_1$ 、 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、
 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 或 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 之一中的 R_2 、 R'_2 和 R'''_2 中的至少一个是 $NR_{12}R_{13}$ 或

$-\overset{O}{\parallel}{N}-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R_{23}$ 或
 $-\overset{O}{\parallel}{C}-R_{22}$ 或

[0357] (ii) 取代基

$-\overset{R_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R'_1$ 、 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、
 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 或 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 之一中的 R_2 、 R'_2 和 R'''_2 中至少一个与同基团
 $-\overset{R_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R'_1$ 连接的苯基或萘基环的 C 原子之一形成环；或

[0358] (iii) 取代基

$-\overset{R_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R'_1$ 、 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、
 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 或 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 之一中的 R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中的至少一个含有一个或多个
 C-C 多重键；或

[0359] (iv) 取代基

$-\overset{R_2}{\underset{|}{C}}=N-O-Z$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R'_1$ 、 $-\overset{R'''_2}{\underset{|}{C}}=N-O-\overset{O}{\parallel}{C}-R''_1$ 、 $-\overset{R'_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、 $-\overset{R''_2}{\underset{|}{C}}=O$ 、

$\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 之一中的至少一个 R_2 、 R'_2 、 R''_2 、 R'''_2 是被一个或多个 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$

杂芳基、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 $\text{—}(\text{CO})\text{O}$ 、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 —S 或 $\text{—}\overset{\text{N—XR}_{21}}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{C}}}$ 取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基或 R_{10} 和 R_{11} 中

至少一个是被一个或多个 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 $\text{—}(\text{CO})\text{O}$ 、 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基 —S 或 $\text{—}\overset{\text{N—XR}_{21}}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{C}}}$

取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷基；或

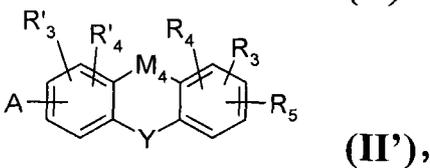
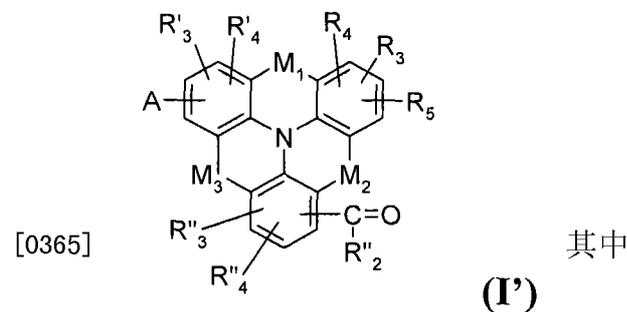
[0360] (v) R_{10} 、 R_{11} 中至少一个是未取代或取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 杂芳基；

[0361] Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 。

[0362] 本发明的另一个目的是光引发剂混合物，其包含：

[0363] (A) 至少一种如权利要求 1 所限定的式 I 或 II 的化合物，和

[0364] (B) 至少一种式 I' 或 II' 的化合物



[0366] A 是基团 $\text{Z—O—N}=\overset{\text{R}_2}{\text{C}}\text{—}$ 、 $\text{O}=\overset{\text{R}_2}{\text{C}}\text{—}$ ；

[0367] M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、Y、 R_1 和 R_2 如权利要求 1 中所限定；

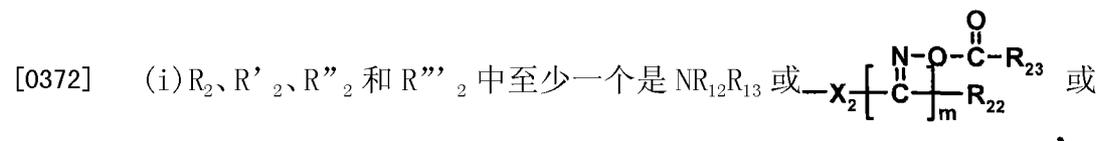
[0368] R_3 、 R_4 、 R_5 、 R'_3 、 R'_4 、 R''_2 、 R''_3 和 R''_4 如权利要求 1 中所限定，其中如权利要求 1 中所限定的基团 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_1$ 和 / 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_1$ 可以被 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{O}$ 、 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{O}$

和 / 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N—O—Z}$ 替代；

[0369] Z 是氢、 COR_1 、 COR'_1 或 COR''_1 ；

[0370] R'_1 、 R''_1 、 R'_2 和 R''_2 如权利要求 1 中所限定；

[0371] 条件是至少两个脲基团存在于式 I 或 II 的至少一种化合物中；和条件是



[0373] (ii) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个与同基团 $\text{—}\overset{\text{R}_2}{\text{C}}=\text{N—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_1$ 或 $\text{—}\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{O}$ 连接的

苯基或萘基环的 C 原子之一形成环；或

[0374] (iii) R_2 、 R'_2 、 R''_2 和 R'''_2 中至少一个含有一个或多个 C—C 多重键；或

[0375] (iv) R_2 、 R'_2 、 R''_2 、 R'''_2 、 R_{10} 和 R_{11} 中至少一个是被一个或多个 C_1 - C_{20} 杂芳基、 C_1 - C_{20} 杂芳基 $-(CO)O$ 、 C_1 - C_{20} 杂芳基 $-S$ 或 $-\overset{\text{N}}{\underset{\text{R}_{20}}{\text{C}}}-\text{XR}_{21}$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

[0376] (v) R_{10} 、 R_{11} 中至少一个是未取代或取代的 C_1 - C_{20} 杂芳基。

[0377] 特别值得关注的是如上所述的光引发剂混合物，其包含：式 I 的化合物和式 I' 的化合物，其中

[0378] M_1 和 M_2 是无键；

[0379] M_3 是直接键；

[0380] R_1 、 R'_1 、 R''_1 、 R_2 和 R'_2 如上面所定义；

[0381] R_3 、 R'_3 、 R''_3 、 R_4 、 R'_4 和 R''_4 是氢；

[0382] R_5 是 $-\overset{\text{R}'_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'_1$ ，

[0383] R''_2 是被 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 取代的苯基；和

[0384] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N-原子一起形成杂芳环体系，或式 II 的化合物和式 II' 的化合物，其中

[0385] M_4 是直接键；

[0386] R_1 、 R'_1 、 R''_1 、 R'''_2 和 R'_2 如上面所定义；

[0387] Y 是 NR_{18} ；

[0388] R_{18} 是被 $-\overset{\text{R}''_2}{\text{C}}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}''_1$ 取代的苯基；

[0389] R_2 是被 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 取代的苯基；和

[0390] R_{12} 和 R_{13} 和与它们相连的 N-原子一起形成杂芳环体系。

[0391] 进一步值得关注的是如上所述的光引发剂混合物，除式 I 或 II 和式 I' 或 II' 的化合物外还包含其它的脲酯光引发剂。

[0392] 混合物中式 I 和 I' 或式 II 和 II' 的化合物的比率原则上并不重要。这些化合物的合适比率的实例为 90-98% / 10-2% 或 50-90% / 50-10%。

[0393] 如上所述的这类混合物可以另外包含与本发明的脲酯化合物类似但仅带有一个脲酯基团的脲酯化合物。此类化合物例如公开在 2005 年 12 月 1 日提交的专利申请 EP 05111539.2 中，其经此引用并入本文。

[0394] 所述脲酯化合物的混合物以与单一组分完全相同的方式用作光引发剂。

[0395] 式 I 和 II 的化合物适合作为自由基光引发剂。

[0396] 本发明的另一主题因此是一种可光聚合组合物，其包含：

[0397] (a) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物，和

[0398] (b) 作为光引发剂的至少一种如上面所定义的式 I 或 II 的化合物，或如上所述的式 I 或 II 和 I' 或 II' 的化合物的混合物。

[0399] 除光引发剂或光引发剂混合物 (b) 之外，该组合物还可以另外包含至少一种其它光引发剂 (c) 和 / 或其它添加剂 (d)。

[0400] 不饱和化合物 (a) 可以包括一个或多个烯双键。它们可具有低（单体）或高（低聚）分子量。含有双键的单体的实例是丙烯酸的烷基酯、羟烷基酯、环烷基（其任选被 O 插

入)酯或氨基酯,或甲基丙烯酸的烷基酯、羟烷基酯、环烷基(其任选被O插入)酯或氨基酯,例如丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己酯或2-羟基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯或甲基丙烯酸乙酯。硅酮(silicone)丙烯酸酯也是有利的。其它实例为丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯如乙酸乙烯酯,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、氯乙烯或偏二氯乙烯。

[0401] 含有两个或更多个双键的单体的实例是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇或双酚A的二丙烯酸酯、以及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、丙烯酸乙酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯或三(2-丙烯酰基乙基)异氰脲酸酯。

[0402] 较高分子量的聚不饱和化合物(低聚物)的实例是丙烯酸化的环氧树脂、含有丙烯酸酯-、乙烯基醚-或环氧-基团的聚酯、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,它通常由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制成且分子量为约500-3000。此外,还可以使用乙烯基醚单体和低聚物、以及具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧主链的马来酸酯封端低聚物。特别合适的是带有乙烯基醚基团的低聚物与如WO 90/01512所述的聚合物的组合。然而,乙烯基醚与马来酸官能化单体的共聚物也是合适的。这种类型的不饱和低聚物也称作预聚物。

[0403] 特别合适的实例是烯属不饱和羧酸和多元醇或聚环氧化物的酯、以及在主链或侧基中具有烯属不饱和基团的聚合物,例如不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯及其共聚物、在侧链中含有(甲基)丙烯酸系基团的聚合物和共聚物,以及一种或多种此类聚合物的混合物。

[0404] 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、以及不饱和脂肪酸,如亚麻酸或油酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0405] 合适的多元醇为芳族,特别地为脂族或脂环族多元醇。芳族多元醇的实例为氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、以及线型酚醛清漆树脂(novolaks)和可熔酚醛树脂(resols)。聚环氧化物的实例是基于上述多元醇,尤其是芳族多元醇、和表氯醇的那些。其它合适的多元醇为在聚合物链或在侧基中含有羟基的聚合物和共聚物,其实例为聚乙烯醇及其共聚物或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。合适的其它多元醇是含有羟端基的低聚酯。

[0406] 脂族和脂环族多元醇的实例为优选具有2-12个碳原子的烷撑二醇,例如乙二醇、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、二乙二醇、三乙二醇、分子量优选200-1500的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、1,4-二羟基甲基环己烷、甘油、三(β -羟基乙基)胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。

[0407] 多元醇可以用一种羧酸或用不同的不饱和羧酸部分或完全酯化,且在偏酯中,自由羟基可以被改性,例如被其它羧酸醚化或酯化。

[0408] 酯的实例是:

[0409] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯

酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、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,或它们的混合物。

[0410] 同样合适的组分 (a) 是相同或不同的不饱和羧酸与优选具有 2 至 6, 尤其 2 至 4 个氨基的芳族、脂环族和脂族多胺的酰胺。此类多胺的实例是乙二胺、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、十二烷二胺、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、三亚乙基四胺、二(β -氨基乙氧基)- 或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺为优选在侧链中具有额外的氨基的聚合物和共聚物、以及具有氨基端基的低聚酰胺。此类不饱和酰胺的实例是亚甲基双丙烯酰胺、1,6-己二丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、二(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙基酯和 N-[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0411] 合适的饱和和聚酯和聚酰胺例如衍生自马来酸和衍生自二醇或二胺。一些马来酸可换成其它二羧酸。它们可与烯属不饱和共聚单体,例如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺还可衍生自二羧酸和衍生自烯属不饱和二醇或二胺,尤其衍生自具有相对长的链,例如具有 6-20 个碳原子的相对长的链的那些。聚氨酯的实例是由饱和或不饱和二异氰酸酯分别和不饱和或饱和的二醇构成的那些。

[0412] 在侧链中具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物同样已知。它们可以例如是基于线型酚醛清漆树脂的环氧树脂与(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(甲基)丙烯酸羟烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

[0413] 在侧链中具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的其它合适的聚合物是例如,具有连接到骨架上或连接到分子中的酯基团上的可光聚合侧基的溶剂可溶或碱溶性的聚酰亚胺前体,即根据 EP 624826 的那些,例如聚(酰胺酸酯)化合物。这类低聚物或聚合物可以与所述新型光引发剂和任选反应性稀释剂,如多官能(甲基)丙烯酸酯一起配制以制备高度敏感的聚酰亚胺前体抗蚀剂。

[0414] 可光聚合化合物可以单独使用或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。

[0415] 组分 (a) 的实例也可以是在分子结构中具有至少两个烯属不饱和基团和至少一个羧基官能的聚合物或低聚物,如通过环氧化合物和不饱和一元羧酸的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐的反应获得的树脂,例如,如 JP 6-1638 和 JP 10301276 中所述的光敏化

合物和如 EB9696,UCBChemicals ;KAYARAD TCR1025,Nippon Kayaku Co.,LTD 的商品,或在含羧基的树脂与具有 α , β - 不饱和双键和环氧基团的不饱和化合物之间生成的加成产物(例如,ACA200M, Daicel Industries, Ltd.)。

[0416] 作为稀释剂,上述组合物中可包含占所述组合物固体部分最多 70 重量%的单-或多官能烯属不饱和化合物或几种所述化合物的混合物。

[0417] 本发明的主题还有上述可光聚合组合物,其中组分(a)是通过使环氧树脂和不饱和一元羧酸的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应获得的树脂。

[0418] 此类组分例如在 JP06-1938、JP08-278629、JP08-278630、JP10-301276、JP2001-40022、JP10-221843、JP11-231523、JP2002-206014-A 或 JP2006-53569-A 中进行了描述,它们的公开内容经此引用并入本文。

[0419] 不饱和化合物(a)也可作为与不可光聚合的成膜组分的混合物使用。它们可以是例如物理干燥的聚合物或其有机溶剂,例如硝基纤维素或乙酰丁酸纤维素中的溶液。然而,它们也可以是化学和/或热可固化(可热固化)的树脂,例如聚异氰酸酯、聚环氧化物和三聚氰胺树脂、以及聚酰亚胺前体。同时使用可热固化树脂对于在被称作杂混(hybrid)体系的体系中的应用是重要的,该体系在第一阶段进行光聚合,并在第二阶段通过热后处理进行交联。

[0420] 本发明还提供包含至少一种在水中乳化或溶解的烯属不饱和的可光聚合化合物作为组分(a)的组合物。此类可辐射固化的预聚物水分散体的许多变体是可购得的。预聚物分散体被理解为是水与至少一种分散在其中的预聚物的分散体。水在这些体系中的浓度为例如 5-80 重量%,特别是 30-60 重量%。可辐射固化的预聚物或预聚物混合物的浓度为例如 95-20 重量%,特别是 70-40 重量%。在这些组合物中,对水和预聚物给出的百分数的总和在每种情况下均为 100,并根据预期用途以不同量加入助剂和添加剂。

[0421] 分散在水中且通常也溶解的可辐射固化的成膜预聚物是本身已知的、可通过自由基引发的、可聚合双键含量为例如 0.01-1.0 摩尔/100 克预聚物、且平均分子量为例如至少 400、特别是 500 至 10,000 的单-或多官能烯属不饱和预聚物的预聚物水分散体。然而,也可以根据预期用途考虑具有更高分子量的预聚物。例如使用如 EP12339 中所述的,含有可聚合 C-C 双键且酸值不超过 10 的聚酯、含有可聚合 C-C 双键的聚醚、每分子含有至少两个环氧化物基团的聚环氧化物与至少一种 α , β - 烯属不饱和羧酸的含羟基的反应产物、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、以及含有 α , β - 烯属不饱和丙烯酸基团的丙烯酸共聚物。同样可以使用这些预聚物的混合物。同样合适的是 EP33896 中所述的可聚合预聚物,其为平均分子量至少 600、羧基含量为 0.2-15%且可聚合 C-C 双键含量为 0.01-0.8 摩尔/100 克预聚物的可聚合预聚物的硫醚加成物。在 EP41125 中描述了基于特定(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的其它合适的水分散体,并且,可以在 DE2936039 中找到合适的可水分散、可辐射固化的氨基甲酸酯丙烯酸酯预聚物。

[0422] 这些可辐射固化的预聚物水分散体中可包含的其它添加剂是分散助剂,乳化剂,抗氧化剂,例如 2,2- 硫代双(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、炭黑、氧化锌、铁氧化物,反应促进剂、流平(leveling)剂,润滑剂,润湿剂,增稠剂,平光剂,消泡剂和涂料技术领域中常规的其它助剂。合适的分散助剂是具有高分子量并含有极性基团的水溶性有机化

合物,例如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚。可以使用的乳化剂为非离子乳化剂,如果需要也可使用离子乳化剂。

[0423] 在某些情况下,使用两种或更多种新型光引发剂的混合物可能是有利的。当然,也可以使用与已知光引发剂(c)的混合物,例如与下列物质的混合物:樟脑醌、二苯甲酮、二苯甲酮衍生物,如2,4,6-三甲基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-双(氯甲基)二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基-二苯甲酮、[4-(4-甲基苯硫基)苯基]-苯基甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、3-甲基-4'-苯基二苯甲酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮;缩酮化合物,例如苯偶酰二甲基缩酮(**IRGACURE®** 651);苯乙酮、苯乙酮衍生物,例如 α -羟基环烷基苯基酮,例如2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮(**DAROCUR®** 1173)、1-羟基-环己基-苯基-酮(**IRGACURE®** 184);1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(**IRGACURE®** 2959);2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮(**IRGACURE®** 127);2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮;二烷氧基苯乙酮、 α -羟基-或 α -氨基苯乙酮,例如(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷(**IRGACURE®** 907)、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷(**IRGACURE®** 369)、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲基氨基丙烷(**IRGACURE®** 379)、(4-(2-羟基乙基)氨基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(3,4-二甲氧基苯基)丁-1-酮;4-芳酰基1,3-二氧戊环,苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮,苯基乙醛酸酯及其衍生物,例如氧代-苯基-乙酸2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯,二聚的苯基乙醛酸酯,例如氧代-苯基-乙酸1-甲基-2-[2-(2-氧代-2-苯基-乙酰氧基)-丙氧基]-乙基酯(**IRGACURE®** 754);其它脲酯,例如1,2-辛二酮1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基脲)(**IRGACURE®** OXE01)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脲)(**IRGACURE®** OXE02)、9H-噻吨-2-甲醛9-氧代-2-(0-乙酰基脲),2005年12月1日提交的欧洲专利申请No. 05111539.2中所述的脲酯,过酸酯,例如EP126541中所述的二苯甲酮四羧酸过酸酯,单酰基氧化膦,例如(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)二苯基氧化膦(**DAROCUR®** TPO),二酰基氧化膦,例如双-(2,6-二甲氧基-苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-戊基)氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(**IRGACURE®** 819)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基-氧化膦,三酰基氧化膦,卤代甲基三嗪,例如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-[1,3,5]三嗪、六芳基双咪唑/共引发剂体系,例如与2-巯基苯并噻唑结合的邻氯六苯基-双咪唑,和4,4'-双-(二乙基氨基)二苯甲酮二茂铁(ferrocenium)化合物,或二茂钛,例如双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡咯基-苯基)钛(**IRGACURE®** 784)。此外,硼酸酯化合物可用作共引发剂。

[0424] 当所述新型光引发剂体系用在杂混体系中时,除了所述新型自由基硬化剂外,还

可使用阳离子光引发剂,过氧化物,如过氧化苯甲酰(其它合适的过氧化物描述于美国专利 4950581 第 19 栏 17-25 行),如美国专利 4950581 第 18 栏 60 行至第 19 栏 10 行中所述的芳族硫-、磷-或碘鎓盐,或环戊二烯基-芳烃-铁(II)络合物盐,例如 [η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)-铁(II)六氟磷酸盐,以及如例如 EP780729 中所述的胍磺酸酯。如例如 EP497531 和 EP441232 中所述的吡啶鎓和(异)喹啉鎓盐也可与所述新型光引发剂组合使用。

[0425] 单独或与其它已知光引发剂和敏化剂混合的所述新型光引发剂也可以以水中的分散体或乳液或水溶液的形式使用。

[0426] 值得关注的是除式 I 或 II 的化合物之外还包含至少一种 α -氨基酮,特别是(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷或(4-吗啉代苯甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲基氨基丙烷的组合物。

[0427] 可光聚合组合物通常包含基于固体组合物为 0.005-25 重量%,优选 0.01-20 重量%,特别是 0.01-5 重量%的上述光引发剂或光引发剂混合物。如果采用引发剂的混合物,则所述量是指所有添加的光引发剂的总和。因此,所述量是指光引发剂或光引发剂混合物 (b) 或光引发剂 (b)+(c)。

[0428] 除了光引发剂外,可光聚合的混合物还可以包含各种添加剂 (d)。这些添加剂的实例是用于防止过早聚合反应的热抑制剂,例如氢醌、氢醌衍生物、对-甲氧基苯酚、 β -萘酚或位阻酚,如 2,6-二叔丁基对甲酚。为了提高避光储存稳定性,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,例如三苯基膦、三丁基膦、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄酯,季铵化合物,例如四甲基氯化铵或三甲基苄基氯化铵,或羟胺衍生物,例如 N-二乙基羟胺。为了在聚合过程中排除大气氧,可以加入石蜡或类似的蜡状物质,它们在聚合物中溶解度不够,在聚合开始时迁移到表面并形成防止空气进入的透明表面层。也可以在涂层最上面涂施不透氧的层,例如聚(乙烯醇-共-乙酸乙烯酯)。可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-三嗪类型的那些。这些化合物可单独使用,或以混合物形式使用,可以含有或不含有位阻胺 (HALS)。

[0429] 此类 UV 吸收剂和光稳定剂的实例是:

[0430] 1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类,例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)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'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、以下物质的混合物: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)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二

烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑;2,2'-亚甲基-双[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 的酯交换反应产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$,其中 R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

[0431] 2.2-羟基二苯甲酮类,例如 4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-、4-十二烷氧基-、4-苄氧基-、4,2',4'-三羟基-和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0432] 3. 取代或未取代的苯甲酸的酯,例如水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(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。

[0433] 4. 丙烯酸酯类,例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯或乙酯、 α -甲酯基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯或甲酯、 α -羧基甲氧基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0434] 5. 位阻胺类,例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶)酯、琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶)酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶)酯、1-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)六亚甲基二胺与 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)酯、1,2,3,4-丁烷四酸四-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯、1,1'-(1,2-乙二基)-双(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-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶)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、癸二酸双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)酯、琥珀酸双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)酯、N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-吗琳代-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)-1,3,5-三嗪与 1,2-双-(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)-1,3,5-三嗪与 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。

[0435] 6. 草酰胺类,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'-双(3-二甲氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基 N,N'-草酰二苯胺、以及与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基'-草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-以及邻-和对-乙氧基-双取代的'-草酰二苯胺的混合物。

[0436] 7. 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类,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-双-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(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-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(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-双(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-双(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-羟丙基)氧基-2-羟基-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0437] 8. 亚磷酸酯和亚膦酸酯类,例如亚磷酸三苯酯、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、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸三-(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双-(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯、二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷辛英、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷辛英、亚磷酸双-(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、和亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯。

[0438] 为了加速光聚合反应,可以加入胺作为组分(d),例如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、对-二甲基氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸2-(二甲基氨基)乙酯、对-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、对-N,N-二甲基氨基苯甲酸辛酯、N-(2-羟基乙基)-N-甲基-对甲苯胺或米蚩酮。胺的作用可通过加入二苯甲酮类型的芳族酮来加强。如EP339841中所述,可用作氧清除剂的胺的实例为取代的N,N-二烷基苯胺。如EP438123、GB2180358和JP Kokai Hei 6-68309中所述,其它促进剂、共引发剂和自氧化剂是硫醇、硫醚、二硫化物、磷盐、氧化膦或膦。

[0439] 还可以向本发明的组合物中加入本领域常用的链转移剂作为组分(d)。实例是硫醇、胺和苯并噻唑。

[0440] 光聚合反应还可以通过加入其它能够改变或加宽光谱敏感度的光敏剂或共引发剂(作为组分(d))来加速。这些物质特别是芳族化合物,例如二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、葱醌及其衍生物、香豆素和吩噻嗪及其衍生物、还有3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、绕丹宁、樟脑醌,以及曙红、若丹明、赤藓红、咕吨、噻吨、吡啶如9-苯基吡啶、1,7-双(9-吡啶基)庚烷、1,5-双(9-吡啶基)戊烷、花青和部花青染料。

[0441] 这些化合物的具体实例是:

[0442] 1. 噻吨酮类

[0443] 噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、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-甲氧基羰基噻吨酮、2-乙氧基羰基噻吨酮、3-(2-甲氧基乙氧基羰基)-噻吨酮、4-丁氧基羰基噻吨酮、3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮、1-氰基-3-氯噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-氯噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-乙氧基噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-氨基噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮、3,4-二-[2-(2-甲

氧基乙氧基)乙氧基羰基]-噻吨酮、1,3-二甲基-2-羟基-9H-噻吨-9-酮、2-乙基己基醚、1-乙氧基羰基-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-3,4-二甲酰亚胺、N-辛基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、1-苯氧基噻吨酮、6-乙氧基羰基-2-甲氧基噻吨酮、6-乙氧基羰基-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；

[0444] 2. 二苯甲酮类

[0445] 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'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(甲基乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(对-异丙基苯氧基)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-羟基乙硫基)二苯甲酮、4-(4-甲苯基硫基)二苯甲酮、1-[4-(4-苯甲酰基苯硫基)-苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺酰基)-丙-1-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-丙铵一水合物、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；

[0446] 3. 香豆素类

[0447] 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-双[5,7-二(丙氧基)香豆素]、3,3'-羰基-双(7-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基-双(7-二乙基氨基香豆素)、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-7-二甲基氨基-香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、3-异丁酰基-7-二甲基氨基香豆素、5,7-二甲氧基-3-(1-萘酰基)香豆素、5,7-二乙氧基-3-(1-萘酰基)香豆素、3-苯甲酰基苯并[f]香豆素、7-二乙基氨基-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、7-二甲基氨基-3-苯基香豆素、7-二乙基氨基-3-苯基香豆素、JP 09-179299-A和JP 09-325209-A中公开的香豆素衍生物，例如7-[[4-氯-6-(二乙基氨基)-S-三嗪-2-基]氨基]3-苯基香豆素；

[0448] 4. 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉类

[0449] 3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基-β-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-β-萘并噻唑啉；

[0450] 5. 绕丹宁类

[0451] 4-二甲基氨基亚苄基绕丹宁、4-二乙基氨基亚苄基绕丹宁、3-乙基-5-(3-辛

基-2-苯并噻唑啉亚基)-绕丹宁、JP 08-305019A 中公开的式 [1]、[2]、[7] 的绕丹宁衍生物；

[0452] 6. 其它化合物类

[0453] 苯乙酮、3-甲氧基苯乙酮、4-苯基苯乙酮、苯偶酰、4,4'-双(二甲基氨基)苯偶酰、2-乙酰基萘、2-萘醛、丹磺酸衍生物、9,10-蒽醌、蒽、芘、氨基芘、茈、菲、菲醌、9-芴酮、二苯并环庚酮、姜黄、咕吨酮、硫代米蚩酮、 α -(4-二甲基氨基亚苄基)酮类,如 2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环戊酮、2-(4-二甲基氨基亚苄基)-二氢茛-1-酮、3-(4-二甲基氨基苄基)-1-二氢茛-5-基-丙烯酮、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、4-二甲基氨基苯甲酸乙基酯、4-二甲基氨基苯甲酸丁氧基乙基酯、4-二甲基氨基苯乙酮、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基氨基乙醇、苯甲酸 2-(二甲基氨基)乙基酯、聚(丙二醇)-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯。

[0454] 优选还包含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衍生物组成的组中的光敏剂化合物作为另外的添加剂 (d) 的可光聚合组合物。

[0455] 可以通过如下方式辅助固化过程:加入光敏剂,特别是在着色(例如用二氧化钛着色)的组合物中,和加入在热条件下形成自由基的组分,例如偶氮化合物,如 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),三氮烯、苯并噻二唑、五氮二烯或过氧化合物,例如氢过氧化物或过碳酸盐,例如如 EP245639 中所述的氢过氧化叔丁基。

[0456] 根据本发明的组合物可以包含光可还原染料,例如咕吨-、苯并咕吨-、苯并噻吨、噻嗪-、焦宁-、紫菜碱-或吡啶染料,和/或可通过辐射裂解的三卤甲基化合物作为另外的添加剂 (d)。例如在 EP445624 中描述了类似的组合物。

[0457] 可以加入本领域已知的其它添加剂作为组分 (d),添加剂 (d) 的其它实例例如有,流动改进剂,促粘剂,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-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)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、荧光增白剂、颜料、染料、润湿剂、流平助剂、分散剂、防聚集剂、抗氧化剂或填料。

[0458] 如例如 US 5013768 中所述,为了固化厚的和着色的涂层,可适当地加入玻璃微球或粉化玻璃纤维。

[0459] 如上文已经提及的那样,其它合适的组分 (d) 是表面活性剂和分散剂及其它组分,从而特别支持颜料或着色剂在配方中的应用。

[0460] 优选对颜料施以表面处理从而使颜料易于分散,并使所得颜料分散体稳定化。表面处理剂例如表面活性剂、聚合物分散剂、一般质地改进剂、颜料衍生物及其混合物。尤其优选的是根据本发明的着色剂组合物包含至少一种聚合物分散剂和/或至少颜料衍生物。

[0461] 合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂,如烷基苯-或烷基萘-磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐或萘甲醛磺酸盐;阳离子表面活性剂,包括例如季铵盐,如苄基三丁基氯化铵;

或非离子或两性表面活性剂,分别如聚氧乙烯表面活性剂和烷基-或酰氨基丙基甜菜碱。

[0462] 表面活性剂的示例性实例包括聚氧乙烯烷基醚,如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚和聚氧乙烯油基醚;聚氧乙烯烷基苯基醚,如聚氧乙烯辛基苯基醚和聚氧乙烯壬基苯基醚;聚乙二醇二酯,如聚乙二醇二月桂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯;失水山梨糖醇脂肪酸酯;脂肪酸改性聚酯;叔胺改性聚氨酯;聚乙烯亚胺;可以以 KP (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 的产品)、Polyflow (KYOEISHA CHEMICAL Co., Ltd 的产品)、F-Top (Tochem Products Co., Ltd 的产品)、MEGAFAC (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 的产品)、Fluorad (Sumitomo 3M Ltd 的产品)、Asahi Guard 和 Surfion (Asahi Glass Co., Ltd 的产品) 为商品名获得的那些;及类似物。

[0463] 这些表面活性剂可以单独使用,或以两种或更多种的混合物使用。

[0464] 通常,基于每 100 重量份着色剂组合物,使用 50 重量份或更少,优选 0 至 30 重量份的表面活性剂。

[0465] 聚合物分散剂包括具有颜料亲和性 (affinic) 基团的高分子量聚合物。实例是:由例如苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯类单体和(甲基)丙烯酰胺类单体构成的统计共聚物,以及通过后改性改性的此类统计共聚物;由例如苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯类单体和(甲基)丙烯酰胺类单体构成的嵌段共聚物和/或梳形共聚物,以及通过后改性改性的此类嵌段共聚物和/或梳形聚合物;聚乙烯亚胺,其例如用聚酯接枝;聚胺,其例如用聚酯接枝;和多种(改性)聚氨酯。

[0466] 也可以使用聚合物分散剂。合适的聚合物分散剂是例如, BYK 的 **DISPERBYK®** 101、115、130、140、160、161、162、163、164、166、168、169、170、171、180、182、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2150, Ciba Specialty Chemicals 的 **Ciba® EFKA®** 4008、4009、4010、4015、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560, Ajinomoto Fine Techno 的 **PB®** 711、821、822、823、824、827, Lubrizol 的 **SOLSPERSE®** 1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095 和它们的组合。

[0467] 优选使用 **Ciba® EFKA®** 4046、4047、4060、4300、4330、4340、**DISPERBYK®** 161、162、163、164、165、166、168、169、170、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2105、2150, **PB®** 711、821、822、823、824、827, **SOLSPERSE®** 24000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095 和它们的组合作为分散剂。

[0468] 合适的质地改进剂是例如脂肪酸,如硬脂酸或山萘酸,和脂肪胺,如月桂胺和硬脂胺。此外,为此目的可以使用脂肪醇或乙氧基化的脂肪醇多元醇,例如脂族 1,2-二醇或环氧化大豆油、蜡、树脂酸和树脂酸盐。

[0469] 合适的颜料衍生物是例如铜酞菁衍生物,如 Ciba Specialty Chemicals 的 **Ciba® EFKA®** 6745, Lubrizol 的 **SOLSPERSE®** 5000、12000, BYK 的 SYNERGIST 2100 和偶氮衍生物如 **Ciba® EFKA®** 6750, **SOLSPERSE®** 22000 和 SYNERGIST 2105。

[0470] 在用作抗蚀剂配方的本发明的组合物中,特别是在滤色片配方中,例如使用上述

颜料用分散剂和表面活性剂。

[0471] 添加剂 (d) 的选择取决于应用领域和该领域所需的性能。上述添加剂是本领域常规的,因此以相应应用中常见的量加入。

[0472] 也可以在所述新型组合中加入粘结剂 (e)。当可光聚合化合物是液体或粘性物质时,这特别有利。相对于总固含量,粘结剂的量可以是例如 2-98 重量%,优选 5-95 重量%,尤其是 20-90 重量%。粘结剂的选择取决于应用领域以及该领域所需的性能,例如在水性和有机溶剂体系中的显影能力、与基底的粘附性和对氧气的敏感性。

[0473] 合适的粘结剂的实例是分子量为约 2'000 至 2'000'000,优选 3'000 至 1'000'000 的聚合物。碱可显影粘结剂的实例是具有羧酸官能团作为侧基的丙烯酸类聚合物,例如,通过使烯属不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸、2-羧基乙基(甲基)丙烯酸、2-羧基丙基(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸以及 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯与一种或多种选自以下的单体共聚而获得的常规已知的共聚物:(甲基)丙烯酸的酯,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)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-环氧丁基酯、(甲基)丙烯酸 6,7-环氧庚基酯;乙烯基芳族化合物,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、乙烯基苄基缩水甘油醚;酰胺型不饱和化合物,(甲基)丙烯酰胺二丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺;和聚烯烃型化合物,如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯和类似物;甲基丙烯腈、甲基异丙烯基酮、琥珀酸单-2-[(甲基)丙烯酰氧基]乙酯、N-苯基马来酰亚胺、马来酸酐、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、聚苯乙烯大单体或聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体。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以及苯乙烯或取代苯乙烯的共聚物、酚醛树脂,例如线型酚醛树脂、(聚)羟基苯乙烯、以及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。共聚物的优选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、甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/苯乙烯的共聚物、甲基丙烯酸苄酯/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/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟苯酯的共聚物。溶剂可显影粘结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(甲基丙烯酸苄酯-共-甲基丙烯酸羟乙基酯-共-甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸苄酯-共-甲基丙烯酸);纤维素酯和纤维素醚如乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素;聚乙烯基缩丁醛、聚乙烯基甲缩醛、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/偏二氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的共聚物、聚乙酸乙烯酯、共聚(乙烯/乙酸乙烯酯)、聚合物如聚己内酰胺和聚(己二酰己二胺)、和聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(琥珀酸己二醇酯)和聚酰亚胺粘结剂树脂。

[0474] 本发明中的聚酰亚胺粘结剂树脂可以是溶剂可溶性聚酰亚胺或聚酰亚胺前体,例如聚(酰胺酸)。

[0475] 包含甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸的共聚物作为粘结剂聚合物 (e) 的可光聚合组合物是优选的。

[0476] 进一步值得关注的是如 JP 10-171119-A 中所述,特别用在滤色片中的聚合物粘结剂组分。

[0477] 可光聚合组合物可用于各种目的,例如用作印刷油墨,如丝网印刷油墨,用于胶版-或柔性版印刷的油墨、用作透明末道漆 (finish),用作白色或彩色末道漆,例如用于木材或金属、用作粉末涂料、用作涂布材料,尤其是用于纸、木材、金属或塑料,用作建筑物标记或道路标记用的可日光固化涂料、用于照相复制技术、用于全息照相记录材料、用于图像记录技术或用于生产可用有机溶剂或用含水碱显影的印刷板、用于制造丝网印刷用掩模、用作牙科填充组合物、用作粘合剂、用作压敏粘合剂、用作层压树脂、用作抗蚀刻剂、阻焊剂、电镀抗蚀剂或永久抗蚀剂、液体膜和干膜,用作可光致结构化的电介质,用于印刷电路板和电子电路,用于各种显示应用的滤色片用的抗蚀剂或用于在等离子体显示板和电致发光显示器的制造工艺中产生结构体用的抗蚀剂,(如例如 US5853446、EP863534、JP 09-244230-A、JP 10-62980-A、JP08-171863-A、US5840465、EP 855731、JP 05-271576-A、JP 05-67405-A 中所述)用于制造全息数据存储 (HDS) 材料,用于制造光学开关、光栅(干涉光栅)、光路,用于通过整体固化(在透明模具中 UV 固化)或通过立体平版印刷技术制造三维制品,例如 US4575330 中所述,用于制造复合材料(例如苯乙烯系聚酯,如果需要,其可以含有玻璃纤维和/或其它纤维和其它助剂)和其它厚的分层组合物,用于涂布或密封电子元件和集成电路、或用作光学纤维的涂料、或用于制造光学透镜,如隐形眼镜或 Fresnel 透镜。根据本发明的组合物还适用于医疗设备、辅料或植入物的制造。此外。根据本发明的组合物还适用于制备具有热致变性质的凝胶,例如 DE19700064 和 EP678534 中所述。

[0478] 所述新型光引发剂可以另外用作乳液聚合、成珠聚合或悬浮聚合的引发剂,用作固定液晶单体和低聚物的有序状态的聚合引发剂或用作将染料固定在有机材料上的引发剂。

[0479] 在涂布材料中,通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物,其还可以另外包含单不饱和单体。预聚物在此主要决定涂膜的性能,且通过改变预聚物,技术人员能够影响固化膜的性能。多不饱和单体充当使薄膜不可溶的交联剂。单不饱和单体充当用于降低粘度而无需使用溶剂的反应性稀释剂。

[0480] 不饱和聚酯树脂通常与单不饱和单体,优选与苯乙烯一起用在双组分体系中。对于光致抗蚀剂,通常使用特定的单组分体系,例如 DE 2308830 中所述的聚马来酰亚胺、聚查耳酮或聚酰亚胺。

[0481] 所述新型光引发剂及其混合物还可用于可辐射固化的粉末涂料的聚合。粉末涂料可以基于含有反应性双键的固体树脂和单体,例如马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺及其混合物。自由基 UV 可固化的粉末涂料可通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺(例如甲基丙烯酰氨基乙醇酸甲酯)和新型自由基光引发剂混合来配制,这些配方例如描述在论文"Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, RadtechEurope 1993, M. Wittig 和 Th. Gohmann 中。粉末涂料还可以含有如 DE4228514 和 EP636669 中所述的粘结剂。自由基可 UV 固化的粉末涂料也可以通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚以及与新型光引发剂(或光引发剂混合物)混合

来配制。粉末涂料还可包含如例如 DE4228514 和 EP636669 中所述的粘结剂。UV 可固化粉末涂料可另外包含白色或彩色颜料。例如,优选金红石型二氧化钛可以最多 50% 重量的浓度使用,从而产生具有良好遮盖力的固化粉末涂层。其程序通常包括将粉末静电喷涂或摩擦带电 (tribostatic) 喷涂到基底,例如金属或木材上,通过加热将粉末熔化,并在形成光滑膜后将涂层用紫外线和 / 或可见光辐射固化,例如使用中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯。可辐射固化的粉末涂料与其可热固化的相应物相比特别有利的是,粉末粒子熔化后的流动时间可延迟以确保形成平滑的高光泽度涂层。不同于可热固化体系,可辐射固化的粉末涂料可配制成在较低温度下熔化,而没有缩短其寿命的不合意影响。为此,它们还适合用作热敏基底(例如木材或塑料)的涂层。除了所述新型光引发剂体系外,粉末涂料配方还可以含有 UV 吸收剂。合适的实例列在上述 1. -8 部分中。

[0482] 所述新型可光固化组合物例如适合用作各种类型的基底(要在其上施加保护层,或通过依图像曝光而产生图像)的涂布材料,所述基底例如有,木材、纺织品、纸、陶瓷、玻璃、塑料(如聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃或乙醋酸纤维素,尤其为膜形式的塑料),此外还有金属,如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 和 GaAs、Si 或 SiO₂。

[0483] 进一步发现所述新型辐射敏感性组合物可用作负性抗蚀剂,其具有极高的光敏性且能够在碱性含水介质中显影而不会溶胀。它们适于制造用于凸版印刷、平版印刷、照相凹印的印刷版或丝网印刷版、用于制造凸版拷贝,例如用于制造点字印刷文本、用于制造邮票、用在化学研磨中或用作集成电路制造中的微抗蚀剂。该组合物还可用作可光构图的介电层或涂层、在计算机芯片制造中的包封材料和隔离涂层、印刷板和其它电气或电子元件。可能的层载体、以及涂布基底的加工条件可以合理变化。

[0484] 所述新型组合物还涉及光敏热固性树脂组合物以及用其形成阻焊剂图案的方法,更特别涉及新型光敏热固性树脂组合物,其可用作印刷电路板制造、金属制品的精密制造、玻璃和石头制品的蚀刻、塑料制品的浮雕和印刷板的制备用的材料,特别可用作印刷电路板的阻焊剂;以及涉及通过以下步骤形成阻焊剂图案的方法:将树脂组合物层经由具有图案的光掩模选择性曝露于光化射线,并使该层的未曝光部分显影。

[0485] 阻焊剂是在将给定部件焊接到印刷电路板上时使用的用于防止熔融焊剂粘附到无关的部分上并保护电路的材料。因此,需要具有如下性质:高粘附性、绝缘强度、耐焊接温度、耐溶剂性、耐碱性、耐酸性、和耐电镀性。

[0486] 因为根据本发明的可光固化组合物具有良好的热稳定性并足以抵抗被氧抑制,所以它们特别适用于制造如例如 EP320264 中所述的滤色片或颜色拼接系统。滤色片常用于制造平板显示器 LCD、PDP(等离子平板显示器)、EL(电致发光)显示器和投影系统,图像传感器,CCD(电荷耦合器件),和扫描仪、数字照相机和摄像机用的 CMOS(互补金属氧化物半导体)传感器。

[0487] 滤色片通常通过在玻璃基底上形成红色、绿色和蓝色像素和黑矩阵(black matrix)来制成。在这些方法中,可以采用根据本发明的可光固化组合物。特别优选的使用方法包括:向本发明光敏树脂组合物中加入红色、绿色和蓝色的着色物质、染料和颜料,用该组合物涂布基底,通过短时间热处理将涂层干燥,涂层依图案暴露在光化辐射中,随后将图案在碱性显影剂水溶液中显影并任选热处理。由此,通过以此方法,按任何所需顺序层叠地施加红色、绿色和蓝色着色涂层,可制造具有红色、绿色和蓝色像素的滤色片层。

[0488] 通过用合适碱显影溶液洗去未聚合区域来进行显影。重复该过程以形成多色图像。

[0489] 在本发明的光敏树脂组合物中,通过在透明基底上形成至少一个或多个像元,然后从透明基底的没有形成上述像元的一面上进行曝光的方法,可以使用上述像元作为蔽光掩模。在这种情况下,例如在进行整体曝光时,掩模无需进行位置调节,也不用考虑其位置滑移。而且,可以固化其上没有形成上述像元的所有部分。此外,在这种情况下,还可通过使用部分蔽光掩模而将其上未形成上述像元的部位的一部分显影并除去。

[0490] 因为在任一情况下,在较早形成的像元和较晚形成的像元之间没有形成间隙,因此本发明的组合物例如适用于滤色片的形成材料。具体而言,在本发明的光敏树脂组合物中加入红色、绿色和蓝色的着色物质、染料和颜料,并重复形成图像的过程以形成红色、绿色和蓝色像元。然后,在整个面上提供其中例如添加了黑色着色材料、染料和颜料的光敏树脂组合物。可以在其上提供整体曝光(或经由蔽光掩模而部分曝光)从而在红色、绿色和蓝色像元之间的整个空间中(或除了蔽光掩模的局部区域外的各处)形成黑色像元。

[0491] 除了在基底上涂布光敏树脂组合物并干燥的方法外,还可以使用本发明的光敏树脂组合物作为层转移材料。也就是说,光敏树脂组合物逐层直接提供在临时载体上,优选在聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上,或在其上带有隔氧层和剥离层或剥离层和隔氧层的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。通常,将由合成树脂制成的可移除盖片层压在其上以在操作时提供保护。此外,也可以施加强层结构,其中在临时载体上提供碱溶性热塑性树脂层和中间层并在其上进一步提供光敏树脂组合物层(JP 5-173320-A)。

[0492] 在使用时移除上述盖片并将光敏树脂组合物层层压在永久载体上。随后,在带有隔氧层和剥离层时在这些层与临时载体之间,在带有剥离层和隔氧层时在剥离层与隔氧层之间,和在未带有剥离层或隔氧层时在临时载体与光敏树脂组合物之间,进行剥离,并移除临时载体。

[0493] 金属载体、玻璃、陶瓷和合成树脂膜可用作滤色片的载体。透明并具有优异的尺寸稳定性的玻璃和合成树脂膜是特别优选的。

[0494] 光敏树脂组合物层的厚度通常为 0.1 至 50 微米,特别是 0.5 至 5 微米。

[0495] 如果本发明的光敏树脂组合物含有碱溶性树脂或碱溶性单体或低聚物,则可以使用碱性物质的稀释水溶液作为所述组合物用的显影溶液,并且也可以进一步包含通过在其中加入少量的水溶混性有机溶剂而制成的显影剂溶液。

[0496] 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)、碱金属偏硅酸盐(例如偏硅酸钠和偏硅酸钾)、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、吗啉、四烷基氢氧化铵(例如四甲基氢氧化铵)、或磷酸三钠。所述碱性物质的浓度为 0.01 至 30 重量%,且 pH 值优选为 8 至 14。

[0497] 与水溶混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、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苄醇、丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、2-戊酮、 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲酯、 ϵ -己内酰胺和 N-甲基-吡咯烷酮。所述与水溶混的有机溶剂的浓度为 0.1

至 30 重量%。

[0498] 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 至 10 重量%。

[0499] 本发明的光敏树脂组合物还可以用不含碱性化合物的有机溶剂,包括两种或更多种溶剂的混合物,进行显影。合适的溶剂包括甲醇、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、乙二醇单正丁基醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苯醇、丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、2-戊酮、 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲酯、 ϵ -己内酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。任选地,可以在这些溶剂中加入水,加入的量只要能获得透明溶液并保持光敏组合物的未曝光区域的足够溶解度即可。

[0500] 显影剂溶液可以以本领域技术人员已知的任何形式使用,例如槽液 (bath solution)、泥浆或喷雾溶液的形式。为了去除光敏树脂组合物层的未固化部分,可以组合如旋转刷磨擦和湿海绵磨擦之类的方法。通常,显影溶液的温度优选为或接近室温至 40°C。显影时间可根据光敏树脂组合物的具体类型、显影溶液的碱性和温度、以及在加入有机溶剂的情况下该有机溶剂的种类和浓度而变。通常,其为 10 秒至 2 分钟。可以在显影处理后进行冲洗步骤。

[0501] 优选在显影处理后进行最终热处理。因此,将具有通过曝光而聚合的层(以下称作光固化层)的载体在电炉和干燥器中加热,或将光固化层用红外灯辐照或在热板上加热。加热温度和时间取决于所用的组合物和所形成的层的厚度。一般来说,加热优选在约 120°C 至约 250°C 下进行约 5 至约 60 分钟。

[0502] 可包含在本发明组合物(包括着色的滤色片抗蚀组合物)中的颜料优选为加工过的颜料,例如通过将颜料细分散在至少一种选自丙烯酸系树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、马来酸树脂和乙基纤维素树脂的树脂中而制成的粉状或膏状产品。

[0503] 红色颜料包括例如单独的蒽醌型颜料、单独的二酮吡咯并吡咯型颜料、它们的混合物或由它们中至少一种与双偶氮型黄色颜料或二氢异吲哚型黄色颜料构成的混合物,特别是单独的 C. I. 颜料红 177、单独的 C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料红 177 与 C. I. 颜料红 254 的混合物,或由 C. I. 颜料红 177 和 C. I. 颜料红 254 的至少一种与 C. I. 颜料黄 83 或 C. I. 颜料黄 139 构成的混合物("C. I." 表示染料索引,这是本领域熟练技术人员已知的并且是可公共获得的)。

[0504] 颜料的其它合适的实例为 C. I. 颜料红 9、97、105、122、123、144、149、168、176、179、180、185、202、207、209、214、222、242、244、255、264、272 和 C. I. 颜料黄 12、13、14、17、20、24、31、53、55、93、95、109、110、128、129、138、139、150、153、154、155、166、168、185、199、213 和 C. I. 颜料橙 43。

[0505] 红色染料的实例是 C. I. 溶剂红 25、27、30、35、49、83、89、100、122、138、149、150、160、179、218、230, C. I. 直接红 20、37、39、44, 和 C. I. 酸性红 6、8、9、13、14、18、26、27、51、52、87、88、89、92、94、97、111、114、115、134、145、151、154、180、183、184、186、198, C. I. 碱性红 12、13, C. I. 分散红 5、7、13、17 和 58。红色染料可以与黄色和/或橙色染料组合使用。

[0506] 绿色颜料包括例如单独的卤化酞菁型颜料、或其与双偶氮型黄色颜料、喹啉酮 (quinophthalone) 型黄色颜料或金属络合物的混合物,特别是单独的 C. I. 颜料绿 7、单独的 C. I. 颜料绿 36、或 C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 36 的至少一种与 C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜

料黄 138 或 C. I. 颜料黄 150 构成的混合物。其它合适的绿色颜料为 C. I. 颜料绿 15、25 和 37。

[0507] 合适的绿色染料的实例为 C. I. 酸性绿 3、9、16, C. I. 碱性绿 1 和 4。

[0508] 合适的蓝色颜料的实例为酞菁型颜料,可单独或与二噁嗪型紫色颜料组合使用,例如单独的 C. I. 颜料蓝 15:6, C. I. 颜料蓝 15:6 和 C. I. 颜料紫 23 的组合。蓝色颜料的其它实例为 C. I. 颜料蓝 15:3、15:4、16、22、28 和 60。其它合适的颜料是 C. I. 颜料紫 14、19、23、29、32、37、177 和 C. I. 橙 73。

[0509] 合适的蓝色染料的实例是 C. I. 溶剂蓝 25、49、68、78、94, C. I. 直接蓝 25、86、90、108, C. I. 酸性蓝 1、7、9、15、103、104、158、161, C. I. 碱性蓝 1、3、9、25 和 C. I. 分散蓝 198。

[0510] 黑矩阵用的光聚合物组合物的颜料优选包括选自炭黑、钛黑和氧化铁的至少一种。但也可以使用共同产生黑色外现的其它颜料的混合物。例如,也可单独或组合使用 C. I. 颜料黑 1、7 和 31。

[0511] 滤色片所用的染料的其它实例是 C. I. 溶剂黄 2、5、14、15、16、19、21、33、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162, C. I. 分散黄 3、4、7、31、54、61、201, C. I. 直接黄 1、11、12、28, C. I. 酸性黄 1、3、11、17、23、38、40、42、76、98, C. I. 碱性黄 1, C. I. 溶剂紫 13、33、45、46, C. I. 分散紫 22、24、26、28, C. I. 酸性紫 49, C. I. 碱性紫 2、7、10, C. I. 溶剂橙 1、2、5、6、37、45、62、99, C. I. 酸性橙 1、7、8、10、20、24、28、33、56、74, C. I. 直接橙 1, C. I. 分散橙 5, C. I. 直接棕 6、58、95、101、173, C. I. 酸性棕 14, C. I. 溶剂黑 3、5、7、27、28、29、35、45 和 46。

[0512] 在一些制造滤色片的具体情况下,使用补色、黄色、品红色、青色和任选绿色代替红色、绿色和蓝色。作为这种类型的滤色片用的黄色,可以使用上述黄色颜料和染料。适合品红色的色料的实例是 C. I. 颜料红 122、144、146、169、177, C. I. 颜料紫 19 和 23。青色的实例是铝酞菁颜料、钛酞菁颜料、钴酞菁颜料,和锡酞菁颜料。

[0513] 对于任何颜色,也可使用两种以上颜料的组合。尤其适用于滤色片用途的是通过将上述颜料细分散到树脂中而制成的粉状已加工颜料。

[0514] 颜料在总固体组分(各种颜色的颜料和树脂)中的浓度例如为 5-80 重量%,特别是 20-45 重量%。

[0515] 滤色片抗蚀剂组合物中的颜料优选具有小于可见光波长(400 纳米至 700 纳米)的平均粒径。特别优选的平均颜料直径小于 100 纳米。

[0516] 如果需要,通过用分散剂预处理颜料以改进颜料在液体制剂中的分散稳定性,可使颜料在光敏组合物中稳定化。合适的添加剂如上所述。

[0517] 优选地,根据本发明的滤色片抗蚀剂组合物另外含有至少一种可加成聚合的单体化合物作为组分(a)。

[0518] 烯属不饱和化合物(a)含有一个或多个烯双键,它们可具有低(单体)或高(低聚)分子量。含双键的化合物的实例是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的烷基酯、羟烷基酯或氨基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸的甲酯、乙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、正丙酯、异丙酯、正己酯、环己酯、2-乙基己酯、异冰片酯、苄酯、2-羟基乙酯、2-羟基丙酯、甲氧基乙酯、乙氧基乙酯、甘油酯、苯氧基乙酯、甲氧基二乙二醇酯、乙氧基二乙二醇酯、聚乙二醇酯、聚丙二醇酯、缩水甘油酯、N,N-二甲基氨基乙酯和 N,N-二乙基氨基乙酯。其它实例是(甲

基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺,例如N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺和N-(甲基)丙烯酰基吗啉,乙烯基酯如乙酸乙烯酯,乙烯基醚如异丁基乙烯基醚,苯乙烯、烷基-、羟基-和卤代苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、氯乙烯或偏二氯乙烯。

[0519] 较高分子量的聚不饱和化合物(低聚物)的实例是含有烯属不饱和羧酸酯的聚酯、聚氨酯、聚醚和聚酰胺。

[0520] 特别合适的实例是烯属不饱和羧酸与多元醇或聚环氧化物的酯。

[0521] 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、以及不饱和脂肪酸,如亚麻酸或油酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

[0522] 合适的多元醇为芳族,特别为脂族或脂环族多元醇。芳族多元醇的实例为氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、9,9-双(4-羟基苯基)芴、线型酚醛清漆树脂和可熔酚醛树脂。脂族和脂环族多元醇的实例为优选具有2-12个碳原子的烷撑二醇,例如乙二醇、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、二乙二醇、三乙二醇、分子量优选200至1500的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、1,4-二羟基甲基环己烷、甘油、三乙醇胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、季戊四醇单草酸酯、二季戊四醇、季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚,二季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚,山梨糖醇、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷和9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴。其它合适的多元醇是在聚合物链或在侧链中含有羟基的聚合物和共聚物,例如包含乙烯基醇或包含(甲基)丙烯酸羟烷基酯的均聚物或共聚物。合适的其它多元醇是具有羟基端基的酯和氨基甲酸酯。

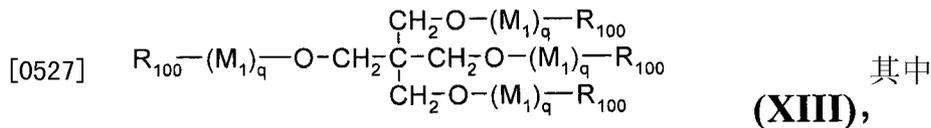
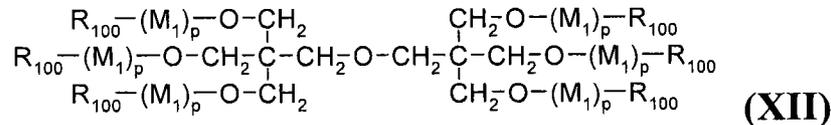
[0523] 多元醇可以用一种不饱和羧酸或用不同的不饱和羧酸部分或完全酯化,且在偏酯中,自由羟基可以被改性,例如用其它羧酸醚化或酯化。

[0524] 基于多元醇的酯的实例是三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯单草酸酯、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯单(2-羟乙基)醚、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、低聚酯(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯和三(甲基)丙烯酸酯、分子量为200至1500的聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二

醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亚甲基二醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯、乙二醇二巴豆酸酯、四亚甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、乙二醇二马来酸酯、三乙二醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨糖醇四马来酸酯或它们的混合物。

[0525] 其它实例是下式 (XII) 和 (XIII) 所示的季戊四醇和季戊四醇衍生物：

[0526]



[0528] M_1 是 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]-$,

[0529] R_{100} 是 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,

[0530] p 是 0 至 6 (p 的总和 :3-24), 且 q 是 0 至 6 (q 的总和 :2-16)。

[0531] 聚环氧化物的实例是基于上述多元醇和表氯醇的那些。典型实例是双(4-缩水甘油氧基苯基)甲烷、2,2-双(4-缩水甘油氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-缩水甘油氧基苯基)六氟丙烷、9,9-双(4-缩水甘油氧基苯基)芴、双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]芴、双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]甲烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]芴,和苯酚与甲酚酚醛清漆树脂的缩水甘油醚。

[0532] 基于聚环氧化物的组分 (a) 的典型实例是 2,2-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基}苯基]丙烷、2,2-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基乙氧基}苯基]丙烷、9,9-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基}苯基]芴、9,9-双[4-{(2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基乙氧基}苯基]芴,和基于酚醛清漆树脂的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物。

[0533] 由上述多元醇或聚环氧化物与具有羟基的不饱和化合物,例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、乙烯醇的反应获得的聚醚也可用作组分 (a)。

[0534] 同样适合作为组分 (a) 的是相同或不同的不饱和羧酸与优选具有 2 至 6, 尤其 2 至 4 个氨基的芳族、脂环族和脂族多胺的酰胺。此类多胺的实例是乙二胺、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、十二烷二胺、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、三亚乙基四胺、二(β -氨基乙氧基)-或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺为优选在侧链中具有额外的氨基的聚合物和共聚物、以及具有氨基端基的低聚酰胺。此类不饱和酰胺的实例是亚甲基双丙烯酰胺、1,6-己二丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、二(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙基酯和 N-[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0535] 其它实例是衍生自多异氰酸酯和具有羟基的不饱和化合物或衍生自多异氰酸酯、

多元醇和具有羟基的不饱和化合物的不饱和氨基甲酸酯。

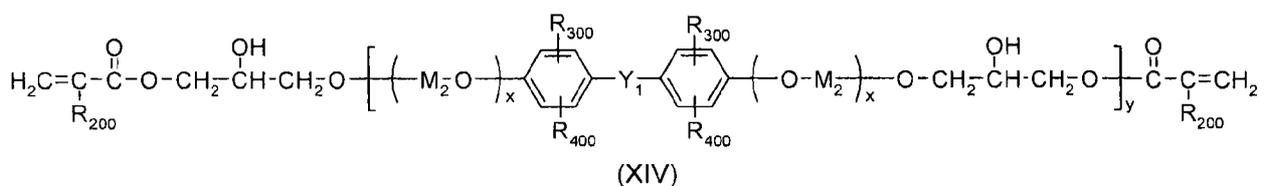
[0536] 其它实例是聚酯、聚酰胺、或在链中具有烯属不饱和基团的聚氨酯。合适的饱和和不饱和聚酯和聚酰胺也衍生自例如马来酸和二醇或二胺。一些马来酸可以被其它二羧酸替代。聚酯和聚酰胺也可以衍生自二羧酸和烯属不饱和二醇或二胺, 尤其衍生自具有相对长的链, 例如 6 至 20 个 C 原子的相对长的链的那些。聚氨酯的实例是由饱和或不饱和二异氰酸酯分别和不饱和或饱和二醇构成的那些。

[0537] 在侧链中具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的其它合适的聚合物是例如, 具有连接到骨架上或连接到分子中的酯基团上的可光聚合侧基的溶剂可溶或碱溶性的聚酰亚胺前体, 即根据 EP 624826 的那些, 例如聚(酰胺酸酯) 化合物。这类低聚物或聚合物可以任选与反应性稀释剂, 如多官能(甲基)丙烯酸酯一起配制以制备高度敏感的聚酰亚胺前体抗蚀剂。

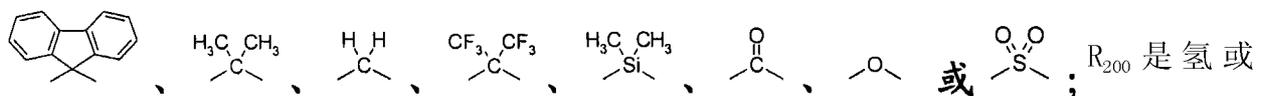
[0538] 组分 a) 的其它实例也可以是在分子结构内具有至少一个羧基官能团和至少两个烯属不饱和基团的聚合物或低聚物, 例如通过苯酚或甲酚线型酚醛清漆环氧树脂和不饱和一元羧酸的反应产物与饱和或不饱和多元酸酐的反应获得的树脂, 例如, 如 EB9696, UCB Chemcials; KAYARADTCR1025, Nippon Kayaku Co., LTD 的商品。多元酸酐的实例是马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基四氢化邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、戊烯二酸酐、柠康酸酐、二乙醇酸酐、亚氨基二乙酸酐、1,1-环戊烷二乙酸酐、3,3-二甲基戊二酸酐、3-乙基-3-甲基戊二酸酐、2-苯基戊二酸酐、高邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、氯菌酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐和二苯醚四甲酸二酐。

[0539] 其它实例是式 (XIV) 的化合物与一种或多种上述多元酸酐的缩聚反应和/或加成反应的产物。

[0540]

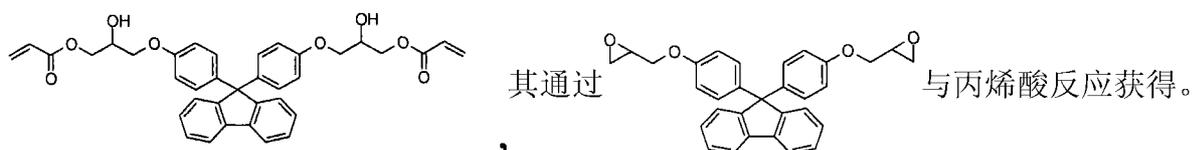


[0541] 其中 Y_1 是



甲基, R_{300} 和 R_{400} 彼此独立地为氢、甲基、Cl 或 Br, M_2 是具有 1 至 10 个碳原子的取代或未取代亚烷基, x 是 0 至 5, y 是 1 至 10。作为组分 (a) 的这类化合物的实例描述在 JP2002-206014A、JP2004-69754A、JP2004-302245A、JP2005-77451A、JP2005-316449A、JP2005-338328A 和 JP3754065B2 中。

[0542] 化合物 (XIV) 的实例是



[0543] 如上所述的聚合物或低聚物具有例如大约 1' 000 至 1' 000' 000, 优选 2' 000 至

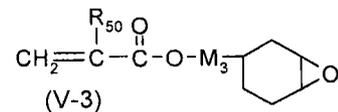
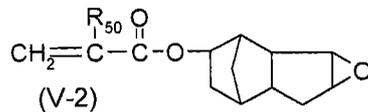
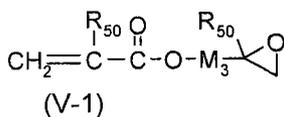
200'000 的分子量和大约 10 至 200mg KOH/g, 优选 20 至 180mgKOH/g 的酸值。

[0544] 优选的可光聚合组合物包含在分子中具有至少两个烯属不饱和键和至少一个羧酸基团的化合物作为组分 (a), 特别是通过将含环氧基的不饱和化合物加成到含羧酸基团的聚合物的一部分羧基上来获得的反应产物, 或下面所示的化合物与一种或多种多元酸酐的反应产物。其它优选组分 (a) 包括由式 XIV 的化合物与一种或多种多元酸酐的反应获得的化合物。

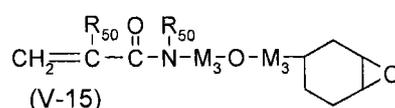
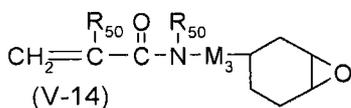
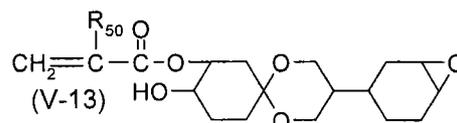
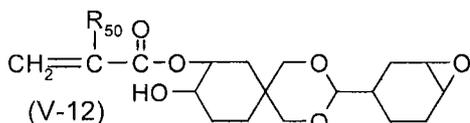
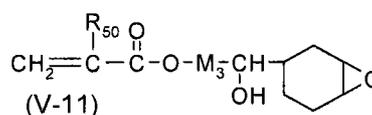
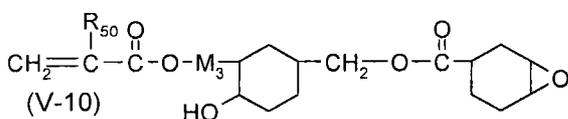
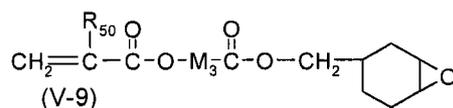
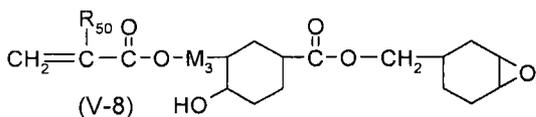
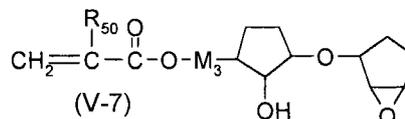
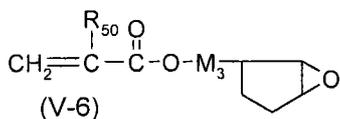
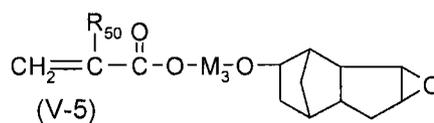
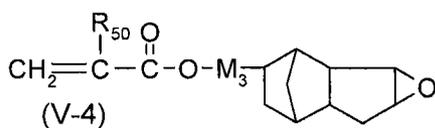
[0545] 进一步的实例是通过将含环氧基的不饱和化合物加成到含羧酸基团的聚合物的一部分羧基上来获得的反应产物。作为含羧酸的聚合物, 由不饱和羧酸化合物与一种或多种可聚合化合物的反应得到的上述粘结剂聚合物, 例如, (甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯和 (甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯的共聚物, (甲基)丙烯酸、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的共聚物, (甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯和 (甲基)丙烯酸苄酯的共聚物, (甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物, (甲基)丙烯酸和 (甲基)丙烯酸苄酯的共聚物, (甲基)丙烯酸四氢糠基酯、苯乙烯和 (甲基)丙烯酸的共聚物, 和类似物。

[0546] 下面在式 (V-1) 至 (V-15) 中给出具有环氧基的不饱和化合物的实例:

[0547]



[0548]



[0549] 其中 R_{50} 是氢或甲基, M_3 是具有 1 至 10 个碳原子的取代或未取代亚烷基。

[0550] 在这些化合物中, 具有脂环族环氧基的化合物特别优选, 因为这些化合物与含羧基的树脂具有高反应性, 可以相应地缩短反应时间。这些化合物进一步不会造成反应过程中的胶凝, 并且能够使反应稳定地进行。另一方面, 从敏感性和耐热性的角度看, 丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯是有利的, 因为它们具有低分子量并可以产生高的酯化转化率。

[0551] 上述化合物的具体实例是, 例如, 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸的共聚物或甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸的共聚物与(甲基)丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯的反应产物。

[0552] 可以使用具有羟基的不饱和化合物, 例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯和甘油单(甲基)丙烯酸酯代替上述含环氧基的不饱和化合物作为含羧基团的聚合物反应物。

[0553] 其它实例是含酸酐的聚合物的半酯, 例如马来酸酐和一种或多种其它可聚合化合物的共聚物与具有醇式羟基的(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯)或具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯(如式(V-1)至(V-15)中所述的化合物)的反应产物。

[0554] 具有醇式羟基的聚合物(例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯和苯乙烯的共聚物)与(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酰氯的反应产物也可用作组分(a)。

[0555] 其它实例是具有末端不饱和基团的聚酯（其由二元酸酐和具有至少两个环氧基的化合物的反应然后进一步与不饱和化合物反应来获得）与多元酸酐的反应产物。

[0556] 其它实例是由饱和或不饱和多元酸酐与通过在如上所述含羧酸的聚合物的所有羧基上加成含环氧基的（甲基）丙烯酸化合物而获得的反应产物的反应获得的树脂。

[0557] 可光聚合化合物可以单独使用或以任何所需混合物使用。

[0558] 在滤色片抗蚀剂组合物中，可光聚合组合物中所含的单体的总量优选占该组合物中总固含量（即不含溶剂的所有组分量）的 5 至 80 重量%，特别是 10 至 70 重量%。

[0559] 作为用在滤色片抗蚀剂组合物中的可溶于碱性水溶液但不溶于水的粘结剂，例如，可以使用分子中具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的均聚物、或两种或更多种这种化合物的共聚物、以及一种或多种具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可聚合化合物的共聚物。这些化合物可通过使一种或多种在分子中具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的低分子化合物与一种或多种具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可聚合化合物共聚而获得。酸基的实例是 $-COOH$ 基团、 $-SO_3H$ 基团、 $-SO_2NHCO-$ 基团、酚式羟基、 $-SO_2NH-$ 基团、和 $-CO-NH-CO-$ 基团。其中，具有 $-COOH$ 的高分子化合物是特别优选的。

[0560] 优选地，滤色片抗蚀剂组合物中的有机聚合物粘结剂包括碱溶性共聚物，其包含至少一种不饱和有机酸化合物，如丙烯酸、甲基丙烯酸和类似物作为可加聚的单体单元。优选使用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、苯乙烯和类似物作为聚合物粘结剂的其它共聚单体，以平衡各种性能，如碱溶性、粘附刚性、耐化学性等。

[0561] 有机聚合物粘结剂可以是如 US 5368976 中所述的无规共聚物或嵌段共聚物。

[0562] 分子中具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例包括下列化合物：

[0563] 分子中具有一个或多个 $-COOH$ 基团和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例是（甲基）丙烯酸、2-羧乙基（甲基）丙烯酸、2-羧丙基（甲基）丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、琥珀酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基乙基] 酯、己二酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基乙基] 酯、邻苯二甲酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基乙基] 酯、六氢化邻苯二甲酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基乙基] 酯、马来酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基乙基] 酯、琥珀酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丙基] 酯、己二酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丙基] 酯、邻苯二甲酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丙基] 酯、六氢化邻苯二甲酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丙基] 酯、马来酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丙基] 酯、琥珀酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丁基] 酯、己二酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丁基] 酯、邻苯二甲酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丁基] 酯、六氢化邻苯二甲酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丁基] 酯、马来酸单 [2-（甲基）丙烯酰氧基丁基] 酯、3-（烷基氨基甲酰基）丙烯酸、 α -氯丙烯酸、马来酸、单酯化马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、马来酸酐和 ω -羧基聚己内酯单（甲基）丙烯酸酯。

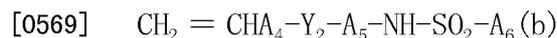
[0564] 乙烯基苯磺酸和 2-（甲基）丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸是有一个或多个 $-SO_3H$ 基团和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例。

[0565] 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）丙烯酰胺是有一个或多

个 $-\text{SO}_2\text{NHC}-$ 基团和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例。

[0566] 分子中具有一个或多个酚式羟基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例包括羟苯基(甲基)丙烯酰胺、二羟苯基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟苯基碳酸乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基苯氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基苯硫基乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟苯基碳酸乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟苯氧基乙基酯和(甲基)丙烯酸二羟苯硫基乙基酯。

[0567] 分子中具有一个或多个 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 基团和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例包括由通式 (a) 或 (b) 代表的化合物：



[0570] 其中 Y_1 和 Y_2 各自代表 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONA}_7-$ 或单键； A_1 和 A_4 各自代表 H 或 CH_3 ； A_2 和 A_5 各自代表任选具有取代基的 C_1-C_{12} 亚烷基、亚环烷基、亚芳基、或亚芳烷基或其中插入有醚基和硫醚基的 C_2-C_{12} 亚烷基、亚环烷基、亚芳基、或亚芳烷基； A_3 和 A_6 各自代表 H、任选具有取代基的 C_1-C_{12} 烷基、环烷基、芳基、或芳烷基；且 A_7 代表 H、任选具有取代基的 C_1-C_{12} 烷基、环烷基、芳基或芳烷基。

[0571] 具有一个或多个 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物包括马来酰亚胺和 N-丙烯酰基-丙烯酰胺。这些可聚合化合物通过聚合变成包含 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的高分子化合物，其中与主链一起形成环。此外，也可以使用各自具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的甲基丙烯酸衍生物和丙烯酸衍生物。这些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-甲基丙烯酰氨基邻苯二甲酰亚胺、以及具有与这些相同的取代基的丙烯酰胺衍生物。这些可聚合化合物聚合成侧链中具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的化合物。

[0572] 具有一个或多个可聚合不饱和键且不含酸基的可聚合化合物的实例包括具有可聚合不饱和键的选自以下的化合物：(甲基)丙烯酸的酯，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)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二羟丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲氧基苯酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二丙二醇酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸三环 [5.2.1.0^{2,6}]-癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸氨基丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-环氧丁基酯、(甲基)丙烯酸 6,7-环氧庚基酯；乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、多氯苯乙烯、氟苯乙烯、溴苯乙

烯、乙氧基甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯、乙烯基苄基甲基醚、乙烯基苄基缩水甘油醚、茛、1-甲基茛；乙烯基或烯丙基酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、乙烯基 barate、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、苯基乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、乙酰乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、苯基丁酸乙烯酯、环己基甲酸乙烯酯、水杨酸乙烯酯、氯苯甲酸乙烯酯、四氯苯甲酸乙烯酯、萘甲酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯、新戊酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、己酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯；乙烯基或烯丙基醚，例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基己基醚、乙烯基辛基醚、乙烯基乙基己基醚、乙烯基甲氧基乙基醚、乙烯基乙氧基乙基醚、乙烯基氯乙基醚、乙烯基羟乙基醚、乙烯基乙基丁基醚、乙烯基羟基乙氧基乙基醚、乙烯基二甲基氨基乙基醚、乙烯基二乙基氨基乙基醚、乙烯基丁基氨基乙基醚、乙烯基苄基醚、乙烯基四氢糠基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基甲苯基醚、乙烯基氯苯基醚、乙烯基氯乙基醚、乙烯基二氯苯基醚、乙烯基萘基醚、乙烯基蒽基醚、烯丙基缩水甘油基醚；酰胺型不饱和化合物，例如（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二乙基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二丁基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二乙基己基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二环己基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二苯基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基（甲基）丙烯酰胺、N-羟乙基-N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-乙基（甲基）丙烯酰胺、N-丙基（甲基）丙烯酰胺、N-丁基（甲基）丙烯酰胺、N-羟乙基（甲基）丙烯酰胺、N-庚基（甲基）丙烯酰胺、N-辛基（甲基）丙烯酰胺、N-乙基己基（甲基）丙烯酰胺、N-羟乙基（甲基）丙烯酰胺环己基、N-苄基（甲基）丙烯酰胺、N-苯基（甲基）丙烯酰胺、N-甲苯基（甲基）丙烯酰胺、N-羟基苯基（甲基）丙烯酰胺、N-萘基（甲基）丙烯酰胺、N-苯基磺酰基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基苯基磺酰基（甲基）丙烯酰胺和N-（甲基）丙烯酰基吗啉、双丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基丙烯酰胺；聚烯烃型化合物，例如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯和类似物；（甲基）丙烯腈、甲基异丙烯基酮、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-环己基-马来酰亚胺、N-烷基马来酰亚胺、马来酸酐、聚苯乙烯大单体、聚（甲基）丙烯酸甲酯大单体、聚（甲基）丙烯酸丁酯大单体；巴豆酸酯，例如巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯、甘油单巴豆酸酯；和衣康酸酯，例如衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯；和马来酸酯或富马酸酯，例如马来酸二甲酯、富马酸二丁酯。

[0573] 共聚物的优选实例是（甲基）丙烯酸甲酯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和苯乙烯的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸 2-羟基乙酯的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸和苯乙烯的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸羟苯酯的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸和聚（甲基）丙烯酸甲酯大单体的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸和聚（甲基）丙烯酸甲酯大单体的共聚物，（甲基）丙烯酸四氢糠基酯、苯乙烯和（甲基）丙烯酸的共聚物，（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸和聚苯乙烯大单体的共聚物，（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙

烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯和聚苯乙烯大单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯和聚苯乙烯大单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯和聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体的共聚物,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯和聚苯乙烯大单体的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯和聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体的共聚物,N-苯基马来酰亚胺、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、甘油单(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄酯、 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、甘油单(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物,和(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、N-环己基马来酰亚胺和苯乙烯的共聚物。

[0574] 术语“(甲基)丙烯酸酯”在本申请范围中是指丙烯酸酯以及相应的甲基丙烯酸酯。

[0575] 也可以使用羟基苯乙烯均-或共-聚合物或线型酚醛清漆型酚醛树脂,例如聚(羟基苯乙烯)和聚(羟基苯乙烯-共-乙烯基环己醇)、线型酚醛清漆树脂、甲酚线型酚醛清漆树脂和卤代苯酚线型酚醛清漆树脂。更具体包括例如甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸酐共聚物(例如以苯乙烯作为共聚单体)、和马来酸共聚物、以及部分酯化的马来酸共聚物,各自描述于例如 JP 59-44615-B4(本文所用的术语“JP-B4”是指已审日本专利申请)、JP 54-34327-B4、JP 58-12577-B4 和 JP54-25957-B4、JP 59-53836-A、JP 59-71048-A、JP 60-159743-A、JP60-258539-A、JP 1-152449-A、JP 2-199403-A 和 JP 2-199404-A,且这些共聚物可与胺进一步反应,如美国专利 US5650263 中所公开;此外,可以使用侧链上具有羧基的纤维素衍生物,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)丙烯酸和其它单体的共聚物,例如 US4139391、JP 59-44615-B4、JP 60-159743-A 和 JP60-258539-A 中所述。

[0576] 对于上述有机粘结剂聚合物中的具有羧酸基团的那些,可以使羧酸基团中的一些或全部与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或环氧(甲基)丙烯酸酯反应以获得可光聚合的有机粘结剂聚合物,以改进光敏性、涂膜强度、对涂料溶剂和化学品的耐受性、以及与基底的粘附性。其实例公开在 JP50-34443-B4 和 JP 50-34444-B4、US5153095、T. Kudo 等人的 J. Appl. Phys., vol. 37(1998),第 3594-3603 页、US 5677385 和 US5650233 中。

[0577] 所述粘结剂的重均分子量优选是 500-1' 000' 000,例如 3' 000-1' 000' 000,更优选 5' 000-400' 000。

[0578] 这些化合物可单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。粘结剂在光敏树脂组合物中的含量优选为总固体物质的 10-95 重量%,更优选 15 至 90 重量%。

[0579] 此外,在滤色片中,各颜色的总固体组分可含有离子杂质清除剂,如具有环氧基的有机化合物。离子杂质清除剂在总固体组分中的浓度通常为 0.1 重量%至 10 重量%。

[0580] EP320264 中给出了滤色片的实例,尤其涉及颜料与离子杂质清除剂的上述组合。

要理解的是,根据本发明的光引发剂,即式 I 和 II 的化合物可以在 EP320264 中所述的滤色片配方中替代三嗪引发剂化合物。

[0581] 根据本发明的组合物还可以另外包含用酸活化的交联剂,如 JP 10221843-A 中所述的那些,以及通过热或通过光化辐射产生酸并活化交联反应的化合物。

[0582] 根据本发明的组合物也可以包含潜(latent)颜料,其在含有潜颜料的光敏图案或涂层的热处理过程中转化成细分散颜料。热处理可在曝光之后或在含潜颜料的光可成层显影之后进行。这种潜颜料是可溶性颜料前体,其可通过如 US5879855 中所述的化学、热、光解或辐射诱导的方法转化成不溶性颜料。这类潜颜料的这种转化可通过向该组合物中加入在光化曝光时产生酸的化合物或通过加入酸性化合物来促进。因此,还可以制备在根据本发明的组合物中包含潜颜料的滤色片抗蚀剂。

[0583] 滤色片抗蚀剂的实例、这类抗蚀剂的组成以及加工条件由下列文献给出:T.Kudo 等人的 " Jpn. J. Appl. Phys. " vol. 37(1998)3594 ;T.Kudo 等人的 J. Photopolym. Sci. Technol. vol. 9(1996)109 ;K. Kobayashi 的 SolidState Technol. 1992 年 11 月,第 S15-S18 页 ;US5368976 ;US5800952 ;US5882843 ;US5879855 ;US5866298 ;US5863678 ;JP 06-230212-A ;EP320264 ;JP 09-269410-A ;JP 10-221843-A ;JP 01-090516-A ;JP10-171119-A、US5821016、US5847015、US5882843、US5719008、EP 881541 或 EP 902327。

[0584] 本发明的光引发剂可用在滤色片抗蚀剂中,例如以上作为实例给出的那些,或可以部分或完全替代这类抗蚀剂中的已知光引发剂。本领域技术人员应该理解,本发明新型光引发剂的应用不限于上文给出的特定粘结剂树脂、交联剂和滤色片抗蚀剂配方实例,而是可以与任何可自由基聚合组分以及染料或彩色颜料或潜颜料一起使用,以形成光敏滤色片油墨或滤色片抗蚀剂。

[0585] 相应地,本发明的主题还有通过提供红色、绿色和蓝色(RGB)元素和非必要的黑矩阵制成的滤色片,所有这些均在透明基底上包含光敏树脂和颜料并在基底表面上或在滤色片层表面上提供透明电极,其中所述光敏树脂包含多官能丙烯酸酯单体、有机聚合物粘结剂和如上所述的式 I 或 II 的光聚合引发剂或上述式 I 或 II 的化合物和式 I' 和 II' 的化合物的光引发剂混合物。单体和粘结剂组分以及合适的颜料如上所述。在滤色片制造中,透明电极层可施加到透明基底表面上或可提供在红色、绿色和蓝色像元的表面以及黑矩阵上。透明基底例如是玻璃基底,其表面上可另外具有电极层。

[0586] 优选在不同颜色的色区之间施加黑矩阵以改进滤色片的对比度。

[0587] 如前所述的本发明的光敏组合物还适合于制备滤色片的黑矩阵。所述黑矩阵组合物例如包含:

[0588] - 如前所述的本发明的式 I 或 II 的光引发剂化合物或式 I 或 II 的化合物和根据本发明的式 I' 或 II' 的化合物的光引发剂混合物,

[0589] - 有机粘结剂,特别是含羧基的环氧丙烯酸酯树脂有机粘结剂,

[0590] - 黑色着色材料,

[0591] - 聚合物分散剂,特别是含碱性官能团的聚合物分散剂。

[0592] 本领域技术人员熟悉此类配方。适合的黑矩阵组合物和上述(除光引发剂以外的)组分的实例在专利 JP No. 3754065 中给出,该文献的公开内容经此引用并入本文。

[0593] 本发明的主题还是包含颜料或颜料混合物作为另外的添加剂(d)的上述可光聚

合组合物。

[0594] 本发明的另一个主题是任选地除了颜料或颜料混合物作为另外的添加剂 (d) 之外还包含分散剂或分散剂混合物作为另外的添加剂 (d) 的上述可光聚合组合物。

[0595] 除了使用光敏组合物并通过依图案曝光 (即经由合适的掩模) 将黑色光敏组合物光刻图案化以在透明基底上形成隔离红、绿和蓝色区域的黑色图案来形成黑矩阵, 也可替代性地使用无机黑矩阵。这种无机黑矩阵可通过合适的成像方法由透明基底上沉积的 (如溅射的) 金属 (如铬) 膜形成, 例如利用借助抗蚀刻剂的光刻图案化, 在未用抗蚀刻剂保护的区域中蚀刻无机层然后去除其余抗蚀刻剂。

[0596] 关于在滤色片制造过程中如何施加和在何阶段施加黑矩阵, 已知有不同的方法。其可以如上所述在形成红色、绿色和蓝色 (RGB) 滤色片之前直接施加到透明基底上, 或其可以在基底上形成 RGB 滤色片之后施加。

[0597] 在液晶显示器滤色片的不同实施方案中, 根据 US 626796, 黑矩阵也可施加到与承载 RGB 滤色片元件的基底相对的基底上, 两基底通过液晶层隔开。

[0598] 如果透明电极层在施加 RGB 滤色片元件和任选的黑矩阵之后沉积, 则可以, 如 US5650263 中所述, 在电极层沉积之前在滤色片层上施加作为保护层的附加罩面层膜。

[0599] 为了形成滤色片的罩面层, 使用光敏树脂或热固性树脂组合物。本发明的光敏组合物也可用于形成这种罩面层, 因为该组合物的固化膜具有优异的平整度、硬度、耐化学性和耐热性、透明度 (尤其是在可见光区)、与基底的粘附性, 和在其上形成透明导电膜, 如 ITO 膜的适应性。在保护层的制造中, 如 JP 57-42009-A、JP 1-130103-A 和 JP 1-134306-A 中所述, 要求从基底上除去保护层的不必要部分, 例如在用于切割基底的划线上, 以及在固体图像传感器的结合区上的不必要部分。就此而言, 使用上述热固性树脂难以以良好的精确度选择性形成保护层。然而, 光敏组合物允许通过光刻技术除去保护层的不必要部分。

[0600] 本领域技术人员显而易见的是, 本发明的光敏组合物可用于生成红色、绿色和蓝色像素和黑矩阵, 用于制造滤色片, 不管上述加工方面的差异如何, 不管可以施加的附加层如何, 也不管滤色片设计方面的差异如何。不应认为根据本发明的组合物用于形成有色元件的应用受这类滤色片的不同设计和制造工艺限制。

[0601] 本发明的光敏组合物可适当用于形成滤色片, 但不限于这种用途。其也可用于记录材料、抗蚀剂材料、保护层、介电层、用在显示领域和显示元件、油漆和印刷油墨中。

[0602] 根据本发明的光敏组合物也适用于制造液晶显示器、更特别是反射型液晶显示器中的层间绝缘层或介电层, 这些显示器包括具有薄膜晶体管 (TFT) 作为开光装置的有源矩阵型显示器 (active matrix display)、以及没有开关装置的无源矩阵型显示器 (passive matrix display)。

[0603] 近年来, 液晶显示器由于其厚度小和重量轻而广泛用于便携型电视设备和通讯用终端设备。无需使用背光的反射型液晶显示器尤其合乎要求, 因为它超薄且重量轻, 而且可以明显降低功率消耗。然而, 即使从目前可得的透射型彩色液晶显示器中除去背光, 并在显示器的下表面上加入反光板, 也会产生问题, 即光的利用效率低且不可能具有实用亮度。

[0604] 作为该问题的解决方案, 已经提出了各种反射型液晶显示器以增强光的利用效率。例如, 将某些反射型液晶显示器设计成包括具有反射功能的像素电极。

[0605] 反射型液晶显示器包括绝缘基底和与绝缘基底隔开的相对基底。基底间的空间填

充有液晶。在绝缘基底上形成栅电极,且栅电极和绝缘基底均被栅极绝缘膜覆盖。随后在栅电极之上的栅极绝缘膜上形成半导体层。源电极和漏电极也在接触半导体层的栅极绝缘膜上形成。源电极、漏电极、半导体层、和栅电极彼此协作,由此构成作为开关装置的底部栅型 TFT。

[0606] 形成覆盖源电极、漏电极、半导体层和栅极绝缘膜的层间绝缘膜。在漏电极上的整个层间绝缘膜上形成接触孔。在层间绝缘膜和接触孔内侧壁上均形成由铝制成的像素电极。TFT 的漏电极最终通过层间绝缘膜与像素电极接触。层间绝缘层通常设计成具有粗糙表面,通过该粗糙表面,像素电极充当反射板,其将光漫射以产生更宽的视角(可视角)。

[0607] 反射型液晶显示器由于像素电极充当反光板而明显增强了光的利用效率。

[0608] 在上述反射型液晶显示器中,层间绝缘膜通过光刻法设计成具有凸起和凹限。为了以表面粗糙度的微米级形成和控制凸起和凹限的精细形状并为了形成接触孔,使用光刻法,其采用正性和负性光致抗蚀剂。对于这些抗蚀剂,根据本发明的组合物尤其合适。

[0609] 根据本发明的光敏组合物还可用于制造间隔物(spacer),用于控制液晶显示板中液晶部件的液晶盒间隙(cell gap)。由于液晶显示器中透过液晶层透射和反射的光的性能取决于液晶盒间隙,像素阵列上的厚度精度和均匀度对于液晶显示单元的性能而言是关键性的参数。在液晶盒中,液晶盒内基底间的间距通过使直径约几微米的玻璃或聚合物球作为间隔物稀疏分布在基底间而保持恒定。间隔物由此固定在基底之间以使基底间的距离保持为恒定值。该距离由间隔物的直径决定。间隔物确保基底间的最小间距,即它们防止基底间距离的减小。但它们不能防止基底彼此分开,即基底间距离的增加。此外,使用间隔物珠的这种方法具有间隔物珠直径均匀性上的问题、难以将间隔物珠均匀分散在板上的问题,以及不均匀取向的问题,和亮度和/或光学孔径根据间隔物在像素阵列区上的位置而下降的问题。具有大图像显示区的液晶显示器近来引起大量关注。但液晶盒面积的增加通常造成构成液晶盒的基底的扭曲。基底的形变容易造成液晶的层结构破坏。因此,即使使用间隔物使基底间的间距保持恒定,具有大图像显示区的液晶显示器也由于显示器受扰而不可行。用于代替上述间隔物球分散法,已经提出了在液晶盒间隙中形成柱作为间隔物的方法。在该方法中,在像素阵列区和反电极之间的区域中形成树脂柱作为间隔物,从而形成预定的液晶盒间隙。通常例如在滤色片制造法中使用具有光刻粘附性能的光敏材料。在可以自由控制间隔物的位置、数目和高度方面,该方法与使用间隔物珠的常规方法相比是有利的。在彩色液晶显示板中,这种间隔物在滤色片元件的黑矩阵下的非成像区内形成。因此,使用光敏组合物形成的间隔物不会降低亮度和光学孔径。

[0610] JP 2000-81701-A 中公开了制造滤光片用的带有间隔物的保护层用的光敏组合物,且 JP 11-174459-A 和 JP 11-174464-A 中也公开了用于间隔材料的干膜型光致抗蚀剂。如这些文件所述,光敏组合物、液膜和干膜光致抗蚀剂至少包含碱或酸可溶性粘结剂聚合物、可自由基聚合单体和自由基引发剂。在某些情况下,还可以包括可热交联组分,如环氧化物和羧酸。

[0611] 使用光敏组合物来形成间隔物的步骤如下:

[0612] 将光敏组合物施加到基底,例如滤色片板上,在将基底预烘烤后,将其透过掩模曝光。然后,将基底用显影剂显影,图案化以形成所需间隔物。如果所述组合物含有一些热固性组分,则通常进行后烘烤以将该组合物热固化。

[0613] 根据本发明的可光固化组合物由于其高敏感性而适用于制造液晶显示器的间隔物（如上所述）。

[0614] 本发明的光敏组合物也适用于制造用在液晶显示板、图像传感器等中的微透镜阵列。

[0615] 微透镜是安装在有源光电器件，如检测器、显示器、和发光器件（发光二极管、横向和垂直空腔激光器）上以改进它们的光学输入或输出质量的显微无源光学元件。应用领域广泛并涵盖了如电讯、信息技术、声频 - 视频装置、太阳能电池、检测器、固态光源和光学互连件领域等。

[0616] 目前的光学系统使用各种技术获得微透镜与微光学器件之间的有效连接。

[0617] 微透镜阵列用于将照明光会聚到非发光显示器装置，如液晶显示器装置的像元区上以提高显示器的亮度，用于会聚入射光或用作在行式图像传感器（例如，用于传真机等）的光电转化区上形成图像以提高这些器件的灵敏度的装置，和用于在液晶复印机或发光二极管（LED）复印机中所用的光敏装置上形成待印刷的图像。

[0618] 最常见的应用是，它们可用于改进固态图像传感器件，如电荷耦合器件（CCD）的光检测器阵列的效率。在检测器阵列中，需要在各个检测器元件或像素中收集尽可能多的光。如果将微透镜放在各个像素之上，则这些透镜就收集入射光并将其聚焦到小于透镜尺寸的活性区上。

[0619] 根据现有技术，微透镜阵列可通过各种方法制造：

[0620] (1) 一种获得凸透镜的方法，其中通过传统光刻技术或类似技术在热塑性树脂上以平面构型绘制透镜图案，然后将热塑性树脂加热至高于所述树脂软化点的温度以产生流动性，由此在图案边缘产生流挂（所谓的“回流（reflow）”）（例如参见，JP 60-38989-A、JP 60-165623-A、JP 61-67003-A 和 JP 2000-39503-A）。在该方法中，当所用热塑性树脂为光敏性时，可以通过该树脂曝光来获得透镜图案。

[0621] (2) 一种利用模具或压模形成塑料或玻璃材料的方法。作为透镜材料，该方法中可以使用可光固化树脂和热固性树脂（例如参见，W099/38035）。

[0622] (3) 一种基于以下现象形成凸透镜的方法，其中，当使用定位器（aligner）将光敏树脂以所需图案曝光时，未反应单体从未曝光区移向曝光区，造成曝光区的膨胀（例如参见，“Journal of the Research Group in Microoptics, Japanese Society of Applied Physics”，Colloquium in Optics, Vol. 5, No. 2, 第 118-123 页（1987）和 Vol. 6, No. 2, 第 87-92 页（1988））。

[0623] 在支承基底的上表面上，形成光敏树脂层。然后，借助单独的遮蔽掩模，用来自汞灯或类似物的光照射光敏树脂层的上表面，由此使光敏树脂层曝光。结果，光敏树脂层的曝光区就膨胀成凸透镜形状，从而形成具有多个微透镜的光会聚层。

[0624] (4) 一种获得凸透镜的方法，其中通过近距曝光技术将光敏树脂曝光，其中光掩模不与树脂接触，造成图案边缘模糊，这样光化学反应产物的量就根据图案边缘的模糊度而分散（例如参见 JP 61-153602-A）。

[0625] (5) 一种产生透镜效应的方法，其中将光敏树脂用具有特定强度分布的光进行曝光，以形成具有取决于光强度的折光指数的分布图案（例如参见，JP60-72927-A 和 JP 60-166946-A）。

[0626] 根据本发明的光敏组合物可用于上述方法中的任何一种从而使用可光固化树脂组合物形成微透镜阵列。

[0627] 一类特定的技术致力于在热塑性树脂（如光致抗蚀剂）中形成微透镜。Popovic 等人在参考文献 SPIE 898, 第 23-25 页（1988）中公开了一个实例。被称作回流技术的这种技术包括下列步骤：限定透镜在热塑性树脂中的印迹，例如在光敏树脂（如光致抗蚀剂）中通过光刻法进行，随后将该材料加热至其回流（reflow）温度之上。表面张力将光致抗蚀剂岛拉成具有体积与回流前的原始岛相等的球状盖。这种盖是一种平凸微透镜。该技术的优点尤其在于，简单、可再现以及可以直接在发光或光检测光电器件之上进行集成。

[0628] 在某些情况下，在回流之前在长方形的图案化透镜单元上形成罩面层以避免中部的树脂岛流挂，而不在回流步骤中回流成球状盖。该罩面层充当永久保护层。所述涂层也由光敏组合物制成。

[0629] 微透镜阵列还可利用如 EP0932256 中所公开的模具或压模来制造。一种制造平面微透镜阵列的方法如下：将脱模剂涂布在压模的成型表面（其上致密排列着凸出部分）上，并在压模成型表面上固定具有高折光指数的可光固化合成树脂材料。接着，将玻璃基板推到合成树脂材料上，由此铺开合成树脂材料，通过用紫外线照射或通过加热来固化该合成树脂材料并成型以形成凸微透镜。此后剥离压模。然后，再将具有低折光指数的可光固化合成树脂材料作为粘合层涂布到凸微透镜上，并将制成玻璃盖片的玻璃基底推到合成树脂材料上，由此将其铺开。随后将合成树脂材料固化并最终形成平面微透镜阵列。

[0630] 如 US5969867 中所述，使用模具的类似方法适用于制造棱镜片，其用作彩色液晶显示板的背光装置的一部分以提高亮度。将在一面上形成棱镜列的棱镜片安装在背光灯的发光表面上。为了制造棱镜片，将活性能量射线可固化组合物浇注并铺在由金属、玻璃或树脂制成的透镜模具中，并形成棱镜列的透镜形状，等等，此后将透明基底片放在其上并将来自活性能量射线发射源的活性能量射线透过板材照射以固化。然后将制成的透镜片从透镜模具中脱出而获得透镜片。

[0631] 用于形成透镜部件的活性能量射线可固化组合物必须具有各种性能，包括与透明基底的粘附性、以及合适的光学特性。

[0632] 现有技术中的至少具有某些光致抗蚀剂的透镜并不适合某些应用，因为在光谱蓝色端中的光透射率差。

[0633] 因为本发明的可光固化组合物（在热方式和光化学方式下都）具有低的黄化性，所以它们适用于制造如上所述的微透镜阵列。

[0634] 所述新型辐射敏感组合物也适用于等离子显示板（PDP）制造工艺中所用的光刻步骤，特别适用于隔墙（Barrier rib）、磷光体层和电极的成像工艺。

[0635] PDP 是利用气体放电产生的发光来显示图像和信息的平面显示器。关于面板的构造和操作方法，已知有两种类型，即 DC（直流）型和 AC（交流）型。

[0636] 作为举例，下面简要解释 DC 型彩色 PDP 的原理。在 DC 型彩色 PDP 中，介于两个透明基底（通常为玻璃板）之间的空间用放置在透明基底间的格状隔墙划分成许多小的单元。各单元中密封着放电气体，如 He 或 Xe。在各单元的后壁上有磷光体层，其在通过由放电气体的放电产生的紫外光激发时发出三原色可见光。在两个基底的内侧面上，将电极横跨相关单元相对放置。一般而言，阴极由透明导电材料，如 NESA 玻璃的膜形成。如果在形

成于前壁和后壁上的这些电极之间施加高压,则密封在单元中的放电气体会诱导等离子体放电,并利用因此发出的紫外光激励红色、蓝色和绿色荧光元件发光并实现图像显示。在全色显示系统中,具有三原色(红色、蓝色和绿色)的上述三种荧光元件结合形成一个像元。

[0637] DC型PDP中的单元用格子状组件隔墙划分,而AC型PDP中的单元则用彼此平行排列在基底面上的隔墙划分。在任一情况下,单元都用隔墙划分。这些隔墙用于将发光放电限制在固定区域内以排除错误放电或相邻放电单元间的干扰和保证理想显示。

[0638] 本发明的组合物也可用于制造用于图象记录或图像复制(复印、翻印)的可以单色或多色的单层或多层材料。此外,这些材料适用于色彩打样(proofing)体系。在该技术中,可以应用包含微囊的制剂,且对于图像产生,可以在辐射固化后进行热处理。这些体系和技术及其应用例如公开于US5376459中。

[0639] 式I和II的化合物也适合作为全息数据存储应用中的光引发剂。所述光引发剂在用适用于全息数据存储的蓝色激光辐射照射时产生自由基并引发单体聚合。蓝色激光的波长范围是390-420纳米,优选400-410纳米,特别是405纳米。全息存储体系(全息记录介质)例如用于以快速访问时间记录或找回大量数据。本发明的光引发剂例如特别适合如WO 03/021358中所述的体系。

[0640] 全息数据存储体系优选由低折光指数基质前体和高折光指数可光聚合单体的基质网络组成。

[0641] 可以选择基质前体和光活性单体以致(a)使基质前体在固化过程中聚合的反应与光活性单体在图案,例如数据写入过程中聚合的反应无关,且(b)基质聚合物和由光活性单体的聚合产生的聚合物(光聚合物)彼此相容。在光记录材料,即基质材料+光活性单体、光引发剂和/或添加剂表现出至少大约 10^5 Pa,通常大约 10^5 Pa至大约 10^9 Pa的弹性模量时,认为形成了基质。

[0642] 介质基质通过原位聚合形成,其在作为保持"溶解"和未反应的可光聚合单体存在下作为交联网络产生。含未反应的可光聚合单体的基质也可以通过其它方式形成,例如通过使用固体-树脂基质材料,其中均匀分布着光反应性液体单体。然后,单色曝光产生全息图案,其根据光强度分布使光反应性单体在固体预成型基质中聚合。未反应的单体(其中光强度处于最低水平)扩散透过基质,从而调制由单体与基质折光指数差异和单体的相对体积比例确定的折光指数。记录层的厚度为数微米至高达1毫米的厚度。由于这种厚的全息数据存储层,要求光引发剂兼具高的光反应性和低的吸光度,从而使该层在激光波长下透明以确保光聚合程度根据进入记录层的曝光深度而尽可能低。

[0643] 据发现,本发明的光引发剂兼具高的反应性和在405纳米下的低吸光度并适用于所述应用。也可向配方中加入染料和敏化剂。对于蓝色激光辐射,合适的染料和敏化剂是例如香豆素类、咕吨酮类、噻吨酮类,见上文所列。

[0644] 特别相关的是如上文的列表的项目1、2和3下所提到的噻吨酮类、香豆素类和二苯甲酮类。

[0645] 据发现,光引发剂能够使单体如全息数据存储所要求的在厚层中以高敏感度光聚合,并产生对蓝色激光辐射敏感的记录层。光引发剂在以2-8重量%的浓度施加在20微米厚的光敏层中时,使得包含光引发剂的该层的吸光度在激光波长下小于0.4,优选小于0.2。

[0646] 所述光引发剂特别适用于制备光学制品（例如光波导）或全息记录介质，例如包含如上所述的聚合物和有机光引发剂，具有在 340-450 纳米 UV 波长下的最大吸收，其中折光指数对比调节的敏感度大于 $3 \times 10^{-6} \Delta n / (\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 。例如，通过使包含组分 1 和组分 2 的材料聚合来形成聚合物，其中组分 1 包含 NCO 封端的预聚物，组分 2 包含多元醇。组分 1 是例如二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的衍生物、亚甲基双环己基异氰酸酯、亚甲基双环己基异氰酸酯的衍生物。组分 2 是例如环氧丙烷的多元醇。优选地，光活性单体是丙烯酸酯单体。在这类介质中，写入 (writing) 所引发的收缩率通常小于 0.25%。

[0647] 光固化对印刷也十分重要，因为油墨的干燥时间对图像产品的生产速率而言是一个关键因素，并且应该为在若干分之一秒 (fractions of seconds) 的量级。UV 可固化油墨对丝网印刷和胶印油墨特别重要。

[0648] 如上所述，所述新型混合物还非常适用于制造印刷板。该领域例如使用可溶线型聚酰胺或苯乙烯 / 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、聚乙烯醇或聚氨酯丙烯酸酯与可光聚合单体，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。这些体系（湿或干）的薄膜和板在印刷原片的负片（或正片）之上曝光，随后使用合适的溶剂或水溶液洗除未固化部分。

[0649] 使用光固化的另一领域是金属的涂布，在这种情况下，例如，金属板和管、罐或瓶盖的涂布、以及聚合物涂料的光固化，例如基于 PVC 的地板或墙壁覆盖物。

[0650] 纸涂层光固化的实例为标签、档案封套和书皮的无色清漆处理。

[0651] 同样有利的是所述新型光引发剂用于固化由复合组合物制成的成型制品。该复合化合物由自支撑基质材料，例如玻璃纤维织物、或例如植物纤维 [参见 K. -P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85(1995), 366-370] 组成，它用光固化制剂浸渍。如果使用新型化合物来制造，则包含复合化合物的成型制品保持高的机械稳定性和耐受性。所述新型化合物还可用作如 EP7086 中所述的模塑、浸渍和涂料组合物中的光固化剂。这些组合物的实例是在固化活性和抗黄化性方面被严格要求的凝胶涂料树脂、以及纤维强化的模制品，例如平面的或具有纵向或横向波纹的光漫射板。制造这些模制品的技术，如手工绞合 (lay-up)、喷雾绞合、离心浇铸或长丝卷绕，例如由 P. H. Selden 描述在 " **Glasfaserverstärkte Kunststoffe** " ，第 610 页中，Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967。可由这些技术制成的制品的实例是船、具有双面玻璃纤维强化塑料涂层的纤维板或刨花板、管、容器等。模塑、浸渍和涂布组合物的其它实例是用于含玻璃纤维的模塑品 (GPR) 如波形片和纸层压品的 UP 树脂凝胶涂料。纸层压品可基于脲树脂或三聚氰胺树脂。在制造层压品之前，凝胶涂层在载体（如薄膜）上制成。所述新型可光固化组合物也可用于浇铸树脂或用于包埋制品，例如电子元件等。

[0652] 根据本发明的组合物和化合物可用于制造全息照相、波导、光学开关，其中利用了照射和未照射区之间的折光指数的差异。

[0653] 将可光固化组合物用于成像技术和信息载体的光学制造也是重要的。在这些应用中，如上所述，将施加到载体上的（湿或干）层依图像，例如透过光掩模，用 UV 或可见光照射，然后通过用显影剂处理来移除该层的未曝光区。也可通过电沉积法将可光固化层施

加到金属上。曝光区因交联而是聚合的,因此不可溶并留在载体上。合适的着色产生可见图像。当载体为金属化层时,金属可在曝光和显影后,在未曝光区中被蚀刻掉或通过电镀来增强。如此可产生电子电路和光致抗蚀剂。当用在形成图像的材料中时,所述新型光引发剂在产生所谓的印出图像方面提供优异性能,从而由于辐射而引发颜色变化。为了形成这种印出图像,使用不同的染料和/或其隐色形式,这种印出图像体系的实例可见于例如 W096/41240、EP706091、EP511403、US3579339 和 US46222286 中。

[0654] 所述新型光引发剂还适用于可光致图案化的组合物,用于形成由顺序累积法制成的多层电路板的介电层。

[0655] 如上所述,本发明提供了组合物,其用于制造着色和非着色的油漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、粘合剂、压敏粘合剂、牙科组合物、凝胶涂料、电子学用光致抗蚀剂,电镀抗蚀剂、抗蚀刻剂,液体膜和干膜、阻焊剂,作为制造用于各种显示应用的滤色片用的抗蚀剂,在等离子体显示板的制造过程中产生结构(例如隔墙、磷光体层、电极),在电致发光显示器的制造过程中产生结构和在 LCD 的制造过程中产生结构(例如层间绝缘层、间隔物、微透镜阵列),用于全息数据存储(HDS)、作为包封电气和电子元件的组合物,用于制造磁记录材料、微机械部件、波导、光学开关、电镀掩模、蚀刻掩模、色彩打样(colour proofing)体系、玻璃纤维电缆涂料、丝网印刷模版、用于通过立体平版印刷技术产生三维物体,用作图像记录材料、用于全息记录、微电子电路、脱色材料、图像记录材料用的脱色材料、用于使用微胶囊的图像记录材料,作为形成印刷电路板的顺序累积层中的介电层所用的光致抗蚀剂材料。

[0656] 用于照相信息记录的基底包括,例如,聚酯膜、乙酸纤维素或聚合物涂布的纸;用于胶版印刷版的基底是专门处理过的铝;用于制造印刷电路的基底是覆铜的层压材料;而用于制造集成电路的基底是,例如硅晶片。用于照相材料和胶版印刷版的光敏层的层厚度通常为约 0.5 微米至 10 微米,而用于印刷电路的光敏层的层厚度为 0.1 微米至大约 100 微米。在基底涂布后除去溶剂,一般通过干燥除去,从而在基底上留下光致抗蚀剂涂层。

[0657] 基底的涂布可通过将液体组合物、溶液或悬浮液施加到基底上来进行。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的种类和涂布技术。溶剂应该是惰性的,即它应该不会与各组分发生化学反应,且应该能够在涂布之后在干燥过程中再次去除。合适的溶剂的实例是酮、醚和酯,如甲乙酮、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、乙酸正丁基酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸 2-甲氧基丙基酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、2-戊酮和乳酸乙酯。

[0658] 用已知的涂布技术,例如通过旋涂、浸涂、刮刀涂布、幕涂、刷涂、喷涂,尤其是通过静电喷涂、和逆向辊涂布,还有电泳沉积,将溶液均匀施加到基底上。还可将光敏层施加到临时的挠性载体上,然后通过层压转移该层,而涂布到最终基底(例如覆铜电路板或玻璃基底)上。

[0659] 涂布量(涂层厚度)以及基底(层载体)的性质取决于所需的应用领域。涂层厚度范围一般为约 0.1 微米至大于 100 微米,例如 0.1 微米至 1 厘米,优选 0.5 微米至 1000 微米。

[0660] 在基底涂布后除去溶剂,通常通过干燥来除去,从而在基底上留下基本干燥的光

致抗蚀剂的抗蚀膜。

[0661] 所述新型组合物的光敏性一般由约 150 纳米延伸至 600 纳米,例如 190-600 纳米(UV-可见光区)。存在合适的辐射,例如是太阳光或来自人造光源的光。因此,可以采用许多明显不同类型的光源。点源和阵列(“灯毯”)均适合。其实例为碳弧灯、氙弧灯、低-、中-、高-和超高压汞灯,可能具有金属卤化物掺杂物的灯(金属-卤素灯)、微波激励的金属蒸气灯、受激准分子灯、超光化荧光管、荧光灯、氙气白炽灯、电子闪光灯、照相泛光灯、发光二极管(LED)、电子束和 X-射线。灯与要按照本发明曝光的基底之间的距离可根据预期应用以及灯的类型和输出而变,并且可以是例如 2 厘米至 150 厘米。激光光源,例如受激准分子激光,如在 157 纳米曝光的 F₂ 受激准分子激光、在 248 纳米曝光的 KrF 受激准分子激光和在 193 纳米曝光的 ArF 受激准分子激光也是合适的。也可使用在可见光区的激光。

[0662] 术语“依图像(imagewise)”曝光包括通过具有预定图案的光掩模,例如幻灯片、铬掩模、模版掩模或中间掩模(reticle)进行曝光,和通过借助激光或光束进行曝光,激光或光束例如在计算机控制下在涂布基底的表面上移动并由此产生图像。适合此用途的 UV 激光曝光系统例如由 Etec and Orbotech 提供(DP-100™ DIRECT IMAGING SYSTEM)。激光光源的其它实例是例如受激准分子激光,如在 157 纳米曝光的 F₂ 受激准分子激光、在 248 纳米曝光的 KrF 受激准分子激光、和在 193 纳米曝光的 ArF 受激准分子激光。也合适的是固态 UV 激光(例如来自 ManiaBarco 的 Gemini,来自 PENTAX 的 DI-2050)和具有 405 纳米输出的紫外激光二极管(来自 PENTAX 的 DI-2080、DI-PDP)。也可使用在可见光区的激光。也可以通过电子束实现计算机控制的辐射。也可使用由液晶制成的掩模,其可以一个像素接着一个像素进行寻址以产生数字图像,例如 A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre 在 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, 第 275-281 页和 K. -P. Nicolay 在 Offset Printing 1997, 6, 第 34-37 页中所述。

[0663] 在材料依图像曝光之后和在显影之前,短时间热处理可能是有利的。显影之后,可进行后热烘烤以硬化该组合物并除去所有痕量溶剂。所用的温度一般为 50-250℃,优选 80-220℃;热处理的持续时间一般为 0.25 至 60 分钟。

[0664] 可光固化的组合物还可用在如 DE4013358 中所述的制造印刷板或光致抗蚀剂的方法中。在这类方法中,在依图像辐射之前、同时或之后,在无掩模的情况下,该组合物在波长至少 400 纳米的可见光下短时间曝光。

[0665] 在曝光之后和在热处理(如果实施热处理)之后,根据本身已知的方式,用显影剂去除光敏涂层的未曝光区域。

[0666] 如上所述,所述新型组合物可用含水碱或有机溶剂显影。特别合适的含水碱性显影剂溶液为四烷基氢氧化铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。如果需要,也可向这些溶液中加入少量润湿剂和/或有机溶剂。可少量加入显影液中的典型有机溶剂的实例为环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮、和这些溶剂的混合物。根据基底,也可使用溶剂,如有机溶剂作为显影剂,或如前所述使用含水碱与这些溶剂的混合物。特别可用于溶剂显影的溶剂包括甲醇、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、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、乙酸正丁酯、苯醇、丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、2-戊酮、ε-己内酯、γ-丁内酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、乳酸乙酯、乳酸甲

酯、 ϵ -己内酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。任选地,可以在这些溶剂中加入水,加入的量只要仍能获得透明溶液并保持光敏组合物的未曝光区域的足够溶解度即可。

[0667] 因此,本发明还提供了用于光聚合含有烯属不饱和双键的化合物,即含有至少一个烯属不饱和双键的单体型、低聚或聚合的化合物的方法,包括向这些化合物中加入至少一种如上所述的式 I 或 II 的光引发剂,并用电磁辐射,特别是波长 150 至 600 纳米,特别是 190-600 纳米的光,电子束,或用 X-射线照射所得组合物。

[0668] 换句话说,向含烯属不饱和双键的这些化合物中添加至少一种式 I 或 II 的光引发剂或式 I 或 II 的化合物和上述式 I' 或 II' 的化合物的光引发剂混合物,并用电磁辐射,特别是波长 150 至 600 纳米,特别是 190-600 纳米的光,电子束,或用 X-射线照射所得组合物。

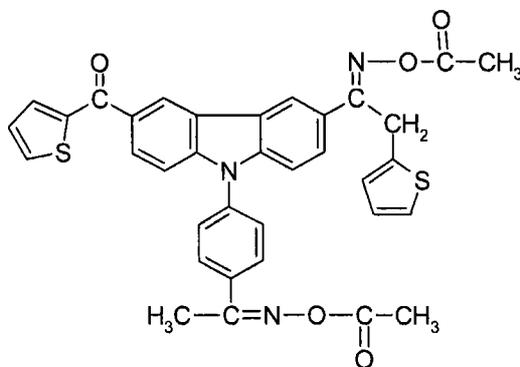
[0669] 本发明还提供在至少一个表面上用上述组合物涂布的涂布基底,并描述了浮雕图像的照相制造方法,其中将涂布基底依图像曝光,然后用显影剂除去未曝光部分。依图像曝光可如上所述通过透过掩模照射或借助激光或电子束进行。在本文中特别有利的是如上所述的激光束曝光。

[0670] 本发明的化合物具有良好的热稳定性和低挥发性,并且也适合用于空气(氧)存在下的光聚合。此外,它们在光聚合后的组合物中仅造成低黄化。

[0671] 下列实施例更详细说明本发明。除非另行指明,份数和百分比如说明书其余部分和权利要求中那样按重量计。当在下列实施例中提到具有多于三个碳原子的烷基而没有提到具体异构体时,在每种情况下都是指正异构体。

[0672] 实施例 1:合成

[0673]



[0674] 1.a 1-(4-噻唑-9-基-苯基)-乙酮

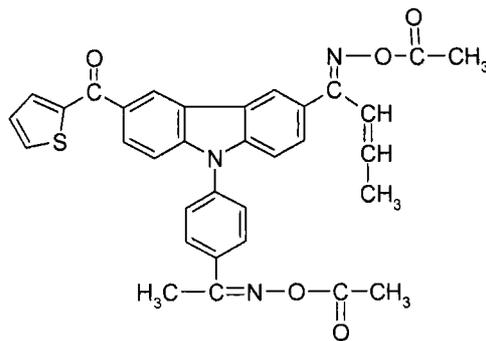
[0675] 向在 DMSO (50mL) 中的噻唑 (5.02g) 中加入 4-氟苯乙酮 (3.45g) 和 K_2CO_3 (10.4g), 并将混合物在 135°C 下搅拌过夜。将该混合物倒入水中以得到沉淀物,将其过滤分离并用水洗涤。由此获得的粗产物通过从 TBME (叔丁基甲基醚) 中重结晶来进一步提纯,得到浅棕色固体产物。通过 1H -NMR 谱 ($CDCl_3$) 证明结构。 δ [ppm]: 2.71 (s, 3H), 7.32 (ddd, 2H), 7.41-7.50 (m, 4H), 7.72 (d, 2H), 8.15 (d, 2H), 8.21 (d, 2H)。

[0676] 1.b 1-{9-[4-(1-乙酰氧基氨基乙基)-苯基]-6-(2-噻吩羰基)-噻唑-3-基}-2-(2-噻吩基)-乙酮肟 O-乙酸酯

[0677] 该化合物根据 W02005-080337A1 中公开的程序用 1-(4-噻唑-9-基-苯基)-乙酮和相应的试剂合成。

[0678] 实施例 2 :合成

[0679]

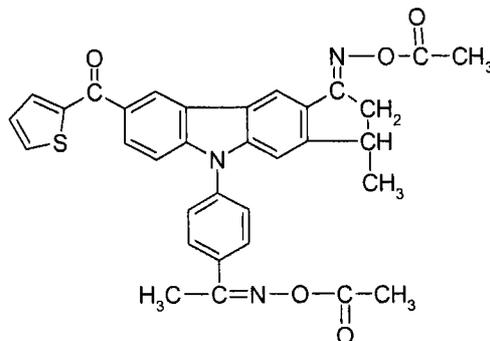


[0680] 1-{9-[4-(1-乙酰氧基氨基乙基)-苯基]-6-(2-噻吩羰基)-咪唑-3-基}-2-丁烯-1-酮肟 O-乙酸酯

[0681] 该化合物根据 W02005-080337A1 中公开的程序用 1-(4-咪唑-9-基-苯基)-乙酮和相应的试剂合成。

[0682] 实施例 3 :合成

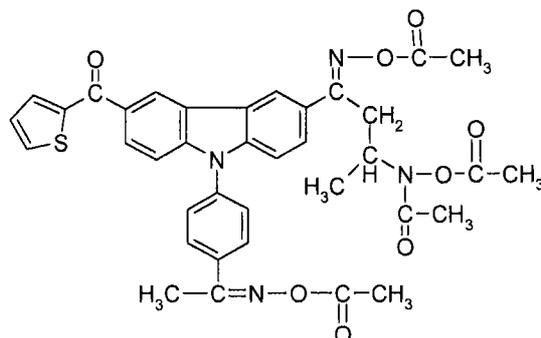
[0683]



[0684] 该化合物根据 W02005-080337A1 中公开的程序用 1-(4-咪唑-9-基-苯基)-乙酮和相应的试剂合成。

[0685] 实施例 4 :合成

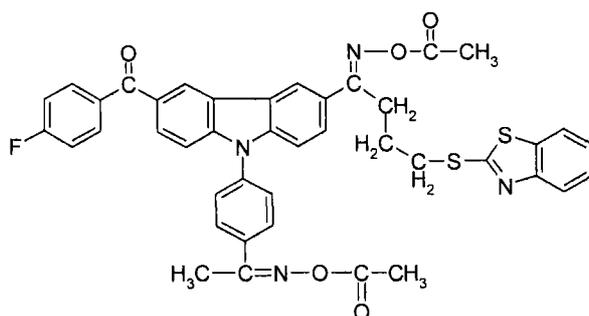
[0686]



[0687] 该化合物根据 W02005-080337A1 中公开的程序用 1-(4-咪唑-9-基-苯基)-乙酮和相应的试剂合成。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证明结构。 δ [ppm] :1. 22 (bd, 3H), 1. 90 (s, 3H), 2. 25 (s, 3H), 2. 32 (s, 3H), 2. 34 (s, 3H), 2. 51 (s, 3H), 3. 22-3. 40 (m, 2H), 4. 93 (bs, 1H), 7. 23 (t, 1H), 7. 45 (d, 1H), 7. 49 (d, 1H), 7. 65 (d, 2H), 7. 75 (d, 1H), 7. 79 (d, 1H), 7. 94 (d, 1H), 8. 03-8. 09 (m, 3H), 8. 65 (s, 1H), 8. 81 (s, 1H)。

[0688] 实施例 5 :合成

[0689]



[0690] 5.a 1-[9-(4-乙酰苯基)-6-(4-氟苯甲酰基)-咪唑-3-基]-4-(苯并噻唑-2-基-硫烷基)-丁-1-酮

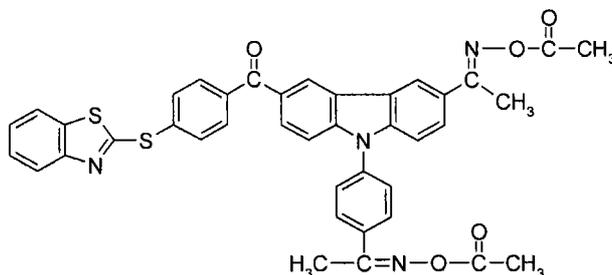
[0691] 向溶于二甲基乙酰胺中的如 W02005-080337A1 所述通过化合物 1.a、4-氟苯甲酰氯和 4-氯丁酰氯在氯化铝存在下合成的 1-[9-(4-乙酰苯基)-6-(4-氟苯甲酰基)-咪唑-3-基]-4-氯丁-1-酮 (2.0g) 中添加 2-巯基苯并噻唑 (1.63g) 和碳酸钾 (2.7g)。在 50℃ 下搅拌混合物 2h 之后,萃取处理获得米色固体化合物 5.a。通过 ¹H-NMR 谱 (CDCl₃) 证明结构。δ [ppm]: 2.38 (quint, 2H), 2.73 (s, 3H), 3.35 (t, 2H), 3.54 (t, 2H), 7.20-7.26 (m, 3H), 7.34 (t, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.48-7.54 (m, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.78 (d, 1H), 7.92 (m, 2H), 8.00 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.29 (d, 2H), 8.63 (s, 1H), 8.79 (s, 1H)。在没有进一步纯化的情况下将该化合物用于下一步。

[0692] 5.b 1-[9-(4-[1-乙酰氧基氨基乙基]-苯基)-6-(4-氟苯甲酰基)-咪唑-3-基]-4-(苯并噻唑-2-基硫烷基)-丁-1-酮肟 O-乙酸酯

[0693] 该化合物根据 W02005-080337A1 中公开的程序用化合物 5.a 和相应的试剂合成。通过 ¹H-NMR 谱 (CDCl₃) 证明结构。δ [ppm]: 2.21 (quint, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 3.21 (t, 2H), 3.45 (t, 2H), 7.18-7.26 (m, 3H), 7.34 (t, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.61 (d, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.85-7.92 (m, 3H), 7.98 (d, 1H), 8.04 (d, 2H), 8.56 (s, 1H), 8.61 (s, 1H); ¹⁹F-NMR 谱 (CDCl₃). δ [ppm]: -107 (1F)。

[0694] 实施例 6 :合成

[0695]



[0696] 6.a 1-[4-[3-乙酰基-6-(4-氟-苯甲酰基)-咪唑-9-基]-苯基]-乙酮

[0697] 在 0℃ 下向在 CH₂Cl₂ (150mL) 中的 1-(4-咪唑-9-基-苯基)-乙酮 (5.71g) 中加入对氟苯甲酰氯 (3.17g) 和 AlCl₃ (5.41g)。在室温下搅拌过夜后,在 0℃ 下进一步加入乙酰氯 (1.73g) 和 AlCl₃ (2.93g), 并将该混合物在室温下搅拌过夜。将反应混合物倒入冰水中,并将粗产品用 CH₂Cl₂ 萃取两次。将合并的有机层用 H₂O 和盐水洗涤,经 MgSO₄ 干燥,并浓缩得到残余物,将其用热 TBME (叔丁基甲基醚) 洗涤提纯。以白色固体获得的产物的结构

通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证明。 δ [ppm] : 2.73(s, 3H), 2.75(s, 3H), 7.23(t, 2H), 7.48(d, 1H), 7.51(d, 1H), 7.72(d, 2H), 7.91(dd, 2H), 7.99(d, 1H), 8.14(d, 1H), 8.28(d, 2H), 8.66(s, 1H), 8.80(s, 1H)。

[0698] **6.b** 1-[9-(4-乙酰基-苯基)-6-[4-(苯并噻唑-2-基硫烷基)-苯甲酰基]-9H-咪唑-3-基]-乙酮

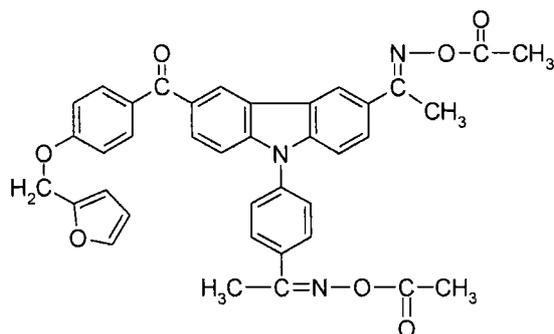
[0699] 该产物如实施例 5.a 所述通过使用 2-巯基苯并噻唑和 1-{4-[3-乙酰基-6-(4-氟-苯甲酰基)-咪唑-9-基]-苯基}-乙酮在碳酸钾存在下的类似反应获得。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证明结构。 δ [ppm] : 2.74(s, 3H), 2.75(s, 3H), 7.35(t, 1H), 7.47(t, 2H), 7.52(d, 1H), 7.72(d, 2H), 7.77(d, 1H), 7.86(d, 2H), 7.92(d, 2H), 7.96(d, 1H), 8.03(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.28(d, 2H), 8.71(s, 1H), 8.81(s, 1H)。

[0700] **6.c** 1-[6-[4-(苯并噻唑-2-基硫烷基)-苯甲酰基]-9-(4-{1-[乙酰氧基亚氨基]-乙基}-苯基)-9H-咪唑-3-基]-乙酮肟 O-乙酸酯

[0701] 根据实施例 5.b 中描述的程序将酮 6.b 转化成相应的肟乙酸酯 6.c。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证明结构。 δ [ppm] : 2.30(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.51(s, 3H), 2.54(s, 3H), 7.34(t, 1H), 7.42-7.50(m, 3H), 7.65(d, 2H), 7.76(d, 1H), 7.86(d, 2H), 7.91-7.96(m, 4H), 8.02(d, 1H), 8.06(d, 2H), 8.56(s, 1H), 8.68(s, 1H)。

[0702] 实施例 7:合成

[0703]



[0704] **7.a** 1-[9-(4-乙酰基-苯基)-6-[4-(呋喃-2-基甲氧基)-苯甲酰基]-9H-咪唑-3-基]-乙酮

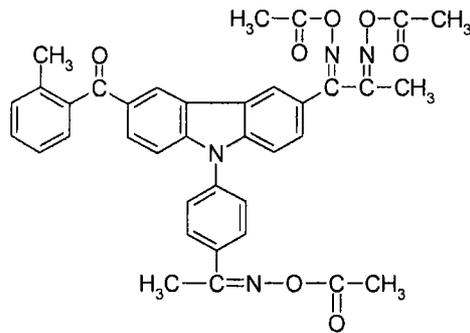
[0705] 该化合物根据实施例 6.b 中公开的程序用糠基醇代替 2-巯基苯并噻唑合成。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证明结构。 δ [ppm] : 2.73(s, 3H), 2.74(s, 3H), 5.12(s, 2H), 6.42(dd, 1H), 6.51(d, 1H), 7.12(d, 2H), 7.46-7.51(m, 3H), 7.73(d, 2H), 7.89(d, 2H), 7.99(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.27(d, 2H), 8.65(s, 1H), 8.80(s, 1H)。

[0706] **7.b** 1-[6-[4-(呋喃-2-基甲氧基)-苯甲酰基]-9-(4-{1-[乙酰氧基亚氨基]-乙基}-苯基)-9H-咪唑-3-基]-乙酮肟 O-乙酸酯

[0707] 根据实施例 6.c 中描述的程序将酮 7.a 转化成相应的肟乙酸酯 7.b。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) 证明结构。 δ [ppm] : 2.30(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.51(s, 3H), 2.53(s, 3H), 5.13(s, 2H), 6.42(dd, 1H), 6.50(d, 1H), 7.11(d, 2H), 7.41-7.49(m, 3H), 7.65(d, 2H), 7.89(d, 2H), 7.92(d, 1H), 7.98(d, 1H), 8.05(d, 2H), 8.54(s, 1H), 8.62(s, 1H)。

[0708] 实施例 8:合成

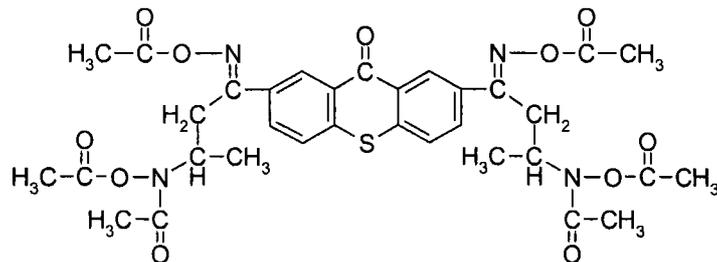
[0709]



[0710] 该化合物根据实施例 5 和 JP2005-54012 中公开的程序用相应的试剂合成。

[0711] 实施例 9 :合成

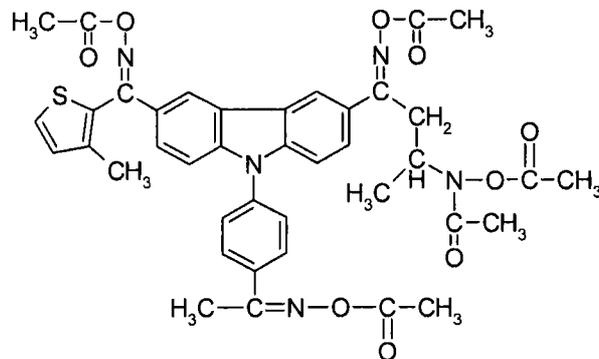
[0712]



[0713] 向溶解在二氯甲烷中的如 W02005-080337A1 所述通过噻吨和巴豆酰氯在氯化铝存在下合成的 1-[7-(丁-2-烯酰基)-9H-噻吨-2-基]-丁-2-烯-1-酮中添加溴 (2.0 当量) 和含水四正丁基溴化铵 (0.5 当量)。在室温下搅拌该反应混合物接着萃取处理和纯化产生 2,7-双-(丁-2-烯酰基)-噻吨-9-酮, 如实施例 4 所述将它转变成实施例 9 的化合物。

[0714] 实施例 10 :合成

[0715]



[0716] 该化合物根据实施例 4 和 W02005-080337A1 中公开的程序用相应的试剂合成。

[0717] 实施例 11 :聚(甲基丙烯酸苄酯-共-甲基丙烯酸)的制备

[0718] 将 24g 甲基丙烯酸苄酯、6g 甲基丙烯酸和 0.525g 偶氮双异丁腈 (AIBN) 溶解在 90ml 丙二醇 1-单甲醚 2-乙酸酯 (PGMEA) 中。将所得反应混合物置于 80°C 的预热油浴中。在 80°C 下在氮气下搅拌 5 小时后, 将所得粘性溶液冷却至室温且在没有进一步纯化的情况下使用。固含量为大约 25%。

[0719] 实施例 12 :敏感性试验

[0720] 通过混合下列组分制备用于敏感性试验的可光固化组合物:

[0721] 200.0 重量份甲基丙烯酸苄酯与甲基丙烯酸的共聚物 (甲基丙烯酸苄酯: 甲基丙

烯酸 = 80 : 20, 按重量计), 25% 丙二醇 1- 单甲醚 2- 乙酸酯 (PGMEA) 溶液, 在上面的实施例中制备

[0722] 50.0 重量份 二季戊四醇六丙烯酸酯 ((DPHA), 由 UCB Chemicals 提供)

[0723] 0.1 重量份 光引发剂, 和

[0724] 150.0 重量份 PGMEA

[0725] 所有操作均在黄光下进行。使用具有绕线棒的电涂施器将组合物施涂到铝板上。通过在对流烘箱中在 100°C 下加热 2 分钟来除去溶剂。干膜的厚度为大约 2 微米。将带有不同光密度的 21 阶标准化试验负片 (negative film) (Stouffer 阶跃式光楔 (step wedge)) 以大约 100 微米空气间隙置于所述膜与抗蚀层之间。使用 250W 超高压汞灯 (USHIO, USH-250BY) 以 15 厘米距离进行曝光。在试验负片上通过光功率计 (具有 UV-35 检测器的 ORC UV Light Measure Model UV-M02) 测得的总曝光剂量为 250mJ/cm²。在曝光后, 使用喷雾型显影剂 (AD-1200, Takizawa Sangyo) 将曝光的膜用碱性溶液 (DL-A4 的 5% 水溶液, Yokohama Yushi) 在 28°C 下显影 100 秒。所用引发剂体系的敏感性通过指出显影后保留 (即聚合) 的最高阶数来表征。阶数越高, 受试体系越敏感。结果列在下表 1 中。

[0726] 表 1:

[0727]

光引发剂	最高阶数
实施例 4	8

[0728] 实施例 13 黑矩阵抗蚀剂组合物的制备和敏感性试验

[0729] 20.0 重量份 REGAL 400R (炭黑, 由 CABOT 提供)

[0730] 20.0 重量份 EFKA 4046 (分散剂, 由 Ciba 提供)

[0731] 93.3 重量份 PGMEA

[0732] 通过混合上述组分并通过使用 Paint 调节器 (SKANDEX) 将它们分散 1.5 小时制备黑色分散体。通过 Paint 调节器将上面实施例 11 中描述的粘结剂聚合物溶液 (48.0 重量份) 与该分散体混合并进一步添加 DPHA (7.0 重量份, 二季戊四醇六丙烯酸酯, 由 UCB Chemicals 提供) 和 PGMEA (46.7 重量份)。将待试验的光引发剂添加到这种抗蚀剂组合物中。利用旋涂机将如此制备的黑矩阵抗蚀剂施涂在玻璃基底上。在 80°C 下干燥该涂布基底 10min。干膜的厚度是大约 1.1 微米。将带有不同光密度的 9 阶标准化试验负掩模 (EIA GRAY SCALE, EDMUND SCIENTIFIC) 置于抗蚀层上。使用 250W 超高压汞灯 (USHIO, USH-250BY) 以 15 厘米距离进行曝光。在该试验负掩模上通过光功率计 (具有 UV-35 检测器的 ORC UV Light Measure Model UV-M02) 测得的总曝光剂量为 300mJ/cm²。在曝光后, 使用喷雾型显影剂 (AD-1200, Takizawa Sangyo) 将曝光的膜用碱性溶液 (DL-A4 的 5% 水溶液, Yokohama Yushi) 在 28°C 下显影。光引发剂的敏感性通过指出显影后保留 (即聚合) 的最高阶数来表征。阶数越高, 受试光引发剂越敏感。结果列在下表 2 中。

[0733] 表 2:

[0734]

光引发剂	最高阶数
实施例 4	7
实施例 5	8
实施例 6	7
实施例 7	7