



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103153952 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 13

(21) 申请号 201180048095. 9

山上隆平 田中庆太

(22) 申请日 2011. 10. 04

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(30) 优先权数据

代理人 刘金辉 林柏楠

10186535. 0 2010. 10. 05 EP

11163190. 9 2011. 04. 20 EP

61/389734 2010. 10. 05 US

61/477184 2011. 04. 20 US

(51) Int. Cl.

C07D 209/86(2006. 01)

C07D 409/06(2006. 01)

C07D 405/12(2006. 01)

C07D 409/12(2006. 01)

G03F 7/031(2006. 01)

G08F 2/46(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/067303 2011. 10. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/045736 EN 2012. 04. 12

(56) 对比文件

CN 1514845 A, 2004. 07. 21,

CN 101687794 A, 2010. 03. 31,

EP 2141206 A1, 2010. 01. 06,

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 王沙沙

(72) 发明人 西前祐一 仓久敏 国本和彦

权利要求书4页 说明书88页

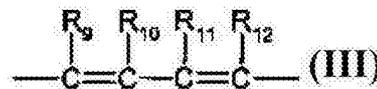
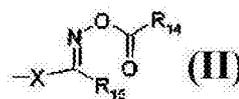
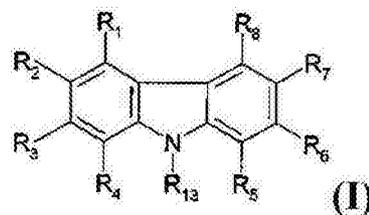
(54) 发明名称

苯并咪唑化合物的脲酯衍生物及其在可光聚合组合合物中作为光敏引发剂的用途

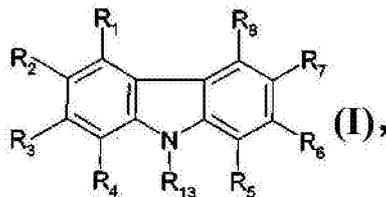
为光敏引发剂。

(57) 摘要

式 (I) 化合物, 其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 例如相互独立地为氢、C₁-C₂₀ 烷基、(II)、COR₁₆ 或 NO₂, 只要 R₁ 和 R₂、R₂ 和 R₃、R₃ 和 R₄、R₅ 和 R₆、R₆ 和 R₇ 或 R₇ 和 R₈ 中至少一对为 (III); R₉、R₁₀、R₁₁ 和 R₁₂ 例如相互独立地为氢、任选经取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 或 R₉、R₁₀、R₁₁ 和 R₁₂ 相互独立地为未经取代或经取代的苯基; X 为 CO 或直接键; R₁₃ 例如为任选经取代的 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₈ 环烯基、C₂-C₁₂ 炔基、C₃-C₁₀ 环烷基、均任选经取代的苯基或萘基; R₁₄ 例如为氢、C₃-C₈ 环烷基、C₂-C₅ 链烯基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷基、苯基或萘基; R₁₅ 例如为 C₆-C₂₀ 芳基或 C₅-C₂₀ 杂芳基; R₁₆ 例如为未经取代或经一个或多个 C₁-C₂₀ 烷氧基或 C₁-C₂₀ 烷基取代的 C₆-C₂₀ 芳基; 尤其合适在滤色器应用中作



1. 式I化合物:

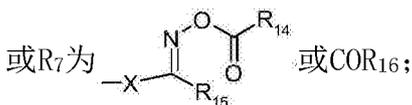
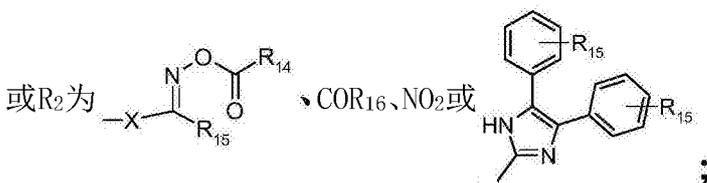


其中

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈相互独立地为氢,

或R₁和R₂、R₃和R₄或R₅和R₆相互独立地一起为 $\text{---}\overset{\text{R}_9}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{10}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{11}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{12}}{\text{C}}\text{---}$;

条件是R₁和R₂、R₃和R₄或R₅和R₆中至少一对为 $\text{---}\overset{\text{R}_9}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{10}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{11}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{12}}{\text{C}}\text{---}$;



R₉、R₁₁和R₁₂为氢;

R₁₀为氢、OR₁₇或COR₁₆;

X为CO或直接键;

R₁₃为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、R₁₇、OR₁₇、SR₁₈或PO(OC_kH_{2k+1})₂;

或R₁₃为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

或R₁₃为苯基;

k为整数2;

R₁₄为C₁-C₂₀烷基或噻吩基;

R₁₅为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个OR₁₇或C₁-C₂₀烷基取代;或R₁₅为噻吩基、氢、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、C₃-C₈环烷基、NR₁₉R₂₀或COOR₁₇;

或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经SO₂间隔;

R₁₆为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或C₁-C₂₀烷基;

或R₁₆为噻吩基;

R₁₇为氢、C₁-C₈烷酰基、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基或经一个或多个O间隔的C₃-C₂₀环烷基;

或R₁₇为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

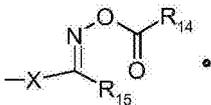
R₁₈为C₃-C₂₀环烷基、C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个OH、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基或

(CO)OR₁₇取代;

或R₁₈为苯基,其未经取代或经一个或多个卤素取代;

R₁₉和R₂₀相互独立地为C₁-C₈烷酰基或C₁-C₈烷酰基氧基;

或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成经0间隔的5元或6元饱和环;

条件是在该分子中存在至少一个基团 

2. 一种可光聚合组合物,包含

(a)至少一种乙烯属不饱和可光聚合化合物,和

(b)至少一种如权利要求1所定义的式I化合物作为光敏引发剂。

3. 根据权利要求2的可光聚合组合物,其中该组分(a)为通过饱和或不饱和多元酸酐与环氧树脂和不饱和单羧酸的反应产物反应获得的树脂。

4. 根据权利要求2的可光聚合组合物,其除该光敏引发剂(b)外,额外包含至少一种其他光敏引发剂(c)和/或其他添加剂(d),其选自热抑制剂、铜化合物、磷化合物、季铵化合物、石蜡或类似的蜡状物质、光稳定剂、UV吸收剂、胺、硫醇、硫醚、二硫化物、磷盐、氧化磷、磷、链转移剂、光敏剂、共引发剂、流动改进剂、粘着促进剂、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、抗氧化剂和填料。

5. 根据权利要求4的可光聚合组合物,其包含颜料或颜料混合物作为其他添加剂(d)。

6. 根据权利要求5的可光聚合组合物,其包含分散剂或分散剂混合物作为其他添加剂(d)。

7. 根据权利要求2-6中任一项的可光聚合组合物,其基于该组合物包含0.05-25重量%光敏引发剂(b)或光敏引发剂(b)和(c)。

8. 根据权利要求4的可光聚合组合物,其包含光敏剂作为其他添加剂(d)。

9. 根据权利要求3的可光聚合组合物,其额外包含粘合剂聚合物(e)。

10. 一种通过在碱或碱混合物的存在下使相应的脲化合物与式II的酰卤或式III的酸酐反应而制备根据权利要求1的式I化合物的方法,



其中Hal为卤素,且R₁₄如权利要求1中所定义。

11. 一种使含有乙烯属不饱和双键的化合物光聚合的方法,包括以150-600nm范围内的电磁辐射或以电子束或以X射线辐照根据权利要求2-9中任一项的组合物。

12. 根据权利要求11的方法,其用于产生着色和未着色漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、粘着剂、牙科组合物、凝胶涂层,用于电子器件的光致抗蚀剂、抗电镀剂、抗蚀刻剂,液体膜和干膜二者,阻焊剂,用以制造用于多种显示器应用的滤色器的抗蚀剂,用以在等离子显示器面板、电致发光显示器和LCD制造过程中产生结构的抗蚀剂,用于LCD的间隔物,用于全息数据储存(HDS),作为用于包封电气和电子组件的组合物,用于制造磁性记录材料、微机械部件、波导、光学开关、镀覆掩模、蚀刻掩模、彩色打样体系、玻璃纤维光缆涂料、丝网印刷模版,用于借助立体石印产生三维物体,作为图象记录材料,用于全息记录、微电子电路、脱色材料,用于图象记录材料的脱色材料,用于使用微胶囊的图象记录材料,作为用于

UV和可见激光直接成像体系的光致抗蚀剂材料,作为用于形成印刷电路板的顺序堆积层中的介电层的光致抗蚀剂材料。

13.根据权利要求11的方法,其用于产生压敏粘着剂。

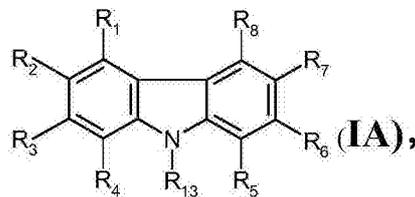
14.经涂覆基材,其在至少一个表面上经根据权利要求2的组合物涂覆。

15.照相产生浮凸图象的方法,其中使根据权利要求14的经涂覆基材 遭受成图象曝光且随后用显影剂除去未曝光部分。

16.一种滤色器,通过如下制备:在透明基材上提供红色、绿色和蓝色像元和黑色矩阵,其均包含光敏树脂和颜料;和在所述基材的表面上或滤色器层的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、有机聚合物粘合剂和如权利要求1中所定义的式I的光聚合引发剂。

17.根据权利要求1中所定义的式(I)化合物在包含至少一种乙烯属不饱和可光聚合化合物的组合物的光聚合中的用途。

18.式(IA)化合物:

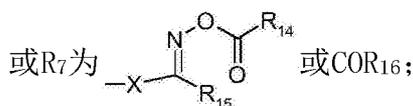
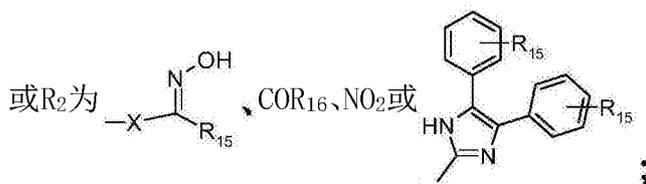


其中

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈相互独立地为氢,

或R₁和R₂、R₃和R₄或R₅和R₆相互独立地一起为 $\text{---}\overset{\text{R}_9}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{10}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{11}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{12}}{\text{C}}\text{---}$;

条件是R₁和R₂、R₃和R₄或R₅和R₆中至少一对为 $\text{---}\overset{\text{R}_9}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{10}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{11}}{\text{C}}=\overset{\text{R}_{12}}{\text{C}}\text{---}$;



R₉、R₁₁和R₁₂为氢;

R₁₀为氢、OR₁₇或COR₁₆;

X为CO或直接键;

R₁₃为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、R₁₇、OR₁₇、SR₁₈或PO(OC_kH_{2k+1})₂;

或R₁₃为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

或R₁₃为苯基;

k为整数2;

R₁₄为C₁-C₂₀烷基或噻吩基;

R₁₅为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个OR₁₇或C₁-C₂₀烷基取代;或R₁₅为噻吩基、氢、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、C₃-C₈环烷基、NR₁₉R₂₀或COOR₁₇;

或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经SO₂间隔;

R₁₆为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或C₁-C₂₀烷基;

或R₁₆为噻吩基;

R₁₇为氢、C₁-C₈烷酰基、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基或经一个或多个O间隔的C₃-C₂₀环烷基;

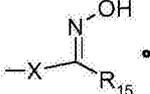
或R₁₇为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

R₁₈为C₃-C₂₀环烷基、C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个OH、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基或(CO)OR₁₇取代;

或R₁₈为苯基,其未经取代或经一个或多个卤素取代;

R₁₉和R₂₀相互独立地为C₁-C₈烷酰基或C₁-C₈烷酰基氧基;

或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成经O间隔的5元或6元饱和环;

条件是在该分子中存在至少一个基团 

苯并咪唑化合物的脲酯衍生物及其在可光聚合组合物中作为光敏引发剂的用途

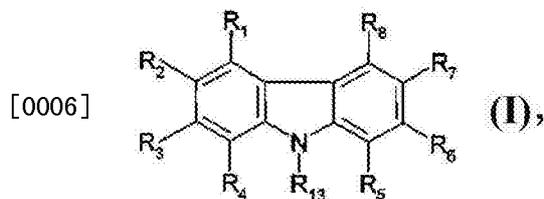
[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及基于特殊咪唑衍生物的新脲酯化合物及其在可光聚合组合物中作为光敏引发剂的用途。

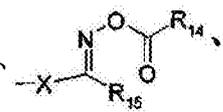
[0003] 具有咪唑结构部分的脲酯化合物在本领域中已知为光敏引发剂。例如EP2015443、W02008/138724和EP2141206公开了相应化合物。JP2006-36750-A(对应于W02005/080337)的极宽一般范围也涵盖具有咪唑结构部分和尤其是稠合环的化合物。然而,各实施例仅显示至包括脲基团的咪唑结构部分的环形成。在W02008/138732中也描述了含有咪唑基团的不同光敏引发剂化合物。同样,其中宽一般范围涵盖在咪唑基团处的取代基形成环,但未公开相应实例。

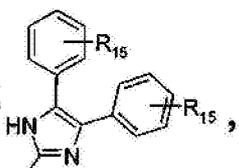
[0004] 在光聚合技术中仍需要具有高反应性、易于制备且易于处理的光敏引发剂。例如在滤色器抗蚀剂应用中,对于高色彩质量性能需要经高度着色的抗蚀剂。随着颜料含量的增加,色彩抗蚀剂的固化变得更加困难。因此,需要具有高敏感性的光敏引发剂。另外,这些新光敏引发剂也必须满足对于性能如易处理性、高溶解性、热稳定性和储存稳定性的高工业要求。

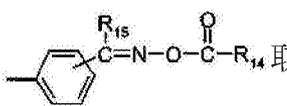
[0005] 现已发现所选化合物尤其合适作为光敏引发剂。因此,本发明主题为式I化合物:



[0007] 其中

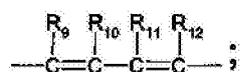
[0008] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、、 COR_{16} 、

OR_{17} 、卤素、 NO_2 或  , 或 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 相互独立

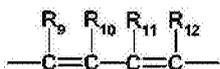
地为经  取代的 C_2 - C_{10} 链烯基或 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7

和 R_8 相互独立地一起为 $-(CH_2)_p-Y-(CH_2)_q-$;

[0009] 或 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 相互独立地一起为



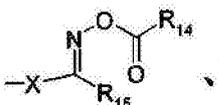
[0010] 条件是 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 中至少一对为



[0011] R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基,该 C_1 - C_{20} 烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、苯基、CN、OH、SH、 C_1 - C_4 烷氧基、(CO)OH或(CO)O(C_1 - C_4 烷基);

[0012] 或 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基: C_1 - C_6 烷基、卤素、CN、 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$;

[0013] 或 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为卤素、CN、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 SOR_{18} 、 SO_2R_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$,其中取代基 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$ 任选地经由基团 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和/或 R_{20} 与萘基环中一个碳原子形成5员或6员环;

[0014] 或 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为 、 COR_{16} 或 NO_2 ;

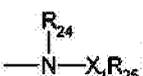
[0015] Y为O、S、 NR_{26} 或直接键;

[0016] p为整数0、1、2或3;

[0017] q为整数1、2或3;

[0018] X为CO或直接键;

[0019] R_{13} 为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 R_{17} 、 $COOR_{17}$ 、

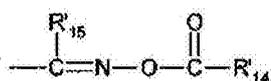
OR_{17} 、 SR_{18} 、 $CONR_{19}R_{20}$ 、 $NR_{19}R_{20}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 或 ;或 R_{13} 为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个

O、S、SO、 SO_2 、 NR_{26} 或CO间隔,或为 C_2 - C_{12} 链烯基,其未经间隔或经一个或多个O、CO或 NR_{26} 间隔,

[0020] 其中该经间隔的 C_2 - C_{20} 烷基和该未经间隔或经间隔的 C_2 - C_{12} 链烯基未经取代或经一个或多个卤素取代;

[0021] 或 R_{13} 为 C_4 - C_8 环烯基、 C_2 - C_{12} 炔基或未经间隔或经一个或多个O、S、CO或 NR_{26} 间隔的 C_3 - C_{10} 环烷基;

[0022] 或 R_{13} 为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代: OR_{17} 、 SR_{18} 、

$NR_{19}R_{20}$ 、 、 COR_{16} 、CN、 NO_2 、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、经一个或多个

O、S、CO或 NR_{26} 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基;或其各自经 C_3 - C_{10} 环烷基或经一个或多个O、S、CO或 NR_{26} 间隔的 C_3 - C_{10} 环烷基取代;

[0023] k为整数1-10;

[0024] R_{14} 为氢、 C_3 - C_8 环烷基、 C_2 - C_5 链烯基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、苯基、 C_1 - C_{20} 烷基苯基或CN;

[0025] 或 R_{14} 为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代: C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、卤素、CN、 OR_{17} 、 SR_{18} 和/或 $NR_{19}R_{20}$;

[0026] 或 R_{14} 为 C_3 - C_{20} 杂芳基、 C_1 - C_8 烷氧基、苄氧基或苯氧基,该苄氧基和苯氧基未经取代或经一个或多个以下基团取代: C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基和/或卤素;

[0027] R_{15} 为 C_6 - C_{20} 芳基或 C_3 - C_{20} 杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、 C_1 - C_4 卤代烷基、CN、 NO_2 、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $NR_{19}R_{20}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 、 SO - C_1 - C_{10} 烷基、 SO_2 - C_1 - C_{10} 烷基、经一个或多个O、S或 NR_{26} 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基;或其各自经 C_1 - C_{20} 烷基取代,该 C_1 - C_{20} 烷

基未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基、C₃-C₈环烷基、C₃-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、C₃-C₂₀杂芳氧基羰基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀；

[0028] 或R₁₅为氢、C₂-C₁₂链烯基、未经间隔或经一个或多个O、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₈环烷基；

[0029] 或R₁₅为C₁-C₂₀烷基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、OR₁₇、SR₁₈、C₃-C₈环烷基、C₃-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、C₃-C₂₀杂芳氧基羰基、NR₁₉R₂₀、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、PO(OC_kH_{2k+1})₂、 $\begin{matrix} R_{24} \\ | \\ -N-X_1R_{25} \end{matrix}$ 、 $\begin{matrix} R_{15} \\ | \\ -X_2-C=N-O-C-R_{14} \\ || \\ O \end{matrix}$ 、苯基；或该C₁-C₂₀烷基经苯基取

代，该苯基经卤素、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀取代；

[0030] 或R₁₅为C₂-C₂₀烷基，其经一个或多个O、SO或SO₂间隔，且该经间隔的C₂-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、OR₁₇、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基或经OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀取代的苯基；

[0031] 或R₁₅为C₂-C₂₀烷酰基或苯甲酰基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：C₁-C₆烷基、卤素、苯基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀；

[0032] 或R₁₅为未经取代或经一个或多个OR₁₇取代的萘甲酰基或为C₃-C₁₄杂芳基羰基；

[0033] 或R₁₅为C₂-C₁₂烷氧基羰基，其未经间隔或经一个或多个O间隔且该经间隔或未经间隔的C₂-C₁₂烷氧基羰基未经取代或经一个或多个羟基取代；

[0034] 或R₁₅为苯氧基羰基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：C₁-C₆烷基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、苯基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀；

[0035] 或R₁₅为CN、CONR₁₉R₂₀、NO₂、C₁-C₄卤代烷基、S(O)_m-C₁-C₆烷基、未经取代或经C₁-C₁₂烷基或SO₂-C₁-C₆烷基取代的S(O)_m-苯基；

[0036] 或R₁₅为SO₂O-苯基，其未经取代或经C₁-C₁₂烷基取代；或为二苯基膦酰基(phosphinoyl)或二(C₁-C₄烷氧基)膦酰基；

[0037] m为1或2；

[0038] R'₁₄具有对R₁₄所给含义之一；

[0039] R'₁₅具有对R₁₅所给含义之一；

[0040] X₁为O、S、SO或SO₂；

[0041] X₂为O、CO、S或直接键；

[0042] R₁₆为C₆-C₂₀芳基或C₃-C₂₀杂芳基，其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代：苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、NO₂、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或经一个或多个O、S或NR₂₆间隔的C₁-C₂₀烷基；或其各自经一个或多个C₁-C₂₀烷基取代，该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基、C₃-C₈环烷基、C₃-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、C₃-C₂₀杂芳氧基羰基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀；

[0043] 或R₁₆为氢、C₁-C₂₀烷基，该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、苯基、OH、SH、CN、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-苯基、(CO)OH或(CO)O(C₁-C₄烷基)；

[0044] 或R₁₆为C₂-C₁₂烷基，其经一个或多个O、S或NR₂₆间隔；

[0045] 或R₁₆为(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₂-C₁₂链烯基或C₃-C₈环烷基；

[0046] 或R₁₆为经SR₁₈取代的苯基，其中该基团R₁₈表示键于基团COR₁₆所连接的咪唑结构部

分的苯基或萘基环的直接键；

[0047] n为1-20；

[0048] R₁₇为氢、苯基-C₁-C₃烷基、C₁-C₂₀烷基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、OH、SH、CN、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基、O(CO)-苯基、(CO)OH、(CO)O(C₁-C₄烷基)、C₃-C₂₀环烷基、SO₂-(C₁-C₄卤代烷基)、O(C₁-C₄卤代烷基)或经一个或多个O间隔的C₃-C₂₀环烷基；

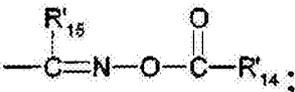
[0049] 或R₁₇为C₂-C₂₀烷基，其经一个或多个O、S或NR₂₆间隔；

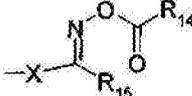
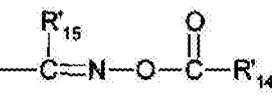
[0050] 或R₁₇为(CH₂CH₂O)_nH、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₁-C₈烷酰基、C₂-C₁₂链烯基、C₃-C₆链烯酰基或未经间隔或经一个或多个O、S、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₂₀环烷基；

[0051] 或R₁₇为C₁-C₈烷基-C₃-C₁₀环烷基，其未经间隔或经一个或多个O间隔；

[0052] 或R₁₇为苯甲酰基，其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、卤素、OH或C₁-C₃烷氧基取代；

[0053] 或R₁₇为苯基、萘基或C₃-C₂₀杂芳基，其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、OH、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、CN、NO₂、苯基-C₁-C₃烷氧基、苯氧基、C₁-C₁₂烷基硫基、

苯基硫基、N(C₁-C₁₂烷基)₂、二苯基氨基或  ;

[0054] 或R₁₇形成键于基团  或  所处的苯基或萘基环中

的一个碳原子的直接键；

[0055] R₁₈为氢、C₂-C₁₂链烯基、C₃-C₂₀环烷基或苯基-C₁-C₃烷基，其中C₂-C₁₂链烯基、C₃-C₂₀环烷基或苯基-C₁-C₃烷基未经间隔或经一个或多个O、S、CO、NR₂₆或COOR₁₇间隔；

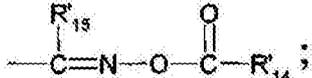
[0056] 或R₁₈为C₁-C₂₀烷基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：OH、SH、CN、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-苯基或(CO)OR₁₇；

[0057] 或R₁₈为C₂-C₂₀烷基，其经一个或多个O、S、CO、NR₂₆或COOR₁₇间隔；

[0058] 或R₁₈为(CH₂CH₂O)_nH、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₂-C₈烷酰基或C₃-C₆链烯酰基；

[0059] 或R₁₈为苯甲酰基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：C₁-C₆烷基、卤素、OH、C₁-C₄烷氧基或C₁-C₄烷基硫基；

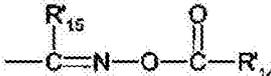
[0060] 或R₁₈为苯基、萘基或C₃-C₂₀杂芳基，其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₁₂烷氧基、CN、NO₂、苯基-C₁-C₃烷氧基、苯氧基、C₁-C₁₂烷基硫基、苯基硫基、N(C₁-C₁₂烷基)₂、二苯基氨基、(CO)O(C₁-C₈烷基)、(CO)-C₁-C₈烷基、

(CO)N(C₁-C₈烷基)₂或  ;

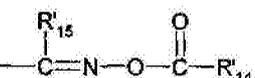
[0061] R₁₉和R₂₀相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、C₂-C₄羟基烷基、C₂-C₁₀烷氧基烷基、C₂-C₅链烯基、C₃-C₂₀环烷基、苯基-C₁-C₃烷基、C₁-C₈烷酰基、C₁-C₈烷酰基氧基、C₃-C₁₂链烯酰基、SO₂-(C₁-C₄卤代烷基)或苯甲酰基；

[0062] 或R₁₉和R₂₀为苯基、萘基或C₃-C₂₀杂芳基，其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₂₀烷氧基、C₁-C₁₂烷基、苯甲酰基或C₁-C₁₂烷氧基；

[0063] 或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成未经间隔或经O、S或NR₁₇间隔的5员或6员饱和或不饱和环,且该5员或6员饱和或不饱和环未经取代或经一个或多个以下基团取代:C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基、=O、OR₁₇、SR₁₈、NR₂₁R₂₂、(CO)R₂₃、NO₂、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、苯基、

基、或未经间隔或经一个或多个O、S、CO或NR₁₇间隔的C₃-C₂₀环烷基;

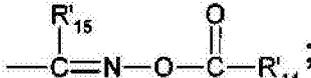
[0064] 或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成杂芳族环体系,该环体系未经取代或经一个或多个以下基团取代:C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₂₀烷氧基、=O、OR₁₇、SR₁₈、NR₂₁R₂₂、

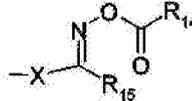
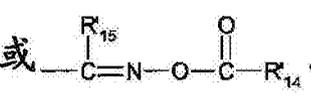
(CO)R₂₃、、卤素、NO₂、CN、苯基或未经间隔或经一个或多个O、S、CO或NR₁₇间隔的C₃-C₂₀环烷基;

[0065] R₂₁和R₂₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₃-C₁₀环烷基或苯基;

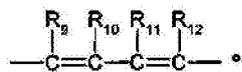
[0066] 或R₂₁和R₂₂与其所连接的N原子一起形成未经间隔或经O、S或NR₂₆间隔的5员或6员饱和或不饱和环,且该5员或6员饱和或不饱和环未稠合或该5员或6员饱和或不饱和环与苯环稠合;

[0067] R₂₃为氢、OH、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、经一个或多个O、CO或NR₂₆间隔的C₂-C₂₀烷基、未经间隔或经O、S、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₂₀环烷基,或R₂₃为苯基、萘基、苯基-C₁-C₄烷基、OR₁₇、SR₁₈或NR₂₁R₂₂;R₂₄为(CO)OR₁₇、CONR₁₉R₂₀、(CO)R₁₇;或R₂₄具有对R₁₉和R₂₀所给含义之一;R₂₅为COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、(CO)R₁₇;或R₂₅具有对R₁₇所给含义之一;R₂₆为氢、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、经一个或多个O或CO间隔的C₂-C₂₀烷基;或为苯基-C₁-C₄烷基、未经间隔或经一个或多个O或CO间隔的C₃-C₈环烷基;或为(CO)R₁₉;或为苯基,其未经取代或经一个或多个以下基团

取代:C₁-C₂₀烷基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或 ;

[0068] 条件是在该分子中存在至少一个基团  或 .

[0069] 式I化合物的特征在于其在咪唑结构部分上包含一个或多个成环(annelated)不饱和环。换言之,R₁和R₂、R₂和R₃、R₃和R₄、R₅和R₆、R₆和R₇或R₇和R₈中至少一对为



[0070] C₁-C₂₀烷基为线性或支化的且例如为C₁-C₁₈-、C₁-C₄-、C₁-C₁₂-、C₁-C₈-、C₁-C₆-或C₁-C₄烷基或C₄-C₁₂-或C₄-C₈烷基。实例为甲基、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。C₁-C₆烷基具有与上文对C₁-C₂₀烷基所给出相同的含义且至多具有相应C原子数。

[0071] 含有一个或多个C-C多重键的未经取代或经取代的C₁-C₂₀烷基参考如下文所解释的链烯基。

[0072] C₁-C₄卤代烷基为如下文所定义经卤素取代的如上文所定义的C₁-C₄烷基。烷基例如为单-或多卤化的,直至所有H原子替换为卤素。其例如为C_nH_xHal_y,其中x+y=2n+1且Hal为卤素,优选为F。具体实例为氯甲基、三氯甲基、三氟甲基或2-溴丙基,尤其为三氟甲基或三

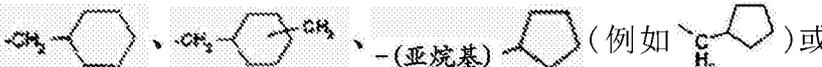
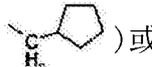
氯甲基。

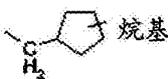
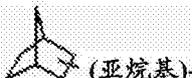
[0073] C₂-C₄羟基烷基意指经一或两个O原子取代的C₂-C₄烷基。烷基为线性或支化的。实例为2-羟基乙基、1-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基丁基、4-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、2,3-二羟基丙基或2,4-二羟基丁基。

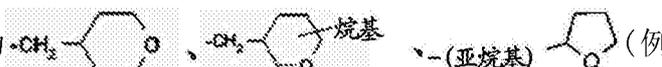
[0074] C₂-C₁₀烷氧基烷基为经一个O原子间隔的C₂-C₁₀烷基。C₂-C₁₀烷基具有与上文对C₁-C₂₀烷基所给出相同的含义且至多具有相应C原子数。实例为甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、丙氧基甲基、丙氧基乙基、丙氧基丙基。

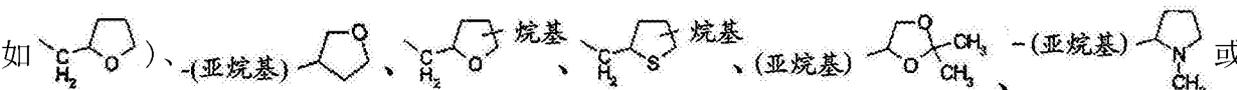
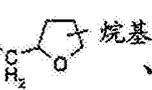
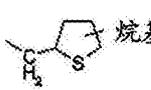
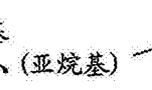
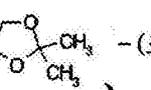
[0075] 经一个或多个O、S、NR₂₆或CO间隔的C₂-C₂₀烷基经O、S、NR₂₆或CO间隔例如1-9次、1-5次、1-3次或1次或2次。若存在一个以上间隔基团，则其为相同种类或不同。两个O原子由至少一个亚甲基，优选至少两个亚甲基(即亚乙基)隔开。这些烷基为线性或支化的。例如存在以下结构单元： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_y-\text{CH}_3$ (其中y=1-9)、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_7-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NR}_{26}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$

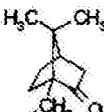
[0076] C₃-C₁₀环烷基、C₃-C₁₀环烷基和C₃-C₈环烷基在本申请上下文中应理解为至少包含一个环的烷基。其例如为环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基，尤其是环戊基和环己基。

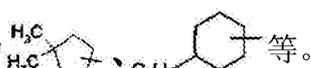
C₃-C₁₀环烷基在本发明上下文中也意欲涵盖二环，换言之，桥联环，例如和相应环。其他实例例如为 (例如)或

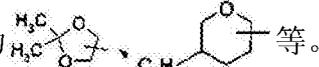
 烷基等结构、以及桥联或稠合环体系，例如该术语也意欲涵盖、 (亚烷基)等。

[0077] 经O、S、CO、NR₂₆间隔的C₃-C₂₀环烷基具有上文给出的含义，其中烷基中至少一个CH₂-基团替换为O、S、CO或NR₂₆。实例例如为 (例如

如 (亚烷基)烷基、 烷基、 烷基、 烷基、 烷基或

 等结构。

[0078] C₁-C₈烷基-C₃-C₁₀环烷基为经一个或多个具有至多8个碳原子的烷基取代的如上文所定义的C₃-C₁₀环烷基。实例为 等。

[0079] 经一个或多个O间隔的C₁-C₈烷基-C₃-C₁₀环烷基为经一个或多个具有至多8个碳原子的烷基取代的如上文所定义的O间隔的C₃-C₁₀环烷基。实例为 等。

[0080] C₁-C₁₂烷氧基为经一个O原子取代的C₁-C₁₂烷基。C₁-C₁₂烷基具有与上文对C₁-C₂₀烷基所给出相同的含义且至多具有相应C原子数。C₁-C₄烷氧基为线性或支化的，例如甲氧基、

乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。 C_1-C_8 烷氧基和 C_1-C_4 烷氧基具有与上文所述相同的含义且至多具有相应C原子数。

[0081] C_1-C_{12} 烷基硫基为经一个S原子取代的 C_1-C_{12} 烷基。 C_1-C_{20} 烷基具有与上文对 C_1-C_{20} 烷基所给出相同的含义且至多具有相应C原子数。 C_1-C_4 烷基硫基为线性或支化的,例如甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、异丙基硫基、正丁基硫基、仲丁基硫基、异丁基硫基、叔丁基硫基。

[0082] 苯基- C_1-C_3 烷基例如为苄基、苯基乙基、 α -甲基苄基或 α, α -二甲基苄基,尤其为苄基。

[0083] 苯基- C_1-C_3 烷氧基例如为苄氧基、苯基乙氧基、 α -甲基苄氧基或 α, α -二甲基苄氧基,尤其为苄氧基。

[0084] C_2-C_{12} 链烯基为单-或多不饱和的且例如为 C_2-C_{10} -、 C_2-C_8 -、 C_2-C_5 链烯基,例如乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基、7-辛烯基或十二碳烯基,尤其为烯丙基。 C_2-C_5 链烯基具有与上文对 C_2-C_{12} 链烯基所给出相同的含义且至多具有相应C原子数。

[0085] 经一个或多个O、CO或 NR_{26} 间隔的 C_2-C_{12} 链烯基经O、S、 NR_{26} 或CO间隔例如1-9次、1-5次、1-3次或1次或2次。若存在一个以上间隔基团,则其为相同种类或不同。两个O原子由至少一个亚甲基,优选至少两个亚甲基(即亚乙基)隔开。链烯基为线性或支化的且如上文所定义。例如可形成以下结构单元: $-CH=CH-O-CH_2CH_3$ 、 $-CH=CH-O-CH=CH_2$ 等。

[0086] C_4-C_8 环烯基具有一个或多个双键且例如为 C_4-C_6 环烯基或 C_6-C_8 环烯基。实例为环丁烯基、环戊烯基、环己烯基或环辛烯基,尤其为环戊烯基和环己烯基,优选为环己烯基。

[0087] C_3-C_6 链烯氧基为单或多不饱和的且具有上文对链烯基所给含义之一,连接有氧基且至多具有相应C原子数。实例为烯丙氧基、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。

[0088] C_2-C_{12} 炔基为单或多不饱和线性或支化的且例如为 C_2-C_8 -、 C_2-C_6 -或 C_2-C_4 炔基。实例为乙炔基、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。

[0089] C_2-C_{20} 烷酰基为线性或支化的且例如为 C_2-C_{18} -、 C_2-C_{14} -、 C_2-C_{12} -、 C_2-C_8 -、 C_2-C_6 -或 C_2-C_4 烷酰基或 C_4-C_{12} -或 C_4-C_8 烷酰基。实例为乙酰基、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_1-C_8 烷酰基具有与上文对 C_2-C_{20} 烷酰基所给出相同的含义且至多具有相应C原子数。

[0090] C_2-C_{12} 烷氧基羰基为线性或支化的且例如为甲氧基羰基、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,尤其为甲氧基羰基、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。

[0091] 经一个或多个O间隔的 C_2-C_{12} 烷氧基羰基为线性或支化的。两个O原子由至少两个亚甲基(即亚乙基)隔开。所述经间隔的烷氧基羰基未经取代或经一个或多个羟基取代。

[0092] C_6-C_{20} 芳氧基羰基例如为苯基氧基羰基[=苯基-O-(CO)-]、萘氧基羰基、蒽氧基羰基等。

[0093] C₅-C₂₀杂芳氧基羰基为C₅-C₂₀杂芳基-O-CO-。

[0094] C₃-C₁₀环烷基羰基为C₃-C₁₀环烷基-CO-，其中环烷基具有上文所示含义之一且至多具有相应C原子数。

[0095] 经一个或多个O、S、CO、NR₂₆间隔的C₃-C₁₀环烷基羰基指经间隔环烷基-CO-，其中经间隔环烷基定义如上文所述。

[0096] C₃-C₁₀环烷氧基羰基为C₃-C₁₀环烷基-O-(CO)-，其中环烷基具有上文所示含义之一且至多具有相应C原子数。

[0097] 经一个或多个O、S、CO、NR₂₆间隔的C₃-C₁₀环烷氧基羰基指经间隔环烷基-O-(CO)-，其中经间隔环烷基定义如上文所述。

[0098] C₁-C₂₀烷基苯基指经一个或多个烷基取代的苯基，其中C原子的总和至多为20。

[0099] C₆-C₂₀芳基例如为苯基、萘基、蒽基、菲基、芘、蒹、并四苯、苯并菲(triphenylene)等，尤其为苯基或萘基，优选为苯基。萘基为1-萘基或2-萘基。

[0100] 在本发明上下文中，C₃-C₂₀杂芳基意欲包括单环或多环体系，例如稠合环体系。实例为噻吩基、苯并[b]噻吩基、萘并[2,3-b]噻吩基、噻蒽基、呋喃基、二苯并呋喃基、苯并吡喃基、咕吨基、噻吨基、吩噻基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、中氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、酞嗪基、萘啶基、喹噁啉基、喹啉基、噌啉基、喋啶基、咪唑基、β-咪唑基、菲啶基、吡啶基、萘嵌间二氮苯基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻基、异噻唑基、呋喃基、吩噻基、7-菲基、蒽醌-2-基(=9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-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-啡恶噻基、2,7-吩噻基、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-吲唑基、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、6-酞嗪基、7-酞嗪基、1-甲氧基-6-酞嗪基、1,4-二甲氧基-6-酞嗪基、1,8-萘啶-2-基、2-喹噁啉基、6-喹噁啉基、2,3-二甲基-6-喹噁啉基、2,3-二甲氧基-6-喹噁啉基、2-喹啉基、7-喹啉基、2-二甲基氨基-6-喹啉基、3-噌啉基、6-噌啉基、7-噌啉基、3-甲氧基-7-噌啉基、2-喋啶基、6-喋啶基、7-喋啶基、6,7-二甲氧基-2-喋啶基、2-咪唑基、3-咪唑基、9-甲基-2-咪唑基、9-甲基-3-咪唑基、β-咪唑-3-基、1-甲基-β-咪唑-3-基、1-甲基-β-咪唑-6-基、3-菲啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、2-萘嵌间二氮苯基、1-甲基-5-萘嵌间二氮苯基、5-菲咯啉基、6-菲咯啉基、1-吩嗪基、2-吩嗪基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、2-吩噻基、3-吩噻基、10-甲基-3-吩噻基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、4-甲基-3-呋喃基、2-吩噻基、10-甲基-2-吩噻基等。

[0101] C₃-C₂₀杂芳基尤其为噻吩基、苯并[b]噻吩基、噻蒽基、噻吨基、1-甲基-2-吲哚基或

1-甲基-3-吡啶基;尤其为噻吩基。

[0102] C₄-C₂₀杂芳基羰基为经由CO基团连接至分子其余部分的如上文所定义的C₃-C₂₀杂芳基。

[0103] 经取代的芳基(苯基、萘基、C₆-C₂₀芳基或C₅-C₂₀杂芳基)为分别经1-7次、1-6次或1-4次、尤其是1次、2次或3次取代。显而易见,所定义芳基不能具有比芳基环处的自由位置(free position)多的取代基。

[0104] 苯基环上的取代基优选在苯基环上的4位或呈3,4-、3,4,5-、2,6-、2,4-或2,4,6-构型。

[0105] 间隔1次或多次的经间隔基团例如间隔1-19次、1-15次、1-12次、1-9次、1-7次、1-5次、1-4次、1-3次或1次或2次(显而易见,间隔原子数取决于要间隔的C原子数)。

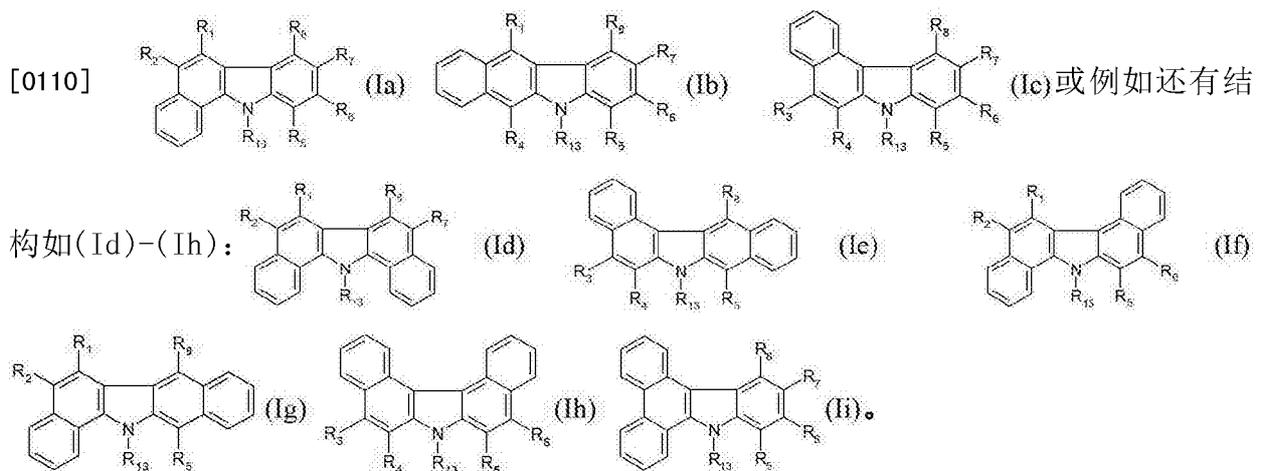
[0106] 经1次或多次取代的经取代基团例如具有1-7个、1-5个、1-4个、1-3个或1个或2个相同或不同取代基。

[0107] 经一个或多个所定义取代基取代的基团意欲具有一个取代基或多个具有如所给出的相同或不同定义的取代基。

[0108] 卤素为氟、氯、溴和碘,尤其为氟、氯和溴,优选为氟和氯。

[0109] 若R₁和R₂、R₂和R₃、R₃和R₄或R₅和R₆、R₆和R₇、R₇和R₈相互独立地一起为

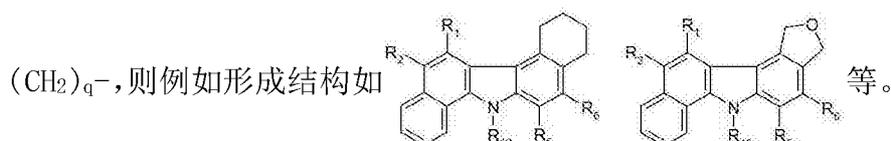
$\text{---C}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})\text{---C}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})\text{---}$; 则形成例如以下结构(Ia)-I(i):



[0111] 优选结构(Ia)。

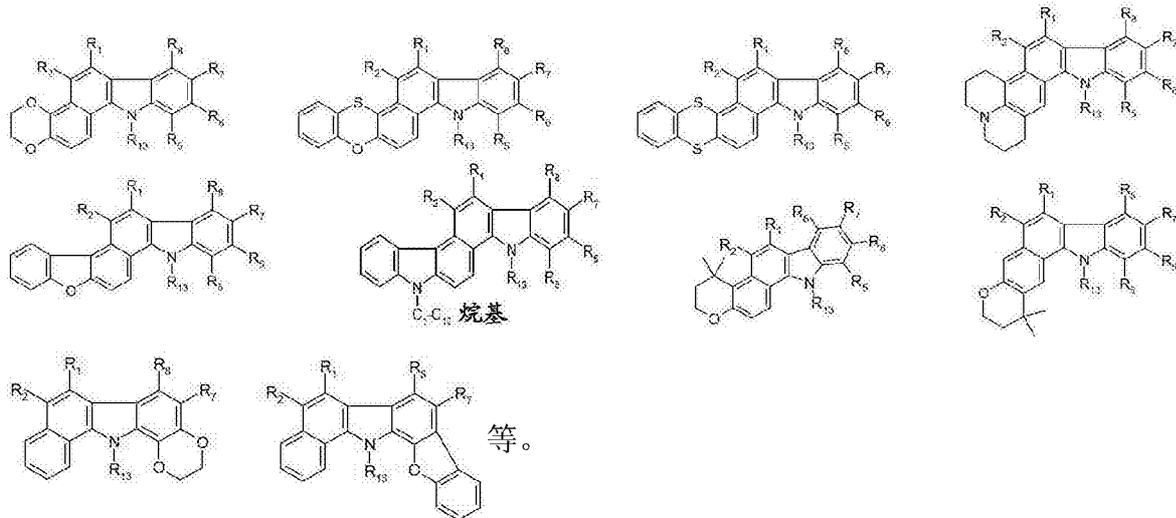
[0112] 式I化合物的特征在于至少一个苯基环与吡唑结构部分稠合以形成“萘基”环。即上述结构中的一个以式I给出。

[0113] 若R₁和R₂、R₂和R₃、R₃和R₄、R₅和R₆、R₆和R₇或R₇和R₈相互独立地一起为-(CH₂)_p-Y-



[0114] 若苯基或萘基环上的取代基OR₁₇、SR₁₈、SOR₁₈、SO₂R₁₈或NR₁₉R₂₀经由基团R₁₇、R₁₈、R₁₉和/或R₂₀与萘基环的一个碳原子形成5员或6员环,则获得包含3个或更多个环(包括萘基环)的结构。实例为

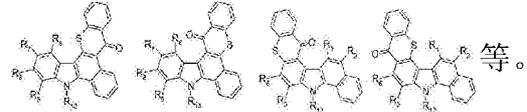
[0115]



[0116] 若R₁₇形成键于其上具有基团 $\text{-X}-\text{N}(\text{R}_{15})=\text{O}-\text{C}(\text{R}_{14})=\text{O}$ 或 $\text{-C}(\text{R}'_{15})=\text{N}-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{14})=\text{O}$ 的苯基或萘基环的一个碳原子的直接键,则例如形成结构如



[0117] 若R₁₆为经SR₁₈取代的苯基,其中基团R₁₈表示键于其中基团COR₁₆所连接的咪唑结构部分的苯基或萘基环的直接键,则例如形成结构如

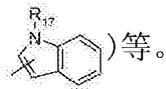


即若R₁₆为经SR₁₈取代的苯基,其中基团R₁₈表示键于其中基团COR₁₆所连接的咪唑结构部分的苯基或萘基环的直接键,则噻吨基结构部分与咪唑结构部分的一个苯基或萘基环一起形成。

[0118] 若R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成任选地经O、S或NR₁₇间隔的5员或6员饱和或不饱和环,则形成饱和或不饱和环,例如氮丙啶、吡咯、噻唑、吡咯烷、~~噻~~噻唑、吡啶、1,3-二噻、1,2-二噻、哌啶或吗啉。

[0119] 优选地,若R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成任选地经O、S或NR₁₇间隔的5员或6员饱和或不饱和环,则形成未经间隔或经O或NR₁₇,尤其是 O间隔的5员或6员饱和环。

[0120] 若R₂₁和R₂₂与其所连接的N原子一起形成任选地经O、S或NR₂₆间隔的5员或6员饱和或不饱和环,且苯环任选地与该饱和或不饱和环稠合,则形成饱和或不饱和环,例如氮丙啶、吡咯、噻唑、吡咯烷、~~噻~~噻唑、吡啶、1,3-二噻、1,2-二噻、哌啶或吗啉或相应稠合环(例如



[0121] 若R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成杂芳族环体系,则所述环体系意欲包含一个以上环(例如2个或3个环)以及来自相同种类或不同种类的一个或一个以上杂原子。合适

杂原子例如为N、S、O或P,尤其是N、S或O。实例为咪唑、吡啶、异吡啶、吡唑、嘌呤、异喹啉、喹啉、咪啉、吩噻嗪等。

[0122] 术语“和/或”或“或/和”在本发明上下文中意欲表达不仅可存在所定义替代物(取代基)中的一个,而且可存在总共若干所定义替代物(取代基),即不同替代物(取代基)的混合物。

[0123] 术语“至少”意欲定义一个或一个以上,例如一个或两个或三个,优选一个或两个。

[0124] 术语“任选经取代”意指其提及的基团未经取代或经取代。

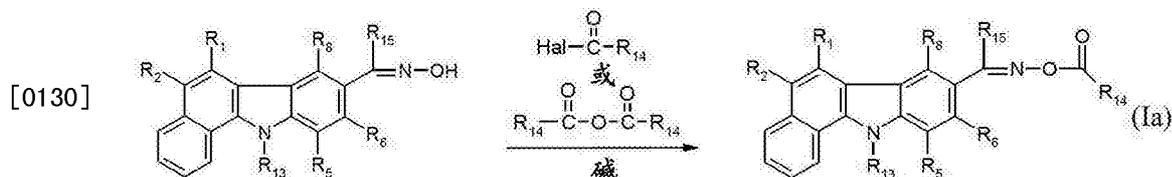
[0125] 术语“任选地经间隔”意指其提及的基团未经间隔或经间隔。

[0126] 在整个本说明书和下文的权利要求书中,除非上下文另有要求,否则词语“包含(comprise)”或变体(例如“comprises”或“comprising”)应理解为指包括所述整数或步骤或整数组或步骤组,但并不排除任意其他整数或步骤或整数组或步骤组。

[0127] 术语“(甲基)丙烯酸酯”在本申请上下文中意欲指丙烯酸酯以及相应甲基丙烯酸酯。

[0128] 本发明上下文中用于本发明化合物的文字中所示优选情形意欲指所有权利要求类别,即指涉及组合物、用途、方法、滤色器等的要求。

[0129] 式I肟酯通过文献中所述方法来制备,例如通过在惰性溶剂如叔丁基甲基醚、四氢呋喃(THF)或二甲基甲酰胺中在碱如三乙胺或吡啶存在下或在碱性溶剂如吡啶中使相应肟与酰卤,尤其是氯化物或酸酐反应。在下文中作为实例,描述了式Ia化合物的制备,其中R₇为肟酯基团且X为直接键[由合适肟开始进行化合物(Ib)-(Ih)的反应]:

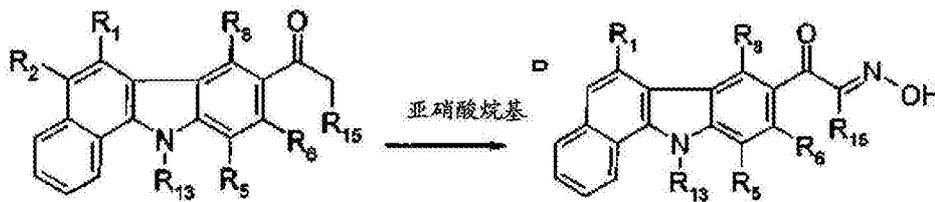


[0131] R₁、R₂、R₅、R₆、R₈、R₁₃、R₁₄和R₁₅为如上文所定义,Ha1意指卤素原子,尤其是Cl。

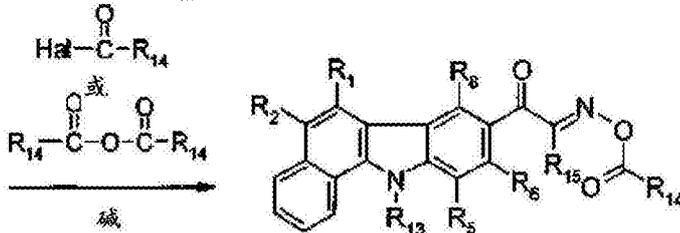
[0132] R₁₄优选为甲基。

[0133] 这些反应为本领域熟练技术人员所熟知,且通常在-15°C至+50°C,优选0-25°C的温度下进行。

[0134] 当X为CO时,相应肟通过用亚硝酸烷基酯如亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯或亚硝酸异戊酯使亚甲基亚硝化来合成。然后,酯化在与上文所述相同的条件下进行:



[0135]



[0136] 因此,本发明主题也为通过在碱或碱的混合物存在下使相应脞化合物与式II的酰卤或式III的酸酐反应来制备如上文所定义的式I化合物的方法:



[0138] 其中Hal为卤素,尤其是Cl,且R₁₄为如上文所定义。

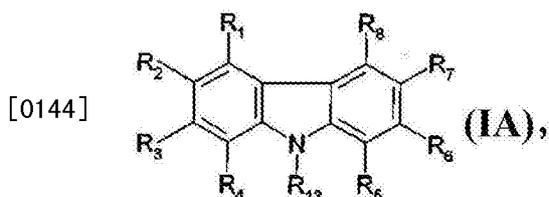
[0139] 所需作为原料的脞可通过标准化学教科书(例如J. March, Advanced Organic Chemistry, 第4版, Wiley Interscience, 1992)或专著(例如S. R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, 第3卷, Academic Press)中所述多种方法来获得。

[0140] 最便利的一种方法例如为在极性溶剂如二甲基乙酰胺(DMA)、DMA水溶液、乙醇或乙醇水溶液中使醛或酮与羟胺或其盐反应。在此情形下,添加碱如乙酸钠或吡啶来控制反应混合物的pH。众所周知,反应速度具有pH依赖性,且可在开始时或在反应期间连续地添加碱。也可使用碱性溶剂如吡啶作为碱和/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,通常为约20°C至120°C。

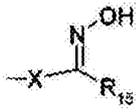
[0141] 相应脞中间体例如通过文献(例如标准化学教科书,例如J. March, Advanced Organic Chemistry, 第4版, Wiley Interscience, 1992)中所述方法来制备。另外,连续弗里德-克来福特茨反应可有效用于合成中间体。这些反应为本领域熟练技术人员所熟知。

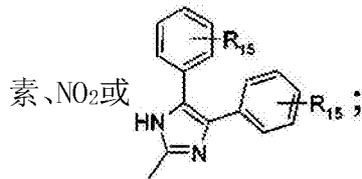
[0142] 脞的另一便利合成为用亚硝酸或亚硝酸烷基酯将“活性”亚甲基亚硝化。碱性条件(例如如Organic Syntheses coll. 第VI卷(J. Wiley & Sons, New York, 1988), 第199页和第840页中所述)与酸性条件(例如如Organic Synthesis coll. 第V卷, 第32页和第373页, coll. 第III卷, 第191页和第513页, coll. 第II卷, 第202页、第204页和第363页中所述)均适于制备在本发明中用作原料的脞。通常由亚硝酸钠产生亚硝酸。亚硝酸烷基酯可例如为亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯或亚硝酸异戊酯。

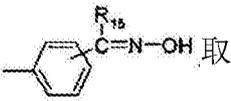
[0143] 本发明另一实施方案为游离式(IA)脞化合物:



[0145] 其中

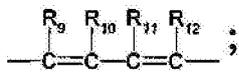
[0146] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、、 COR_{16} 、 OR_{17} 、卤



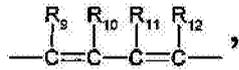
[0147] 或 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 相互独立地为经取代的 C_2 - C_{10} 链烯基；

[0148] 为 $-(CH_2)_p-Y-(CH_2)_q-$ ；

[0149] 或 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 相互独立地一起为



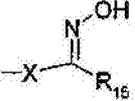
[0150] 条件是 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 中至少一对为



[0151] R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基，该 C_1 - C_{20} 烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、苯基、 CN 、 OH 、 SH 、 C_1 - C_4 烷氧基、 $(CO)OH$ 或 $(CO)O(C_1-C_4$ 烷基)；

[0152] 或 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基： C_1 - C_6 烷基、卤素、 CN 、 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$ ；

[0153] 或 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为卤素、 CN 、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 SOR_{18} 、 SO_2R_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$ ，其中取代基 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$ 任选地经由基团 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 和/或 R_{20} 与萘基环中的一个碳原子形成5员或6员环；

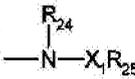
[0154] 或 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 相互独立地为、 COR_{16} 或 NO_2 ；

[0155] Y 为 O 、 S 、 NR_{26} 或直接键；

[0156] p 为整数0、1、2或3；

[0157] q 为整数1、2或3；

[0158] X 为 CO 或直接键；

[0159] R_{13} 为 C_1 - C_{20} 烷基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、 R_{17} 、 $COOR_{17}$ 、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $CONR_{19}R_{20}$ 、 $NR_{19}R_{20}$ 、 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$ 或；或 R_{13} 为 C_2 - C_{20} 烷基，其经一个或多个

O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 NR_{26} 或 CO 间隔，或为 C_2 - C_{12} 链烯基，其未经间隔或经一个或多个 O 、 CO 或 NR_{26} 间隔，

[0160] 其中该经间隔的 C_2 - C_{20} 烷基和该未经间隔或经间隔的 C_2 - C_{12} 链烯基未经取代或经一个或多个卤素取代；

[0161] 或 R_{13} 为 C_4 - C_8 环烯基、 C_2 - C_{12} 炔基或未经间隔或经一个或多个 O 、 S 、 CO 或 NR_{26} 间隔的 C_3 - C_{10} 环烷基；

[0162] 或R₁₃为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀、 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$ 、COR₁₆、CN、NO₂、卤素、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄ 取代:C₁-C₂₀烷基、卤素、C₁-C₄卤

代烷基、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$;COR₁₆、CN、NO₂、卤素、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、经一个或多个O、S、CO或NR₂₆间隔的C₂-C₂₀烷基;或其各自经C₃-C₁₀环烷基或经一个或多个O、S、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₁₀环烷基取代;k为整数1-10;

[0163] R₁₅为C₆-C₂₀芳基或C₃-C₂₀杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、NO₂、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀、PO(OC_kH_{2k+1})₂、SO-C₁-C₁₀烷基、SO₂-C₁-C₁₀烷基、经一个或多个O、S或NR₂₆间隔的C₂-C₂₀烷基;或其各自经C₁-C₂₀烷基取代,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基、C₃-C₈环烷基、C₃-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、C₃-C₂₀杂芳氧基羰基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀;

[0164] 或R₁₅为氢、C₂-C₁₂链烯基、未经间隔或经一个或多个O、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₈环烷基;

[0165] 或R₁₅为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、OR₁₇、SR₁₈、C₃-C₈环烷基、C₃-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、C₃-C₂₀杂芳氧基羰基、NR₁₉R₂₀、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、PO(OC_kH_{2k+1})₂、 $\begin{array}{c} R_{24} \\ | \\ -N-X_1R_{25} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R_{15} \\ | \\ -X_2-C=N-OH \end{array}$ 、苯基;或该C₁-C₂₀烷基经苯基取代,该苯基经卤素、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀取代;或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O、SO或SO₂间隔,且该经间隔的C₂-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:

卤素、OR₁₇、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基或经OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀取代的苯基;

[0166] 或R₁₅为C₂-C₂₀烷酰基或苯甲酰基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:C₁-C₆烷基、卤素、苯基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀;

[0167] 或R₁₅为未经取代或经一个或多个OR₁₇取代的萘甲酰基或为C₃-C₁₄杂芳基羰基;

[0168] 或R₁₅为C₂-C₁₂烷氧基羰基,其未经间隔或经一个或多个O间隔且该经间隔或未经间隔的C₂-C₁₂烷氧基羰基未经取代或经一个或多个羟基取代;

[0169] 或R₁₅为苯氧基羰基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:C₁-C₆烷基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、苯基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀;或R₁₅为CN、CONR₁₉R₂₀、NO₂、C₁-C₄卤代烷基、S(O)_m-C₁-C₆烷基、未经取代或经C₁-C₁₂ 烷基或SO₂-C₁-C₆烷基取代的S(O)_m-苯基;

[0170] 或R₁₅为SO₂O-苯基,其未经取代或经C₁-C₁₂烷基取代;或为二苯基磷酰基或二(C₁-C₄烷氧基)磷酰基;

[0171] m为1或2;

[0172] R'₁₅具有对R₁₅所给含义之一;

[0173] X₁为O、S、SO或SO₂;

[0174] X₂为O、CO、S或直接键;

[0175] R₁₆为C₆-C₂₀芳基或C₃-C₂₀杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、NO₂、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或经一个或多个O、S或NR₂₆间隔的C₁-C₂₀烷基;或其各自经一个或多个C₁-C₂₀烷基取代,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基、C₃-C₈环烷基、C₃-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、

C₃-C₂₀杂芳氧基羰基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀;

[0176] 或R₁₆为氢、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、苯基、OH、SH、CN、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-苯基、(CO)OH或(CO)O(C₁-C₄烷基);

[0177] 或R₁₆为C₂-C₁₂烷基,其经一个或多个O、S或NR₂₆间隔;

[0178] 或R₁₆为(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₂-C₁₂链烯基或C₃-C₈环烷基;

[0179] 或R₁₆为经SR₁₈取代的苯基,其中该基团R₁₈表示键于基团COR₁₆所连接的咪唑结构部分的苯基或萘基环的直接键;

[0180] n为1-20;

[0181] R₁₇为氢、苯基-C₁-C₃烷基、C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、OH、SH、CN、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基、O(CO)-苯基、(CO)OH、(CO)O(C₁-C₄烷基)、SO₂-(C₁-C₄卤代烷基)、O(C₁-C₄卤代烷基)、C₃-C₂₀环烷基或经一个或多个O间隔的C₃-C₂₀环烷基;

[0182] 或R₁₇为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O、S或NR₂₆间隔;

[0183] 或R₁₇为(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₁-C₈烷酰基、C₂-C₁₂链烯基、C₃-C₆链烯酰基或未经间隔或经一个或多个O、S、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₂₀环烷基;

[0184] 或R₁₇为C₁-C₈烷基-C₃-C₁₀环烷基,其未经间隔或经一个或多个O间隔;

[0185] 或R₁₇为苯甲酰基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、卤素、OH或C₁-C₃烷氧基取代;

[0186] 或R₁₇为苯基、萘基或C₃-C₂₀杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、OH、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、CN、NO₂、苯基-C₁-C₃烷氧基、苯氧基、C₁-C₁₂烷基硫基、

苯基硫基、N(C₁-C₁₂烷基)₂、二苯基氨基或 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$;

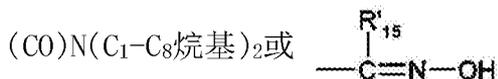
[0187] 或R₁₇形成键于其上具有基团 $\begin{array}{c} N-OH \\ | \\ -X-C \\ | \\ R'_{15} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$ 的苯基或萘基环的一个碳

原子的直接键;

[0188] R₁₈为氢、C₂-C₁₂链烯基、C₃-C₂₀环烷基或苯基-C₁-C₃烷基,其中该C₂-C₁₂链烯基、C₃-C₂₀环烷基或苯基-C₁-C₃烷基未经间隔或经一个或多个O、S、CO、NR₂₆或COOR₁₇间隔;

[0189] 或R₁₈为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:OH、SH、CN、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂CN、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-苯基或(CO)OR₁₇;或R₁₈为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O、S、CO、NR₂₆或COOR₁₇间隔;或R₁₈为(CH₂CH₂O)_nH、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₂-C₈烷酰基或C₃-C₆链烯酰基;或R₁₈为苯甲酰基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:C₁-C₆烷基、卤素、OH、C₁-C₄烷氧基或C₁-C₄烷基硫基;

[0190] 或R₁₈为苯基、萘基或C₃-C₂₀杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₁₂烷氧基、CN、NO₂、苯基-C₁-C₃烷氧基、苯氧基、C₁-C₁₂烷基硫基、苯基硫基、N(C₁-C₁₂烷基)₂、二苯基氨基、(CO)O(C₁-C₈烷基)、(CO)-C₁-C₈烷基、



[0191] R₁₉和R₂₀相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、C₂-C₄羟基烷基、C₂-C₁₀烷氧基烷基、C₂-C₅链烯基、C₃-C₂₀环烷基、苯基-C₁-C₃烷基、SO₂-(C₁-C₄卤代烷基)、C₁-C₈烷酰基、C₁-C₈烷酰基氧基、C₃-C₁₂链烯酰基或苯甲酰基；或R₁₉和R₂₀为苯基、萘基或C₃-C₂₀杂芳基，其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代：卤素、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₂₀烷氧基、C₁-C₁₂烷基、苯甲酰基或C₁-C₁₂烷氧基；

[0192] 或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成未经间隔或经O、S或NR₁₇间隔的5员或6员饱和或不饱和环，且该5员或6员饱和或不饱和环未经取代或经一个或多个以下基团取代：C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基、=O、OR₁₇、SR₁₈、NR₂₁R₂₂、(CO)R₂₃、NO₂、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、苯基、

$\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$ 或C₃-C₂₀环烷基，该C₃-C₂₀环烷基未经间隔或经一个或多个O、S、CO或NR₁₇间隔；或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成杂芳族环体系，该环体系未经取代或经一个或多个以下基团取代：C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₁-C₂₀烷氧基、=O、OR₁₇、SR₁₈、NR₂₁R₂₂、(CO)

R₂₃、 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$ 、卤素、NO₂、CN、苯基或C₃-C₂₀环烷基，该C₃-C₂₀环烷基未经间隔或经一个或多个O、S、CO或NR₁₇间隔；

[0193] R₂₁和R₂₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、C₃-C₁₀环烷基或苯基；

[0194] 或R₂₁和R₂₂与其所连接的N原子一起形成未经间隔或经O、S或NR₂₆间隔的5员或6员饱和或不饱和环，且该5员或6员饱和或不饱和环未稠合或该5员或6员饱和或不饱和环与苯环稠合；

[0195] R₂₃为氢、OH、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、经一个或多个O、CO或NR₂₆间隔的C₂-C₂₀烷基、未经间隔或经O、S、CO或NR₂₆间隔的C₃-C₂₀环烷基，或R₂₃为苯基、萘基、苯基-C₁-C₄烷基、OR₁₇、SR₁₈或NR₂₁R₂₂；R₂₄为(CO)OR₁₇、CONR₁₉R₂₀、(CO)R₁₇；或R₂₄具有对R₁₉和R₂₀所给含义之一；

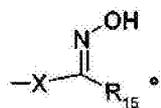
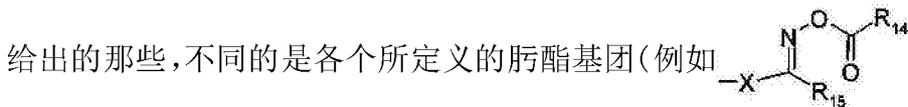
[0196] R₂₅为COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、(CO)R₁₇；或R₂₅具有对R₁₇所给含义之一；

[0197] R₂₆为氢、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、经一个或多个O或CO间隔的C₂-C₂₀烷基；或为苯基-C₁-C₄烷基、未经间隔或经一个或多个O或CO间隔的C₃-C₈环烷基；或为(CO)R₁₉；或为苯基，其未经取代或经一个或多个以下基团取代：C₁-C₂₀烷基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇、

SR₁₈、NR₁₉R₂₀或 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$ ；

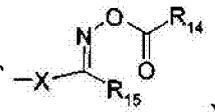
[0198] 条件是在该分子中存在至少一个基团 $\begin{array}{c} N-OH \\ | \\ -X-C-R_{15} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-OH \end{array}$ 。

[0199] 对式(IA)化合物所定义的基团的优选情形对应于如对如下文所给出式(I)化合物给出的那些，不同的是各个所定义的脲酯基团(例如 $\begin{array}{c} O \\ | \\ -X-C-N-O-C-R_{14} \\ | \\ R_{15} \end{array}$)替换为相应游离脲基团

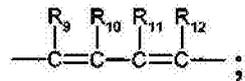


[0200] 每个脲酯基团可以两种构型(Z)或(E)存在。可通过常规方法来分离异构体,但也可使用异构体混合物作为例如光引发物质。因此,本发明也涉及式I化合物的构型异构体的混合物。

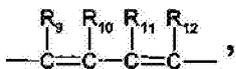
[0201] 优选如上文所定义的式I化合物,其中

[0202] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 和 R_8 相互独立地为氢、 C_1-C_{20} 烷基、 COR_{16} 或 NO_2 ,

[0203] 或 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 相互独立地一起为



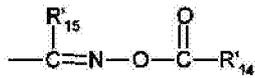
[0204] 条件是 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 或 R_7 和 R_8 中至少一对为



[0205] X 为 CO 或直接键;

[0206] R_{13} 为 C_1-C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $COOR_{17}$ 、 $CONR_{19}R_{20}$ 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;

[0207] 或 R_{13} 为 C_2-C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 、 S 、 NR_{26} 或 CO 间隔;

[0208] 或 R_{13} 为苯基或萘基,其均未经取代或经一个或多个  或 COR_{16} 取代;

[0209] R_{14} 为 C_1-C_{20} 烷基、苯基或 C_1-C_8 烷氧基;

[0210] R_{15} 为苯基、萘基、 C_3-C_{20} 杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、 C_1-C_4 卤代烷基、 OR_{17} 、 SR_{18} 或 C_2-C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 或 S 间隔;或其各自经一个或多个 C_1-C_{20} 烷基取代,该 C_1-C_{20} 烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 $COOR_{17}$ 、 $CONR_{19}R_{20}$ 、苯基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_{20} 杂芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基羰基、 C_4-C_{20} 杂芳氧基羰基、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $NR_{19}R_{20}$ 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;

[0211] 或 R_{15} 为 C_1-C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: OR_{17} 、 SR_{18} 、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_{20} 杂芳基、 $NR_{19}R_{20}$ 、 $COOR_{17}$ 、 $CONR_{19}R_{20}$ 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;

[0212] R'_{14} 具有对 R_{14} 所给含义之一;

[0213] R'_{15} 具有对 R_{15} 所给含义之一;

[0214] R_{16} 为苯基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: OR_{17} 、 SR_{18} 、 $NR_{19}R_{20}$ 或经一个或多个 O 、 S 或 NR_{26} 间隔的 C_2-C_{20} 烷基,

[0215] 或 R_{16} 为苯基,其经一个或多个 C_1-C_{20} 烷基取代,该 C_1-C_{20} 烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 $COOR_{17}$ 、 $CONR_{19}R_{20}$ 、苯基、 C_3-C_8 环烷基、 C_3-C_{20} 杂芳基、 C_6-C_{20} 芳氧基羰基、 C_4-C_{20} 杂芳氧基羰基、 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $NR_{19}R_{20}$;

[0216] 或 R_{16} 为 C_1-C_{20} 烷基,其未经取代或经以下基团取代:卤素、苯基、 OH 、 SH 、 CN 、 C_3-C_6 链烯氧基、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)或 $(CO)O(C_1-C_4$ 烷基);

[0217] R_{17} 为 C_1-C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 $OCH_2CH_2(CO)O$

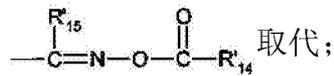
(C₁-C₄烷基)、O(C₁-C₄烷基)、(CO)O(C₁-C₄烷基)、C₃-C₂₀环烷基或经一个或多个O间隔的C₃-C₂₀环烷基;或

[0218] R₁₇为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

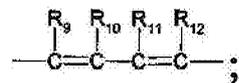
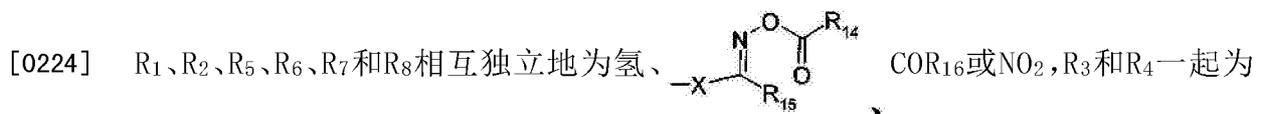
[0219] R₁₈为经(CO)OR₁₇取代的甲基;

[0220] R₁₉和R₂₀相互独立地为氢、苯基、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₈烷酰基或C₁-C₈烷酰基氧基;

[0221] 或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成杂芳族环体系,该环体系未经取代或经



[0223] 必须强调如上文所定义的式I化合物,其中



[0225] R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂为氢,

[0226] X为直接键;

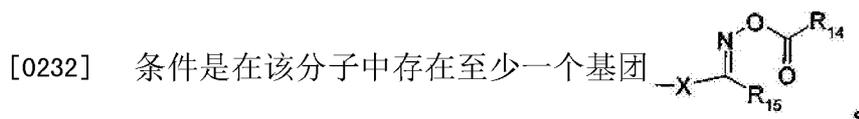
[0227] R₁₃为C₁-C₂₀烷基;

[0228] R₁₄为C₁-C₂₀烷基;

[0229] R₁₅为C₁-C₂₀烷基或苯基,其经一个或多个OR₁₇或C₁-C₂₀烷基取代;

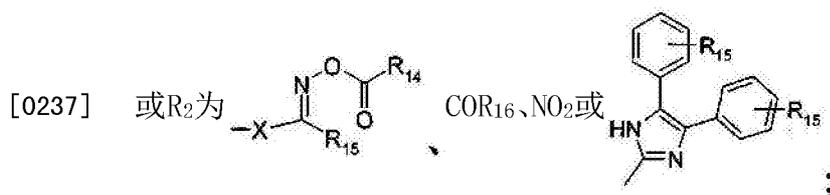
[0230] R₁₆为苯基,其经一个或多个C₁-C₂₀烷基或OR₁₇取代;和

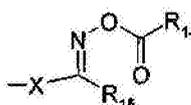
[0231] R₁₇为未经取代或经一个或多个卤素取代的C₁-C₂₀烷基或为经一个或多个O间隔的C₂-C₂₀烷基。



[0233] 本发明主题进一步为如上文所定义的式(I)化合物,其中

[0234] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈相互独立地为氢,



[0238] 或R₇为  或COR₁₆;

[0239] R₉、R₁₁和R₁₂为氢;

[0240] R₁₀为氢、OR₁₇或COR₁₆;

[0241] X为CO或直接键;

[0242] R₁₃为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、R₁₇、OR₁₇、SR₁₈或PO(OC_kH_{2k+1})₂;

[0243] 或R₁₃为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

[0244] 或R₁₃为苯基;

[0245] k为整数2;

[0246] R₁₄为C₁-C₂₀烷基或噻吩基;

[0247] R₁₅为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个OR₁₇或C₁-C₂₀烷基取代;或R₁₅为噻吩基、氢、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、C₃-C₈环烷基、NR₁₉R₂₀或COOR₁₇;

[0248] 或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经SO₂间隔;

[0249] R₁₆为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或C₁-C₂₀烷基;

[0250] 或R₁₆为噻吩基;

[0251] R₁₇为氢、C₁-C₈烷酰基、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基或经一个或多个O间隔的C₃-C₂₀环烷基;

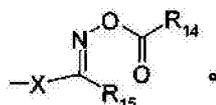
[0252] 或R₁₇为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O间隔;

[0253] R₁₈为C₃-C₂₀环烷基、C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个OH、O(CO)-(C₂-C₄)链烯基或(CO)OR₁₇取代;

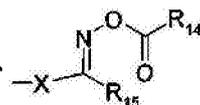
[0254] 或R₁₈为苯基,其未经取代或经一个或多个卤素取代;

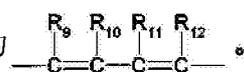
[0255] R₁₉和R₂₀相互独立地为C₁-C₈烷酰基或C₁-C₈烷酰基氧基;

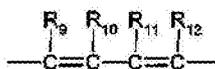
[0256] 或R₁₉和R₂₀与其所连接的N原子一起形成经O间隔的5员或6员饱和环;

[0257] 条件是在该分子中存在至少一个基团  。

[0258] 本发明化合物的实例为如上文所定义的式(Ia)-(Ig)化合物。式(Ia)、(Ib)、(Ic),尤其是式(Ia)或(Ic)、或式(Ia)、(Ic)或(Id),尤其是式(Ia)的化合物令人关注。

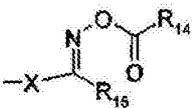
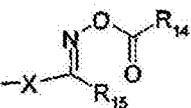
[0259] 例如R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈相互独立地为氢、  或COR₁₆,或R₁和R₂、

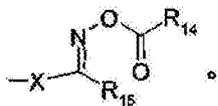
R₂和R₃、R₃和R₄或R₅和R₆、R₆和R₇、R₇和R₈相互独立地一起为  。

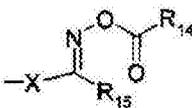
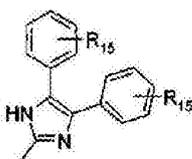
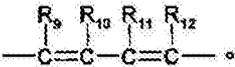
[0260] 例如R₃和R₄或R₁和R₂一起为  或R₃和R₄和R₅和R₆一起为



[0261] 例如R₁、R₅、R₆和R₈为氢。

[0262] R₇尤其为氢、 或COR₁₆。或R₇为 或COR₁₆，尤其是

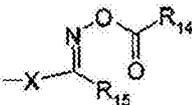


[0263] R₂尤其为, COR₁₆或 或R₂与R₁一起为.

R₂尤其为COR₁₆。

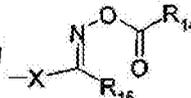
[0264] X优选为直接键。

[0265] 例如R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基：C₁-C₆烷基、卤素、OR₁₇或SR₁₈；或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为卤素、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀，其中取代基OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀任选地经由基团R₁₇、R₁₈、R₁₉和/或R₂₀与萘

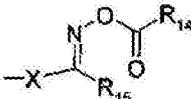
基环的一个碳原子形成5员或6员环；或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为 或

COR₁₆。

[0266] 尤其是例如R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基：C₁-C₆烷基、卤素、OR₁₇或SR₁₈；或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地

为卤素、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀；或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为 或COR₁₆。

[0267] 例如R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、未经取代的苯基或经一个或多个

C₁-C₆烷基取代的苯基；或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为 或COR₁₆。

[0268] 在另一实施方案中，例如R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基：C₁-C₆烷基、卤素、OR₁₇或SR₁₈；或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为卤素、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀，其中取代基OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀任选地经由基团R₁₇、R₁₈、R₁₉和/或R₂₀与萘基环的一个碳原子形成5员或6员环。

[0269] 此外，例如R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基：C₁-C₆烷基、卤素、OR₁₇或SR₁₈，或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为卤素、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或COR₁₆。

[0270] 或例如R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为氢、C₁-C₂₀烷基、未经取代的苯基或经一个或多个以下基团取代的苯基：C₁-C₆烷基、卤素、OR₁₇或SR₁₈，或R₉、R₁₀、R₁₁和R₁₂相互独立地为卤素、OR₁₇、COR₁₆或NR₁₉R₂₀。

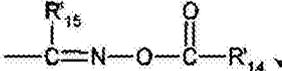
[0271] 优选地, R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 为氢且 R_{10} 为氢、 OR_{17} 或 COR_{16} 。

[0272] R_{13} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 $COOR_{17}$ 或 $CONR_{19}R_{20}$;

[0273] 或 R_{13} 为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 NR_{26} 或 CO 间隔,或为 C_2 - C_{12} 链烯基,其任选地经一个或多个 O 、 CO 或 NR_{26} 间隔,

[0274] 或 R_{13} 为 C_3 - C_{10} 环烷基,其任选地经一个或多个 O 、 S 、 CO 、 NR_{26} 间隔,

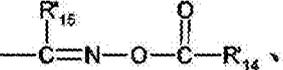
[0275] 或 R_{13} 为苯基或萘基,其均未经取代或经一个或多个以下基团取代: OR_{17} 、 SR_{18} 、

$NR_{19}R_{20}$ 、、 COR_{16} 、 NO_2 、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、经一个或多个 O 间

隔的 C_2 - C_{20} 烷基;

[0276] 或为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 R_{17} 、 $COOR_{17}$ 、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $CONR_{19}R_{20}$ 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;或为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔。

[0277] 此外, R_{13} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 R_{17} 、 $COOR_{17}$ 、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $CONR_{19}R_{20}$ 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;或为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔;或为 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_{10} 环烷基;或 R_{13} 为苯基或萘基,其均未经取代或经一个或多个以下基团取

代: OR_{17} 、 SR_{18} 、 $NR_{19}R_{20}$ 、、 COR_{16} 、 NO_2 、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、经

一个或多个 O 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基。

[0278] 在另一实施方案中, R_{13} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 R_{17} 、 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;或为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔;或为 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_{10} 环烷基、苯基或萘基。

[0279] 或 R_{13} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、 R_{17} 、 OR_{17} 、 SR_{18} 或 $PO(OC_kH_{2k+1})_2$;或为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔;或为苯基、 C_2 - C_{12} 链烯基或 C_3 - C_{10} 环烷基。

[0280] 或 R_{13} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、 C_2 - C_{12} 链烯基或 C_3 - C_{10} 环烷基。

[0281] 或 R_{13} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基或 C_3 - C_{10} 环烷基。

[0282] 优选地, R_{13} 为 C_1 - C_{20} 烷基,尤其为 C_1 - C_8 烷基,例如2-乙基己基。

[0283] R_{14} 例如为氢、 C_3 - C_8 环烷基、 C_2 - C_5 链烯基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个卤素或苯基取代;

[0284] 或 R_{14} 为苯基或萘基,其均未经取代或经一个或多个以下基团取代: C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、卤素、 OR_{17} 、 SR_{18} 和/或 $NR_{19}R_{20}$;

[0285] 或 R_{14} 为 C_3 - C_5 杂芳基,例如噻吩基,或为 C_1 - C_8 烷氧基、苄氧基或苯氧基。

[0286] 或 R_{14} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个卤素或苯基取代;或 R_{14} 为 C_3 - C_5 杂芳基(例如噻吩基)或为未经取代或经取代一个或多个以下基团取代的苯基: C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、卤素、 OR_{17} 、 SR_{18} 和/或 $NR_{19}R_{20}$;或 R_{14} 为 C_1 - C_8 烷氧基、苄氧基或苯氧基。

[0287] 在另一实施方案中, R_{14} 表示 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经苯基取代;或 R_{14} 为苯基,其未经取代或经一个或多个 C_1 - C_6 烷基取代。

[0288] 优选地, R_{14} 为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_5 杂芳基(例如噻吩基),或为苯基,尤其为 C_1 - C_{20} 烷基或噻吩基,尤其为 C_1 - C_8 烷基。

[0289] R₁₅例如为C₆-C₂₀芳基或C₅-C₂₀杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、NO₂、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀、C₁-C₂₀烷基;

[0290] 或R₁₅为氢、C₃-C₈环烷基,该C₃-C₈环烷基任选地经一个或多个O、CO或NR₂₆间隔;

[0291] 或R₁₅为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、OR₁₇、C₃-C₈环烷基、C₅-C₂₀杂芳基、C₈-C₂₀苯氧基羰基、C₅-C₂₀杂芳氧基羰基、NR₁₉R₂₀、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、PO

(OC_kH_{2k+1})₂、 $\begin{matrix} R_{24} \\ | \\ -N-X_1R_{25} \end{matrix}$ 、NX₁R₂₅、苯基或经以下基团取代的苯基:卤素、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇或NR₁₉R₂₀,其中未经取代或取代的C₁-C₂₀烷基;

[0292] 或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O、S或SO₂间隔;或R₁₅为C₂-C₂₀烷酰基、苯甲酰基、C₂-C₁₂烷氧基羰基、苯氧基羰基、CONR₁₉R₂₀、NO₂或C₁-C₄卤代烷基。

[0293] 此外,R₁₅例如为氢、C₆-C₂₀芳基,尤其为苯基或萘基,其各自未经取代或经C₁-C₁₂烷基取代;或为C₃-C₅杂芳基,例如噻吩基;或为C₃-C₈环烷基、C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₇、C₃-C₈环烷基、NR₁₉R₂₀或COOR₁₇;或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O或SO₂间隔。

[0294] 如下式I化合物令人关注,其中R₁₅例如为氢、苯基、萘基,其各自未经取代或经C₁-C₈烷基取代;或为噻吩基、C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:OR₁₇、SR₁₇、C₃-C₈环烷基、NR₁₉R₂₀或COOR₁₇;或R₁₅为C₂-C₂₀烷基,其经一个或多个O或SO₂间隔。

[0295] R₁₅尤其例如为C₃-C₈环烷基或C₁-C₂₀烷基,尤其为C₁-C₂₀烷基,尤其为C₁-C₁₂烷基。

[0296] R'₁₄和R'₁₅的优选情形分别如上文对R₁₄和R₁₅所给出的。

[0297] X₁例如为O、S或SO,例如O或S,尤其为O。

[0298] R₁₆例如为C₆-C₂₀芳基(尤其苯基或萘基,尤其是苯基)或C₅-C₂₀杂芳基(尤其噻吩基),其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、CN、NO₂、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或经一个或多个O间隔的C₁-C₂₀烷基;或其各自经一个或多个C₁-C₂₀烷基取代,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、COOR₁₇、CONR₁₉R₂₀、苯基、C₃-C₈环烷基、C₅-C₂₀杂芳基、C₆-C₂₀芳氧基羰基、C₅-C₂₀杂芳氧基羰基、OR₁₇、SR₁₈或NR₁₉R₂₀;

[0299] 或R₁₆为氢、C₁-C₂₀烷基,该C₁-C₂₀烷基未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、苯基、OH、SH、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-苯基、(CO)OH或(CO)O(C₁-C₄烷基);或R₁₆为C₂-C₁₂烷基,其经一个或多个O间隔;或为(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₂-C₁₂链烯基或C₃-C₈环烷基,且n为1-20,例如1-12或1-8,尤其为1或2。

[0300] 此外,R₁₆例如为苯基或萘基,尤其为苯基、噻吩基或吡啶,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或C₁-C₂₀烷基;

[0301] 或R₁₆为C₁-C₂₀烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代:卤素、苯基、OH、SH、C₃-C₆链烯氧基、OCH₂CH₂(CO)O(C₁-C₄烷基)、O(CO)-(C₁-C₄烷基)、O(CO)-苯基、(CO)OH或(CO)O(C₁-C₄烷基);

[0302] 或R₁₆为C₂-C₁₂烷基,其经一个或多个O间隔;或为(CH₂CH₂O)_{n+1}H、(CH₂CH₂O)_n(CO)-(C₁-C₈烷基)、C₂-C₁₂链烯基或C₃-C₈环烷基,且n为1-20,例如1-12或1-8,尤其为1或2。

[0303] 此外,R₁₆例如为苯基或萘基,尤其为苯基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代:苯基、卤素、C₁-C₄卤代烷基、OR₁₇、SR₁₈、NR₁₉R₂₀或C₁-C₂₀烷基;或R₁₆为C₃-C₅杂芳基,尤

其为噻吩基。

[0304] R_{16} 尤其例如为苯基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: OR_{17} 、 SR_{18} 、 $NR_{19}R_{20}$ 或 C_1 - C_{20} 烷基,或 R_{16} 为噻吩基。

[0305] 优选地, R_{16} 例如为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代。

[0306] R_{16} 尤其为苯基,其经一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代。

[0307] R_{17} 例如为氢、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素、 OH 、 $OCH_2CH_2(CO)O(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_2-C_4)$ 链烯基、 $O(CO)-$ 苯基、 $(CO)OH$ 、 $(CO)O(C_1-C_4$ 烷基)、 C_3 - C_{20} 环烷基或经一个或多个 O 间隔的 C_3 - C_{20} 环烷基;

[0308] 或 R_{17} 为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔;为 $(CH_2CH_2O)_{n+1}H$ 、 $(GH_2CH_2O)_n(CO)-(C_1-C_8$ 烷基)、 C_1 - C_8 烷酰基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_6 链烯酰基或 C_3 - C_{20} 环烷基,其任选地经一个或多个 O 间隔;

[0309] 或 R_{17} 为苯甲酰基,其未经取代或经一个或多个 C_1 - C_6 烷基、卤素、 OH 或 C_1 - C_3 烷氧基取代;

[0310] 或 R_{17} 为苯基、萘基或 C_5 - C_{20} 杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素、 OH 、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 CN 、 NO_2 、苯基- C_1 - C_3 烷氧基、苯氧基、 C_1 - C_{12} 烷基硫基、

苯基硫基、 $N(C_1-C_{12}$ 烷基) $_2$ 、二苯基氨基或 $\begin{array}{c} R'_{15} \\ | \\ -C=N-O-C(=O)-R'_{14} \end{array}$ 。

[0311] 在另一实施方案中, R_{17} 例如为氢、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_2-C_4)$ 链烯基)或经一个或多个 O 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基;或为 C_1 - C_8 烷酰基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_6 链烯酰基、经一个或多个 O 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基、任选地经一个或多个 O 间隔的 C_3 - C_{20} 环烷基;或为苯甲酰基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: C_1 - C_6 烷基、卤素、 OH 或 C_1 - C_3 烷氧基;或为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素、 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基。

[0312] R_{17} 也例如为氢、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基、 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素、 C_3 - C_{20} 环烷基、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_2-C_4)$ 链烯基)或经一个或多个 O 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基,或 R_{17} 为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔。

[0313] R_{17} 尤其为氢、 C_1 - C_8 烷酰基、 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)、 $O(CO)-(C_2-C_4)$ 链烯基)或经一个或多个 O 间隔的 C_2 - C_{20} 烷基,或 R_{17} 为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 间隔。

[0314] R_{18} 例如为 C_3 - C_{20} 环烷基,其未经间隔或经一个或多个 O 间隔;

[0315] 或 R_{18} 为 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: OH 、 $O(CO)-(C_2-C_4)$ 链烯基、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)或 $(CO)OR_{17}$;

[0316] 或 R_{18} 为 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个 O 、 S 、 CO 、 NR_{26} 或 $COOR_{17}$ 间隔;

[0317] 或 R_{18} 为 C_2 - C_8 烷酰基或 C_3 - C_6 链烯酰基、苯甲酰基;

[0318] 或 R_{18} 为苯基、萘基或 C_3 - C_{20} 杂芳基,其各自未经取代或经一个或多个以下基团取代: 卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或 NO_2 。

[0319] 在另一实施方案中, R_{18} 例如为 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_1 - C_{20} 烷基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: OH 、 $O(CO)-(C_2-C_4)$ 链烯基、 $O(CO)-(C_1-C_4$ 烷基)或 $(CO)OR_{17}$;

[0320] 或 R_{18} 为苯基或萘基,其各自未经取代或经一个或多个卤素或 C_1 - C_{12} 烷基,尤其是卤

素取代。

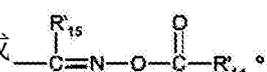
[0321] R_{18} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_{20} 环烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_2 - C_8 烷酰基、苯甲酰基、苯基或萘基。

[0322] R_{18} 例如为 C_1 - C_{20} 烷基,其经一个或多个以下基团取代:OH、 $O(CO)$ -(C_2 - C_4)链烯基、 $O(CO)$ -(C_1 - C_4 烷基)或 $(CO)OR_{17}$,或 R_{18} 为苯基,其经一个或多个卤素取代。

[0323] 优选地, R_{18} 为 C_1 - C_8 烷基,其如上文所定义经取代。

[0324] R_{19} 和 R_{20} 例如相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_4 羟基烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基、苯基或萘基、 C_1 - C_8 烷酰基、 C_1 - C_8 烷酰基氧基、 C_3 - C_{12} 链烯酰基或苯甲酰基;

[0325] 或 R_{19} 和 R_{20} 与其所连接的N原子一起形成任选地经O、S或 NR_{17} 间隔的5员或6员饱和或不饱和环;或 R_{19} 和 R_{20} 与其所连接的N原子一起形成杂芳族环体系,该环体系未经取代或

经一个或多个以下基团取代: C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基或 。

[0326] 此外, R_{19} 和 R_{20} 例如相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_4 羟基烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基、 C_1 - C_8 烷酰基氧基、 C_3 - C_{12} 链烯酰基或苯甲酰基;

[0327] 或 R_{19} 和 R_{20} 与其所连接的N原子一起形成任选地经O或 NR_{17} 间隔的5员或6员饱和环;或 R_{19} 和 R_{20} 与其所连接的N原子一起形成咪唑环。

[0328] R_{19} 和 R_{20} 例如相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_4 羟基烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_8 烷酰基、 C_1 - C_8 烷酰基氧基、 C_3 - C_{12} 链烯酰基或苯甲酰基;

[0329] 或 R_{19} 和 R_{20} 与其所连接的N原子一起形成任选地经O或 NR_{17} 间隔的5员或6员饱和环。

[0330] 优选地, R_{19} 和 R_{20} 相互独立地为 C_1 - C_8 烷酰基、 C_1 - C_8 烷酰基氧基;或 R_{19} 和 R_{20} 与其所连接的N原子一起形成吗啉环。

[0331] R_{21} 和 R_{22} 例如相互独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基或苯基;

[0332] 或 R_{21} 和 R_{22} 与其所连接的N原子一起形成吗啉环。 R_{21} 和 R_{22} 尤其相互独立地为氢或 C_1 - C_{20} 烷基。

[0333] R_{23} 例如为氢、OH、苯基或 C_1 - C_{20} 烷基。 R_{23} 尤其为氢、OH或 C_1 - C_4 烷基。

[0334] R_{24} 的优选情形如对 R_{19} 和 R_{20} 所给出的。

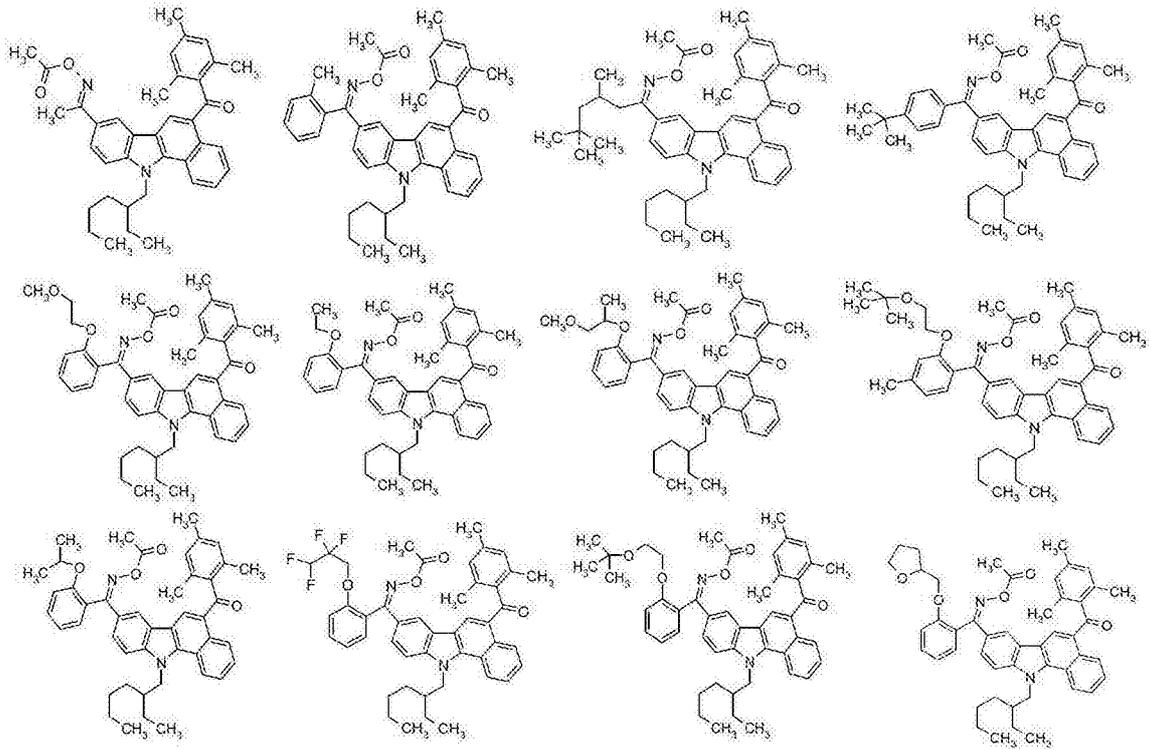
[0335] R_{25} 的优选情形如对 R_{17} 所给出的。

[0336] R_{26} 例如为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_2 - C_{20} 烷基,其经一个或多个O或CO间隔;或为苯基- C_1 - C_4 烷基、 C_3 - C_8 环烷基,其任选地经一个或多个O或CO间隔;或为 $(CO)R_{19}$ 或苯基,其未经取代或经一个或多个以下基团取代: C_1 - C_{20} 烷基、卤素、 C_1 - C_4 卤代烷基、 OR_{17} 、 SR_{18} 、 $NR_{19}R_{20}$ 。

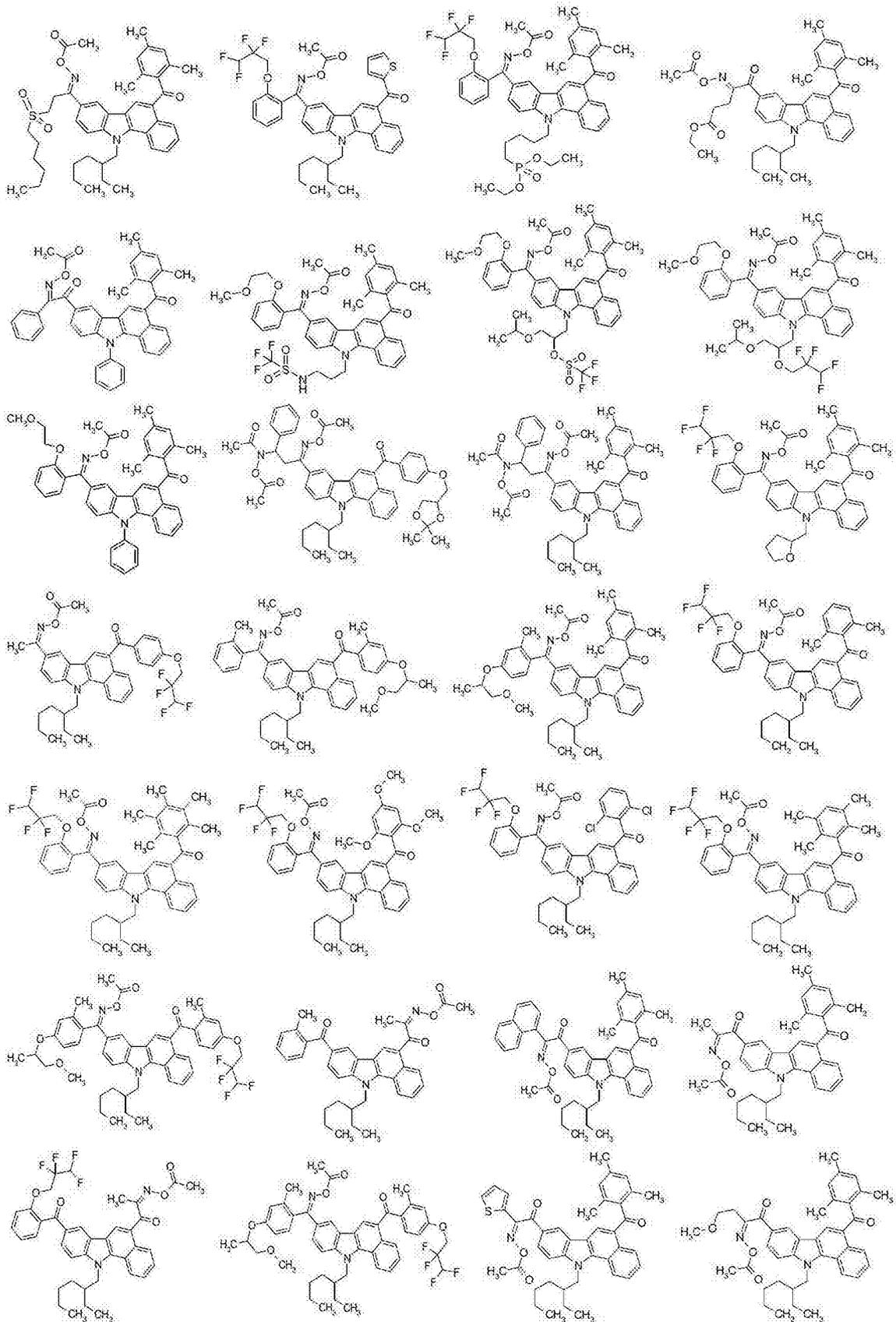
[0337] 或 R_{26} 表示例如氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基;为苯基- C_1 - C_4 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 $(CO)R_{19}$ 或苯基,其未经取代或经一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代。此外, R_{26} 例如为氢或 C_1 - C_{20} 烷基,尤其是 C_1 - C_4 烷基。

[0338] 本发明式I化合物的实例为:

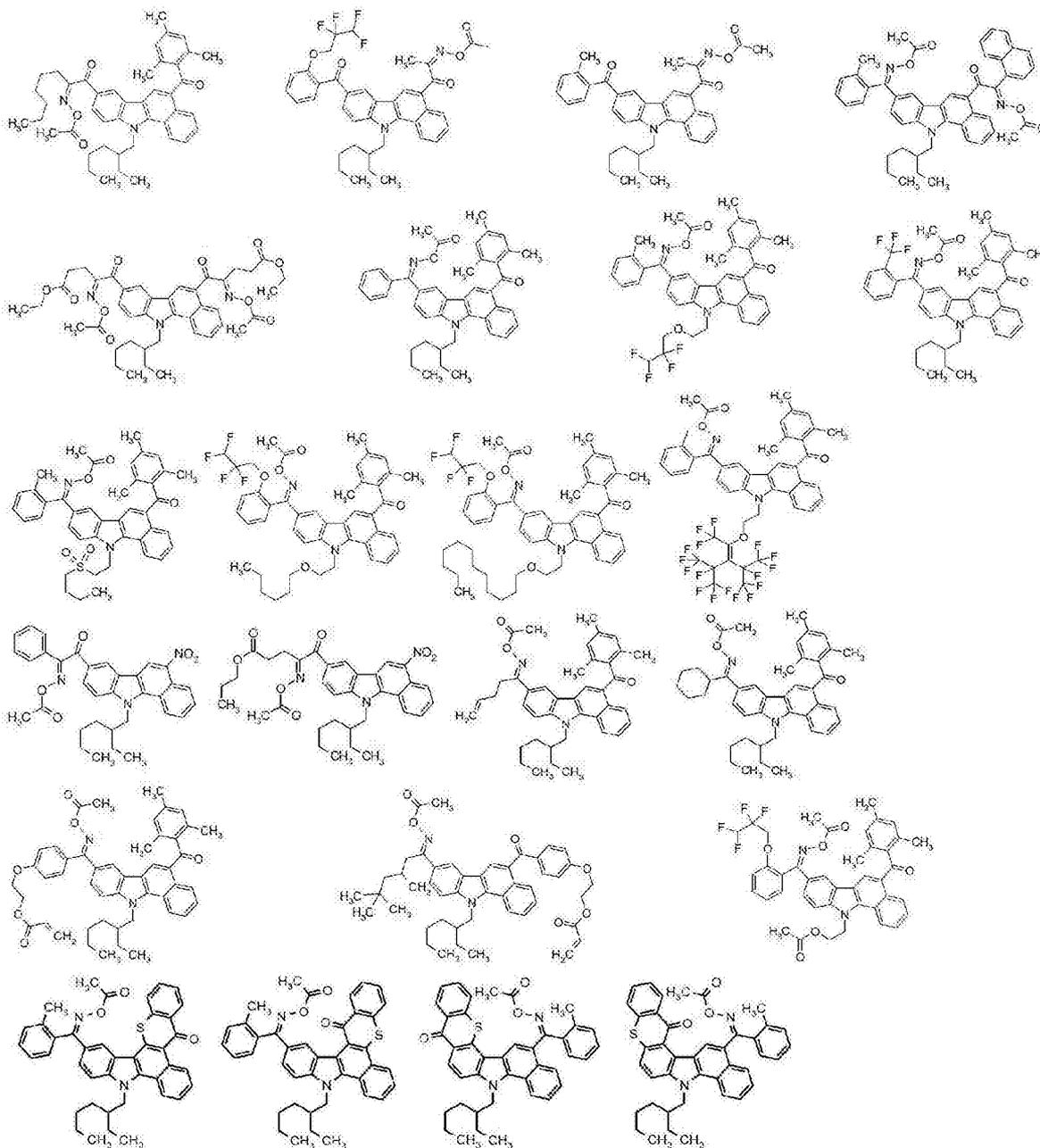
[0339]



[0340]



[0342]



[0343] 式I化合物合适作为自由基光敏引发剂。因此,本发明主题为如上文所定义的式(I)化合物在包含至少一种乙烯属不饱和可光聚合化合物的组合物的光聚合中的用途。

[0344] 因此,本发明的另一主题为可光聚合组合物,其包含

[0345] (a)至少一种乙烯属不饱和可光聚合化合物,和

[0346] (b)作为光敏引发剂的至少一种如上文所定义的式I化合物。

[0347] 组合物可除光敏引发剂(b)外额外包含至少一种其他光敏引发剂(c)和/或其他添加剂(d)。

[0348] 组合物可除光敏引发剂(b)外额外包含至少一种其他光敏引发剂(c)或其他添加剂(d)或至少一种其他光敏引发剂(c)与其他添加剂(d)二者。

[0349] 不饱和化合物(a)可包括一个或多个烯属双键。其可具有低(单体)或高(低聚)分子量。含有双键的单体的实例为丙烯酸烷基酯、丙烯酸羟基烷基酯、丙烯酸环烷基酯(其任

选地经0间隔)或氨基丙烯酸酯、或甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸羟基烷基酯、甲基丙烯酸环烷基酯(其任选地经0间隔)或氨基甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯或丙烯酸2-羟基乙基酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己基酯或甲基丙烯酸乙酯。聚硅氧烷丙烯酸酯也为有利的。其他实例为丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)、乙烯基醚(例如异丁基乙烯基醚)、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。

[0350] 含有两个或更多个双键的单体的实例为乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇或双酚A的二丙烯酸酯,和4,4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙烯基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯或异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯。

[0351] 相对较高分子量的多不饱和化合物(低聚物)的实例为丙烯酸化环氧树脂、含有丙烯酸酯基团、乙烯基醚基团或环氧基团的聚酯以及聚氨酯和聚醚。不饱和和低聚物的其他实例为不饱和聚酯树脂,其通常由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制得且分子量为约500-3000。另外,也可使用乙烯基醚单体和低聚物以及具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧基主链的马来酸酯封端低聚物。尤其合适的为带有乙烯基醚基团的低聚物组合和如W090/01512中所述聚合物的组合。然而,乙烯基醚与马来酸官能化单体的共聚物也是合适的。此类不饱和和低聚物也可称为预聚物。

[0352] 尤其合适的实例为乙烯属不饱和羧酸与多元醇或聚环氧化物的酯和在链或侧基中具有乙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)、侧链中含有(甲基)丙烯酸系基团的聚合物和共聚物以及一个或多个这些聚合物的混合物。

[0353] 不饱和羧酸的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸(例如亚麻酸或油酸)。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0354] 合适多元醇为芳族且尤其是脂族和环脂族多元醇。芳族多元醇的实例为氢醌、4,4'-二羟基二苯基、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷以及线型酚醛清漆和可溶酚醛树脂。聚环氧化物的实例为基于上述多元醇,尤其是芳族多元醇,和表氯醇的那些。其他合适多元醇为聚合物链或侧基中含有羟基的聚合物和共聚物,其中实例为聚乙烯醇及其共聚物或聚甲基丙烯酸羟基烷基酯或其共聚物。其他合适多元醇为具有羟基端基的低聚酯。

[0355] 脂族和环脂族多元醇的实例为优选具有2-12个C原子的亚烷基二醇,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、二甘醇、三甘醇、分子量优选为200-1500的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、1,4-二羟基甲基环己烷、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、二季戊四醇和山梨醇。

[0356] 可用一种羧酸或用不同不饱和羧酸部分或完全地酯化多元醇,且在偏酯中,可用其他羧酸改性,例如醚化或酯化游离羟基。

[0357] 酯的实例为:

[0358] 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、三甘醇二甲基丙烯酸

酯、四甘醇二丙烯酸酯、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、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、经季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、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,或其混合物。

[0359] 作为组分(a)也合适的是相同或不同的不饱和羧酸与优选具有2-6个,尤其是2-4个氨基的芳族、环脂族和脂族聚胺的酰胺。这些聚胺的实例为亚乙基二胺,1,2-或1,3-亚丙基二胺,1,2-、1,3-或1,4-亚丁基二胺,1,5-亚戊基二胺、1,6-亚己基二胺、亚辛基二胺、亚十二烷基二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、亚苯基二胺、亚联苯基二胺、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。其他合适聚胺优选在侧链具有额外氨基的聚合物和共聚物以及具有氨基端基的低聚酰胺。这些不饱和酰胺的实例为亚甲基二丙烯酰胺、1,6-六亚甲基二丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、二(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸β-甲基丙烯酰氨基乙酯和[(β-羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0360] 合适不饱和聚酯和聚酰胺衍生自例如马来酸和二醇或二胺。一些马来酸可由其他二羧酸替代。其可与乙烯属不饱和共聚单体(例如苯乙烯)一起使用。聚酯和聚酰胺也可衍生自二羧酸和乙烯属不饱和二醇或二胺,尤其是具有例如6-20个C原子的相对长链的那些。聚氨酯的实例为由饱和或不饱和二异氰酸酯和分别饱和或不饱和二醇构成的那些。

[0361] 同样已知侧链中具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物。例如其可为基于线型酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物,或可为用(甲基)丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟基烷基衍生物的均聚物或共聚物,或可为用(甲基)丙烯酸羟基烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

[0362] 根据例如EP624826,侧链中具有丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团的其他合适聚合物例如为溶剂溶性或碱溶性聚酰亚胺前体,例如聚(酰氨酸酯)化合物,这些化合物在分子中具有连接至主链或酯基团的可光聚合侧基。这些低聚物或聚合物可用新光敏引发剂和任选地反应性稀释剂如多官能(甲基)丙烯酸酯配制以制备高敏感性聚酰亚胺前体抗蚀剂。

[0363] 可光聚合化合物可单独使用或以任何所需混合物使用。优选使用多元醇(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0364] 组分(a)的实例也为分子结构内具有至少两个乙烯属不饱和基团和至少一个羧基官能团的聚合物或低聚物,例如通过饱和或不饱和多元酸酐与环氧化合物和不饱和单羧酸的反应产物反应获得的树脂,例如如JP6-1638和JP10301276中所述的光敏化合物和市售产品(例如EB9696,UCBChemicals;KAYARAD TCR1025,Nippon Kayaku有限公司)、或在含羧基树脂与具有α,β-不饱和双键和环氧基团的不饱和化合物之间形成的加成产物(例如

ACA200M, Dai-cel Industries有限公司)。

[0365] 作为稀释剂,在上述组合物中可以基于组合物的固体部分包含至多70重量%单-或多官能乙烯属不饱和化合物或若干这些化合物的混合物。

[0366] 本发明主题也为如上文所述的可光聚合组合物,其中组分(a)为通过饱和或不饱和多元酸酐与环氧树脂和不饱和单羧酸的反应产物反应获得的树脂。

[0367] 这些组分描述于例如以下专利中:JP06-1938、JP08-278629、JP08-278630、JP10-301276、JP2001-40022、JP10-221843、JP11-231523、JP2002-206014-A或JP2006-53569-A,这些专利的公开内容以引用方式并入本文中。也可使用与不可光聚合的成膜组分的混合物的不饱和化合物(a)。这些组分可例如为物理干燥聚合物或其于有机溶剂(例如硝基纤维素或乙酰丁酸纤维素)中的溶液。然而,其也可为化学和/或热可固化(可热固化)树脂,实例为多异氰酸酯、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已知为混合体系的体系中使用十分重要,其在第一阶段中经光聚合且在第二阶段中借助热后处理来交联。

[0368] 本发明也提供组合物,其包含至少一种在水中乳化或溶解的乙烯属不饱和可光聚合化合物作为组分(a)。

[0369] 这些辐射可固化水性预聚物分散体的许多变体可市购。预聚物分散体应理解为水和分散于其中的至少一种预聚物的分散体。水在这些体系中的浓度例如为5-80重量%,尤其是30-60重量%。辐射可固化预聚物或预聚物混合物的浓度例如为95-20重量%,尤其是70-40重量%。在这些组合物中,对水和预聚物所给出百分比之和在每种情况下为100,取决于意欲用途添加不同量的辅助剂和添加剂。

[0370] 分散于水中且经常也溶解的辐射可固化成膜预聚物为本身已知的单-或多官能乙烯属不饱和预聚物的预聚物水分散体,可通过自由基引发且每100g预聚物中可聚合双键的含量例如为0.01-1.0mol且平均分子量例如为至少400,尤其是500-10,000。然而,也可取决于意欲应用考虑具有较高分子量的预聚物。例如可使用含有可聚合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、每个分子含有至少两个环氧基团的聚环氧化物与至少一种 α, β -乙烯属不饱和羧酸的含羟基反应产物、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和含有 α, β -乙烯属不饱和丙烯酸系基团的丙烯酸系共聚物,如EP12339中所述。同样,可使用这些预聚物的混合物。也合适的为EP33896中所述可聚合预聚物,其为平均分子量为至少600、羧基含量为0.2-15%且每100g预聚物中可聚合C-C双键的含量为0.01-0.8mol的可聚合预聚物的硫醚加合物。基于特殊(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的其他合适水分散体描述于EP41125中,且合适的水可分散、辐射可固化的氨基甲酸酯丙烯酸酯预聚物可参见DE2936039。这些辐射可固化预聚物水分散体中可包括的其他添加剂为分散体辅助剂、乳化剂、抗氧化剂(例如2,2-硫化二(4-甲基-6-叔丁基酚)或2,6-二叔丁基酚)、光稳定剂、染料、颜料、填料(例如玻璃或氧化铝),例如滑石、石膏、硅酸、金红石、炭黑、氧化锌、铁氧化物、反应加速剂、流平剂、润滑剂、润湿剂、增稠剂、平光剂(flattening agent)、消泡剂和漆技术内常见的其他辅助剂。合适分散体辅助剂为具有高分子量且含有极性基团的水溶性有机化合物,实例为聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚。可使用的乳化剂为非离子乳化剂以及(若需要)离子乳化剂。

[0371] 当然也可添加其他已知光敏引发剂(c),例如具有樟脑醌的混合物;二苯甲酮、二苯甲酮衍生物,例如下文给出作为敏化剂;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 -羟基环烷基苯基酮或 α -羟基烷基苯基酮, 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-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、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; 1-[4-(苯甲酰基苯硫基)苯基]-2-甲基-2-(对甲苯基磺酰基)丙烷-1-酮(**Esacure®** 1001M); 低聚 α -羟基烷基苯基酮, 例如**Esacure®** ONE、**Esacure®** KIP100; 二烷氧基苯乙酮、 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)氨基苄基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷)、(3,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷; 4-芳酰基-1,3-二氧杂戊环、苯偶姻烷基醚、苯基乙醛酸酯及其衍生物, 例如 α -氧代苯乙酸甲酯、氧代苯基乙酸2-(2-羟基乙氧基)乙酯、二聚苯基乙醛酸酯, 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]乙酯(**Irgacure®** 754); 其他脞酯, 例如1,2-辛烷二酮1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基脞)(**Irgacure®** OXE01)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脞)(**Irgacure®** OXE02)、9H-噁吨-2-甲醛9-氧代-2-(0-乙酰基脞); 过酸酯, 例如二苯甲酮四甲酸过酸酯, 例如如EP126541中所述; 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)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)次膦酸乙酯; 二酰基氧化膦, 例如二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(**Irgacure®** 819)、二(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]-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]-三嗪、2-(3,4-二甲氧基苯基)-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-甲基-4,6-二-三氯甲基-[1,3,5]三嗪; 六芳基二咪唑/共引发剂体系, 例如邻氯六苯基二咪唑与2-巯基苯并噻唑的组合; 二茂铁 η^5 (ferrocenium)化合物; 或二茂钛, 例如二(环戊二烯基)-二(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛(**Irgacure®** 784)。此外, 可使用硼酸盐化合物作为共引发剂。**Darocur®**和**Irgacure®**化合物购自BASF SE; **Esacure**购自Lamberti SPA。

[0372] 倘若在混合体系中采用新光敏引发剂体系, 则除新自由基硬化剂外也使用阳离子光敏引发剂、过氧化物化合物(例如苯甲酰基过氧化物)(其他合适过氧化物描述于US4950581第19栏第17-25行中)、芳族铈-、镧-或碘 η^5 盐(例如如US4950581, 第18栏第60行至第19栏第10行中所述)或环戊二烯基芳茂铁(cyclopentadienylarene-iron)(II)络合盐(例如六氟磷酸 η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)铁(II))以及描述于例如EP780729中的脞磺

酸酯。例如如EP497531和EP441232中所述的吡啶鎓和(异)喹啉鎓盐也可与新光敏引发剂组合使用。

[0373] 单独或与其他已知光敏引发剂和敏化剂的混合物形式的新光敏引发剂也可以水或水溶液中的分散体或乳液形式使用。在这些化合物以乳液或分散体形式使用的情况下, 便利地添加常用分散剂或乳化剂来制备稳定乳液或分散体。本领域熟练技术人员熟知相应合适添加剂。

[0374] 可光聚合组合物通常基于固体组合物包含0.05-25重量%, 优选0.01-10重量%, 尤其是0.01-5重量%的光敏引发剂。若采用引发剂的混合物, 则该量指所添加所有光敏引发剂的总和。因此, 该量指光敏引发剂(b)或光敏引发剂(b)+(c)。

[0375] 除光敏引发剂外, 可光聚合混合物也可包括不同添加剂(d)。其实例为意欲防止过早聚合的热抑制剂, 实例为氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基酚、 β -萘酚或空间位阻酚(例如2,6-二叔丁基对甲酚)。为提高在黑暗中储存的稳定性, 可例如使用铜化合物, 例如环烷酸铜、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基酯; 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。为在聚合期间排除大气氧, 可添加石蜡或类似的蜡状物质, 其在聚合物中的溶解性不足而在聚合开始时迁移至表面并形成防止空气进入的透明表面层。也可在涂料(例如聚(乙烯基醇-co-乙酸乙烯酯))顶部上施加不透氧层。可以少量添加的光稳定剂为UV吸收剂, 例如羟基苯基苯并三唑、羟基苯基二苯甲酮、草酰胺或羟基苯基-s-三嗪类型的那些。这些化合物可单独地使用或以混合物形式使用, 其具有或不具有空间位阻胺(HALS)。这些UV吸收剂和光稳定剂的实例公开于W004/074328第12页第9行至第14页第23行中, 该公开内容以引用方式并入本文中。

[0376] 为加速光聚合, 可添加胺作为组分(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)乙基酯、对二甲基氨基苯甲酸2-乙基己基酯、对N,N-二甲基氨基苯甲酸辛基酯、N-(2-羟基乙基)-N-甲基-对甲苯胺或米蚩酮。可通过添加二苯甲酮类型的芳族酮来增强胺的作用。可用作氧清除剂的胺的实例为经取代的N,N-二烷基苯胺, 如EP339841中所述。其他加速剂、共引发剂和自氧化剂为硫醇、硫醚、二硫化物、磷盐、氧化膦或膦, 例如如EP438123、GB2180358和JP Kokai Hei 6-68309中所述。

[0377] 可进一步将本领域中常见链转移剂添加至本发明组合物中作为组分(d)。实例为硫醇、胺和苯并噻唑。

[0378] 也可通过添加转换或拓宽光谱敏感性的其他光敏剂或共引发剂(作为组分(d))来加速光聚合。其尤其为芳族化合物, 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; 以及3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、绕丹宁、樟脑醌; 以及曙红、若丹明(rhodamine)、赤藓红、咕吨、噻吨、吡啶(例如9-苯基吡啶、1,7-二(9-吡啶基)庚烷、1,5-二(9-吡啶基)戊烷)、花青和部花青染料。合适敏化剂化合物(d)的实例公开于W006/008251第36页第30行至第38页第8行中, 该申请的公开内容以引用方式并入本文中。

[0379] 优选包含选自如下的光敏剂化合物作为其他添加剂(d)的可光聚合组合物: 二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、葱醌及其衍生物或香豆素及其衍生物。

[0380] 二苯甲酮衍生物、噻吨酮衍生物、蒽醌衍生物及香豆素衍生物的实例为二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-二(甲基乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-二(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-苯甲酰基苯甲酸甲基酯、4-(2-羟基乙基硫基)二苯甲酮、4-(4-甲苯基硫基)二苯甲酮、1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫基)苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺酰基)丙-1-酮、4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲铵氯化物、2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物单水合物、4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲铵氯化物、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-(1,1-二甲氧基苯甲基)噻吨酮、2-吗啉代甲基噻吨酮、2-甲基-6-吗啉代乙基噻吨酮、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、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物、香豆素1、香豆素2、香豆素6、香豆素7、香豆素30、香豆素102、香豆素106、香豆素138、香豆素152、香豆素153、香豆素307、香豆素314、香豆素314T、香豆素334、香豆素337、香豆素500、3-苯甲酰基香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丙氧基香豆素、3-苯甲酰基-6,8-二氯香豆素、3-苯甲酰基-6-氯香豆素、3,3'-羰基-二[5,7-二(丙氧基)香豆素]、3,3'-羰基-二(7-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基-二(7-二乙基氨基香豆素)、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-萘甲酰基)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-噻吩甲酰基香豆素、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、公开于JP09-179299-A和JP09-325209-A中的香豆素衍生物(例如7-[{4-氯-6-(二乙基氨基)-S-三嗪-2-基}氨基]-3-苯基香豆素)、9,10-蒽醌和蒽。

[0381] 可通过尤其在经着色(例如用二氧化钛)的组合物中添加光敏剂,且也通过添加在加热条件下形成自由基的组分(例如偶氮化合物如2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯、重氮硫化物、五氮二烯;或过氧化物,例如氢过氧化物或过氧碳酸酯,例如叔丁基氢过氧化物)来辅助固化过程,例如如EP245639中所述。

[0382] 本发明组合物可包含可光还原染料和/或可通过辐照分解的三卤代甲基化合物作为其他添加剂(d),该可光还原染料例如为咕吨染料、苯并咕吨染料、苯并噻吨染料、噻嗪染料、焦宁染料、紫菜碱染料或吡啶染料。类似组合物描述于例如EP445624中。

[0383] 可添加本领域中已知的其他添加剂作为组分(d),例如流动改进剂、粘着促进剂,例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基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(aggregation preventer)、抗氧化剂或填料为添加剂(d)的其他实例。

[0384] 为固化厚且着色的涂料,可适当地添加玻璃微球体或粉状玻璃纤维,例如如US5013768中所述。

[0385] 其他合适组分(d)为如上文已提及的表面活性剂和分散剂和尤其用于支持在配制剂中施加颜料或着色剂的其他组分。

[0386] 优选地,对颜料施加表面处理以使颜料易于分散并稳定所得颜料分散体。表面处理试剂例如为表面活性剂、聚合物分散剂、通常质地改进剂、颜料衍生物及其混合物。尤其优选本发明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。

[0387] 合适表面活性剂分别包括阴离子型表面活性剂,例如烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐或萘甲醛磺酸盐;阳离子型表面活性剂,包括例如季盐,例如苄基三丁基氯化铵;或非离子型或两性表面活性剂,例如聚氧化乙烯表面活性剂和烷基甜菜碱或酰氨基丙基甜菜碱。

[0388] 表面活性剂的说明性实例包括聚氧化乙烯烷基醚,例如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯硬脂基醚和聚氧化乙烯油基醚;聚氧化乙烯烷基苯基醚,例如聚氧化乙烯辛基苯基醚和聚氧化乙烯壬基苯基醚;聚乙二醇二酯,例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;脂肪酸改性的聚酯;叔胺改性的聚氨酯;聚乙烯亚胺;以下述商品名得到的那些:KP(Shin-Etsu Chemical有限公司的产品)、Polyflow(KYOEISHA CHEMICAL有限公司的产品)、F-Top(To-chem Products有限公司的产品)、MEGAFAC(Dainippon Ink&Chemicals公司的产品)、Fluorad(Sumitomo3M有限有公司的产品)、Asahi Guard和Surflon(Asahi Glass有限公司的产品)等。

[0389] 这些表面活性剂可单独使用或以两种或更多种的混合物使用。

[0390] 表面活性剂通常基于100重量份着色剂组成以50重量份或更少,优选0-30重量份的量使用。

[0391] 聚合物分散剂包括具有亲颜料基团的高分子量聚合物。实例为:统计共聚物(包含例如苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺)和这些通过后改性改性的统计共聚物;嵌段共聚物和/或梳状聚合物(包含例如苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺)和这些通过后改性改性的嵌段共聚物和/或梳状聚合物;接枝有例如聚酯的聚乙烯亚胺;接枝有例如聚酯的聚胺;和多种(经改性)聚氨酯。

[0392] 也可采用聚合物分散剂。合适聚合物分散剂例如为BYK的 **DISPERBYK®**

101、115、130、140、160、161、162、163、164、166、168、169、170、171、180、182、2000、2001、2009、2020、2025、2050、2070、2090、2091、2095、2096、2150、2163、2164、BASF的**EFKA®** 4008、4009、4010、4015、4020、4046、4047、4050、4055、4060、4061、4080、4300、4310、4320、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560、4570、4580、4585、4590、4800；Aji-nomoto Fine Techno的Ajisper**PB®711**、821、822、823、824、827、881；Lubrizol的**SOLSPERSE®** 1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、38500、39000、41000、41090、44000、53095；Kawaken Fine Chemical的Hinoact KF-1300M、T-6000、T-8000、T-8000E、T-9050；Kusumoto Chemical的Disparlon PW-36、DA-325、DA-375、DA-7301；Kyoheisha Chemical的Flowlen DOPA-15B、DOPA-15BHFS、DOPA-17HF、DOPA-22、DOPA-33、G-600、G-700、G-820、G-900、NC-500、KDG-2400及其组合。

[0393] 优选使用**EFKA®** 4046、4047、4060、4061、4300、4310、4320、4330、4340、4585；**DISPERBYK®** 161、162、163、164、165、166、168、169、170、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2105、2150、2163、2164；**PB®711**、821、822、823、824、827、881；**SOLSPERSE®** 24000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095；Hinoact T-6000、T-8000E；Disparlon PW-36、DA-7301及其组合作为分散剂。

[0394] 合适质地改进剂例如为脂肪酸（例如硬脂酸或山嵛酸）和脂肪胺（例如月桂基胺和硬脂基胺）。另外，脂肪醇或乙氧基化脂肪醇多元醇（例如脂族1,2-二醇）或环氧化大豆油、蜡、树脂酸和树脂酸盐可用于此目的。

[0395] 合适颜料分散剂例如为酞菁铜衍生物（例如BASF的**EFKA®** 6745、Lubrizol的**SOLSPERSE®** 5000、12000、BYK的SYNERGIST2100）和偶氮衍生物（例如**EFKA®** 6750、**SOLSPERSE®** 22000和SYNERGIST2105）。

[0396] 上述用于颜料的分散剂和表面活性剂用于例如本发明组合中，这些组合物用作抗蚀剂配制剂，尤其是滤色器配制剂。

[0397] 本发明主题也为如上文所述作为其他添加剂(d)（包含分散剂或分散剂混合物）的可光聚合组合物以及如上文所述作为其他添加剂(d)（包含颜料或颜料混合物）的可光聚合组合物。

[0398] 取决于应用领域和此领域所需性能来选择添加剂(d)。上述添加剂为本领域中常规且因此以相应应用中的通常量添加。

[0399] 也可将粘合剂(e)添加至新组合物中。当可光聚合化合物为液体或粘性物质时，此尤其有用。粘合剂的量相对于总固体含量可例如为2-98重量%，优选5-95重量%，尤其是20-90重量%。取决于应用领域和此领域所需性能（例如在水性和有机溶剂体系中作用的能力、对基材的粘着和对氧的敏感性）选择粘合剂。

[0400] 合适粘合剂的实例为分子量约为2,000-2,000,000，优选3,000-1,000,000的聚合物。碱可显影粘合剂的实例为具有羧酸官能团作为侧基的丙烯酸系聚合物，例如通过使乙烯属不饱和羧酸（例如（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、富马酸和 ω -羧基聚(己内酯)单(甲基)丙烯酸酯)与一个或多个选自以下的单体共聚获得的常见已知共聚物:(甲基)丙烯酸酯,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)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基丙基酯、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)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基缩水甘油基酯、(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、乙烯基苄基缩水甘油基醚;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,例如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等;甲基丙烯腈、甲基异丙烯基酮、琥珀酸单-2-[(甲基)丙烯酰氧基]乙基酯、N-苯基马来酰亚胺、马来酸酐、乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、新戊酸乙酯、聚苯乙烯大单体或聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体。共聚物的实例为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与丙烯酸或甲基丙烯酸和与苯乙烯或经取代的苯乙烯、酚醛树脂(例如线型酚醛清漆)、(聚)羟基苯乙烯的共聚物和羟基苯乙烯与丙烯酸烷基酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物。

[0401] 共聚物的优选实例为甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟基乙基酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸/苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸苄基酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羟基苯基酯共聚物。溶剂可显影粘合剂聚合物的实例为聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸苄基酯-co-甲基丙烯酸羟基乙基酯-co-甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸苄基酯-co-甲基丙烯酸);纤维素酯和纤维素醚,例如乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素;聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、环化橡胶;聚醚,例如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和聚四氢呋喃;聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/亚乙烯基共聚物、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(六亚甲基己二酰二胺)以及聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(1,6-己二醇琥珀酸酯)和聚酰亚胺粘合剂树脂。本发明中的聚酰亚胺粘合剂树脂可为溶剂溶性聚酰亚胺或聚酰亚胺前体如聚(酰氨酸)。

[0402] 优选可光聚合组合物,其包含甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸的共聚物作为粘合剂聚合物(e)。

[0403] 其他令人关注的为例如如JP10-171119-A中所述的尤其用于滤色器中的聚合物粘合剂组分。

[0404] 本发明主题另外为如上文所述的可光聚合组合物,其中组分(a)为通过饱和或不饱和多元酸酐与环氧树脂和不饱和单羧酸的反应产物反应获得的树脂。

[0405] 可光聚合组合物可用于各种目的,例如作为印刷油墨(例如丝网印刷油墨、用于平版或苯胺印刷的油墨),作为透明面漆,作为白色或彩色整理剂(例如用于木材或金属),作为粉末涂料,作为涂覆材料(尤其用于纸、木材、金属或塑料),作为日光可固化涂层用于建筑标记和路标,用于照相复制技术,用于全息记录材料,用于图象记录技术或用以产生可用有机溶剂或用碱水溶液显影的印刷板,用于产生丝网印刷用掩模,作为牙科填充组合物,

作为粘着剂,作为压敏粘着剂,作为层压树脂,作为抗蚀刻剂、阻焊剂、抗电镀剂或永久性抗蚀剂,液体膜和干膜二者,作为可光构造介电材料(photostructurable dielectric),用于印刷电路板和电子电路,作为抗蚀剂用以制造用于多种显示器应用的滤色器或用以在等离子显示器面板和电致发光显示器制造过程中产生结构(例如如US5853446、EP863534、JP09-244230-A、JP10-62980-A、JP08-171863-A、US5840465、EP855731、JP05-271576-A、JP05-67405-A中所述),用于制造全息数据储存(HDS)材料,用于制造光学开关、光学晶格(干扰晶格)、光电路,用于通过本体固化(mass curing)(在透明模具中进行UV固化)或通过立体石印技术(例如如US4575330中所述)产生三维制品、用以产生复合材料(例如苯乙烯聚酯,若需要其可含有玻璃纤维和/或其他纤维及其他辅助剂)及其他厚层组合物,用于涂覆或密封电子组件和集成电路或作为涂料用于光学纤维或用于产生光学透镜(例如接触透镜或菲涅尔透镜(Fresnel lenses))。本发明组合物另外适于产生医疗设备、辅助剂或植入体。此外,本发明组合物适于制备具有向热性的凝胶,例如如DE19700064和EP678534中所述。

[0406] 新光敏引发剂可额外用作乳液聚合、珠状聚合或悬浮液聚合的引发剂,用作固定有序状态的液晶单体和低聚物的聚合引发剂或用作将燃料固定于有机材料上的引发剂。

[0407] 在涂覆材料中,经常使用预聚物与聚不饱和单体的混合物,聚不饱和单体也可额外包括单不饱和单体。此处主要由预聚物决定涂覆膜的性能,且熟练技术人员通过对其实施改变能够影响固化膜的性能。聚不饱和单体起赋予膜不可溶性的交联剂的作用。单不饱和单体起反应性稀释剂的作用,反应性稀释剂用于降低粘度而无需采用溶剂。

[0408] 不饱和聚酯树脂通常与单不饱和单体,优选苯乙烯一起用于双组分体系。对于光致抗蚀剂而言,经常使用特殊单组分体系,例如聚马来酰亚胺、聚查耳酮或聚酰亚胺,如DE2308830中所述。

[0409] 也可使用新光敏引发剂来使辐射可固化粉末涂料聚合。粉末涂料可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可固化粉末涂料可通过混合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)和新自由基光敏引发剂来配制,这些配制剂例如如M.Wittig和Th.Gohmann的论文“Radiation Curing of Powder Coating”(Conference Proceedings,Radtech Europe1993)中所述。粉末涂料也可含有例如如DE4228514和EP636669中所述的粘合剂。自由基UV可固化粉末涂料也可通过混合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和与新光敏引发剂(或光敏引发剂混合物)来配制。粉末涂料也可包含例如如DE4228514和EP636669中所述的粘合剂。UV可固化粉末涂料可额外包含白色或彩色颜料。例如优选地,金红石二氧化钛可以至多50重量%的浓度使用以获得具有良好遮盖力的固化粉末涂料。该程序通常包含将粉末静电或摩擦静电喷雾至基材(例如金属或木材)上、通过加热来熔化粉末和在形成光滑膜后使用例如中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯利用紫外和/或可见光来辐射固化涂料。辐射可固化粉末涂料相对于其热固化对应部分的特殊优点在于可延迟熔化粉末颗粒后的流动时间以确保形成光滑、高光泽涂料。与热可固化体系不同,辐射可固化粉末涂料可经配制以在较低温度下熔化而无缩短其寿命的不期望效应。因此其也合适作为用于热敏基材(例如木材或塑料)的涂料。除新光敏引发剂体系外,粉末涂料配制剂也可包括UV吸收剂。适当实例列示于上文第1-8部分中。

[0410] 新可光固化组合物适于例如作为涂覆材料用于所有种类基材,例如木材、织物、

纸、陶瓷、玻璃、塑料(例如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙纤维素,尤其呈膜形式)以及意欲施加保护层或借助成图象曝光以产生图象的金属(例如Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg或Co和GaAs、Si或SiO₂)。

[0411] 新辐射敏感性组合物进一步可用作负性抗蚀剂,其对光具有极高敏感性且能够在水性碱性介质中显影而不会溶胀。其适于产生用于浮凸印刷、平版印刷、凹版或丝网印刷形式的印刷形式,用于产生浮凸拷贝,例如用于产生盲文中的文字,用于产生模压,用于化学铣切中或在集成电路产生中作为微抗蚀剂。这些组合物可进一步在计算机芯片、印刷板及其他电或电子组件的产生中用作可光图案化介电层或涂料、封装材料和绝缘涂料。可能的层载体和涂覆基材的加工条件也改变。

[0412] 新组合物也涉及光敏热固性树脂组合物和通过使用该组合物形成阻焊剂图案的方法,更具体而言涉及新光敏热固性树脂组合物,该组合物可用作产生印刷电路板、精确制造金属制品、蚀刻玻璃和石料制品、塑料制品的浮凸部和制备印刷板的材料,尤其用作印刷电路板的阻焊剂,涉及通过以下步骤形成阻焊剂图案的方法:借助具有图案的光掩模使树脂组合物层选择性曝光于光化射线并使该层的未曝光部分显影。

[0413] 阻焊剂为在将给定部分焊接至印刷电路板期间出于防止熔化焊料粘至无关部分和保护电路的目的而使用的物质。因此,其需要具有例如以下性能:高粘着性、耐绝缘性、耐焊接温度性、耐溶剂性、耐碱性、耐酸性和抗电镀性。

[0414] 由于本发明可光固化组合物具有良好的热稳定性且可有效地抵抗氧的抑制,因此其尤其适于生产滤色器或色彩马赛克体系(color mosaic system),例如如EP320264中所述。滤色器通常用于制造平板显示器,例如用于扫描仪、数字相机和视频照相机的LCD、PDP(等离子面板显示器)、EL(电致发光)显示器和投影系统、图象传感器、CCD(电荷耦合器件)和CMOS(互补金属氧化物半导体)传感器。

[0415] 通常通过在玻璃基材上形成红色、绿色和蓝色像素和黑色矩阵来制备滤色器。在这些方法中,可采用本发明可光固化组合物。尤其优选使用方法包括将红色、绿色和蓝色的着色物质、染料和颜料添加至本发明光敏树脂组合物中,用该组合物涂覆基材,利用短时热处理干燥该涂料,使该涂料成图案曝光于光化辐射下且随后使该图案在碱性显影剂水溶液中显影并任选地进行热处理。因此,通过随后利用此方法以任意所需顺序在彼此顶部上施加红色、绿色和蓝色着色涂料,可产生具有红色、绿色和蓝色像素的滤色器层。

[0416] 通过洗去未与合适碱性显影水溶液聚合的区来显影。重复此方法以形成具有多种色彩的图象。

[0417] 在本发明光敏树脂组合物中,利用以下方法时,其中在透明基材上形成至少一个或多个像元且随后使该透明基材上未形成上述像元一侧曝光,上述像元可用作光屏蔽掩模。在此情况下,例如在进行总体曝光的情况下,无需对掩模进行位置调节且可消除对其位置滑移的担忧。且可将所有在其上未形成上述像元的部分固化。此外,在此情况下,也可通过部分使用光屏蔽掩模来产生并除去一部分在其上未形成上述像元的部分。

[0418] 由于在任意情况下,在先前形成的像元与稍后形成的那些之间均不形成间隙,因此本发明组合物适于例如形成用于滤色器的材料。具体而言,将红色、绿色和蓝色的着色物质、染料和颜料添加至本发明光敏树脂组合物中,且重复形成图象的方法以形成红色、绿色和蓝色的像元。然后,在整个面上提供添加例如黑色着色材料、染料和颜料的光敏树脂组合

物。总体曝光(或经由光屏蔽掩模部分曝光)可提供于其上以在红色、绿色和蓝色的像元间的所有空间(或除光屏蔽掩模的部分区域以外的所有区域)内形成黑色像元。

[0419] 除将本发明光敏树脂组合物涂覆于基材上并干燥的方法外,本发明光敏树脂组合物也可用于层转移材料。即光敏树脂组合物逐层直接提供于临时载体,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜或上面提供有氧屏蔽层和剥离层或剥离层和氧屏蔽层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上。通常,将由合成树脂制成的可除去盖板层压于其上以在处理时提供保护。此外,也可施加在临时载体上提供碱溶性热塑性树脂层和中间层且在其上进一步提供光敏树脂组合物层的层结构(JP5-173320-A)。

[0420] 在使用时除去上述盖板且将光敏树脂组合物层压于永久性载体上。随后,当提供氧屏蔽层和剥离层时,在这些层与临时载体之间进行剥离,当提供剥离层与氧屏蔽层时,在剥离层与氧屏蔽层之间进行剥离,且当不提供剥离层或氧屏蔽层时,在临时载体与光敏树脂组合物层之间进行剥离,并除去临时载体。

[0421] 金属载体、玻璃、陶瓷和合成树脂膜可用作滤色器的载体。尤其优选透明且具有优异尺寸稳定性的玻璃和合成树脂膜。

[0422] 光敏树脂组合物层的厚度通常为0.1-50微米,尤其是0.5-5微米。

[0423] 若本发明光敏树脂组合物含有碱溶性树脂或碱溶性单体或低聚物且进一步含有通过向其中添加少量水混溶性有机溶剂制备的显影剂溶液,则碱性物质的稀释水溶液可作为显影溶液用于该组合物。

[0424] 合适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。碱性物质的浓度为0.01-30重量%,且pH优选为8-14。

[0425] 可与水混溶的合适有机溶剂包括甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、二丙酮醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲基醚、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、乙酸正丁基酯、苄基醇、丙酮、甲基乙基酮、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。可与水混溶的有机溶剂的浓度为0.1-30重量%。

[0426] 此外,可添加公开已知的表面活性剂。表面活性剂的浓度优选为0.001-10重量%。

[0427] 也可用有机溶剂(包括两种或更多种不含有碱性化合物的溶剂的共混物)使本发明光敏树脂组合物显影。合适溶剂包括甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、二丙酮醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲基醚、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、乙酸正丁基酯、苄基醇、丙酮、甲基乙基酮、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,可将水添加至这些溶剂中,直至仍获得澄清溶液且维持光敏组合物未曝光区的足够溶解度的程度。

[0428] 显影剂溶液可以本领域熟练技术人员已知的所有形式使用,例如以溶液、胶泥(puddle)或喷雾溶液的形式使用。为除去光敏树脂组合物层的未固化部分,可组合例如用

旋转刷摩擦和用湿海绵摩擦等方法。通常,显影溶液的温度优选为室温及其左右至40℃。显影时间根据添加时光敏树脂组合物的具体种类、显影溶液的碱度和温度以及有机溶剂的种类和浓度而变化。通常,其为10秒至2分钟。可将冲洗步骤置于显影加工之后。

[0429] 优选在显影加工后进行最终加热处理。因此,在电炉和干燥器中加热具有通过曝光而光聚合的层(下文称为光固化层)的载体,或用红外灯辐照光固化层或在热板上对其进行加热。加热温度和时间取决于所用组合物和形成层的厚度。通常,优选在约120℃至约250℃下加热约5分钟至约60分钟。

[0430] 本发明组合物(包括经着色滤色器抗蚀剂组合物)中可包含的颜料优选为经加工颜料,例如通过将颜料细分散至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备的粉状或糊状产物。

[0431] 红色颜料包含例如单独蒽醌型颜料、单独二酮基吡咯并吡咯型颜料、其混合物或由其中至少一个与双偶氮型黄色颜料或异吡啶啉型黄色颜料构成的混合物,尤其是单独C.I. 颜料红177、单独C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红177与C.I. 颜料红254的混合物或由以下中至少一员构成的混合物:C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红254和C.I. 颜料黄83或C.I. 颜料黄139(“C.I.”指本领域熟练技术人员已知且可公开获得的色彩指数)。

[0432] 颜料的其他合适实例为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CI颜料橙43。

[0433] 红色染料的实例为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。红色染料可与黄色和/或橙色染料组合使用。

[0434] 绿色颜料包含例如单独卤化酞菁型颜料或其与双偶氮型黄色颜料、喹啉酮型黄色颜料或金属配合物的混合物,尤其是单独C.I. 颜料绿7、单独C.I. 颜料绿36或由以下中至少一员构成的混合物:C.I. 颜料绿7、C.I. 颜料绿36和C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄138或C.I. 颜料黄150。其他合适绿色颜料为C.I. 颜料绿15、25和37。

[0435] 合适绿色染料的实例为C.I. 酸性绿3、9、16、C.I. 碱性绿1和4。

[0436] 合适蓝色颜料的实例为单独或与二噁嗪型紫色颜料组合使用的酞菁型颜料,例如单独C.I. 颜料蓝15:6、C.I. 颜料蓝15:6与C.I. 颜料紫23的组合。蓝色颜料的其他实例为C.I. 颜料蓝15:3、15:4、16、22、28和60。其他合适颜料为C.I. 颜料紫14、19、23、29、32、37、177和C.I. 橙73。

[0437] 合适蓝色染料的实例为C.I. 溶剂蓝色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。

[0438] 用于黑色矩阵的光聚合物组合物的颜料优选包含选自炭黑、钛黑和氧化铁的至少一员。然而,也可使用总体上产生黑色外观的其他颜料的混合物。例如C.I. 颜料黑1、7和31也可单独或组合使用。

[0439] 用于滤色器的染料的其他实例为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。

[0440] 在制造滤色器的一些特殊情况下,使用黄色、洋红色、青色和任选地绿色的互补色替代红色、绿色和蓝色。作为此类型滤色器的黄色,可采用上述黄色颜料和染料。适于洋红色的着色剂的实例为C.I. 颜料红122、144、146、169、177、C.I. 颜料紫19和23。青色的实例为酞菁铝颜料、酞菁钛颜料、酞菁钴颜料和酞菁锡颜料。

[0441] 对于任意色彩而言,也可使用两种以上颜料的组合。尤其适于滤色器应用的是通过将上述颜料细分散至树脂中而制备的粉状加工颜料。

[0442] 颜料在总固体组分(不同色彩的颜料和树脂)中的浓度例如为5-80重量%,尤其是20-45重量%。

[0443] 滤色器抗蚀剂组合物中的颜料的平均粒径优选小于可见光的波长(400-700nm)。尤其优选平均颜料直径<100nm。

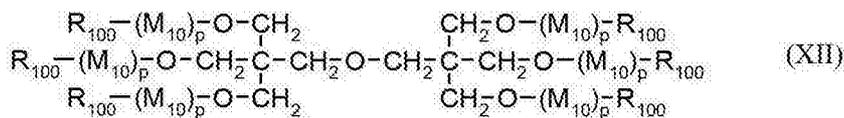
[0444] 若需要,可通过用分散剂预处理颜料以改进颜料在液体配制剂中的分散稳定性来稳定光敏组合物中的颜料。合适添加剂如上文所述。

[0445] 优选地,本发明滤色器抗蚀剂组合物额外含有至少一种可加聚单体化合物作为组分(a)。

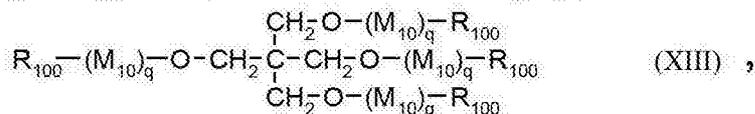
[0446] 也用于滤色器抗蚀剂应用的乙烯属不饱和化合物(a)如上文所述。

[0447] 作为基于多元醇的组分(a)的酯的合适实例为三羟甲基丙烷三(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、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊基二醇二(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-羟基乙基)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、山梨醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇五(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(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200-1500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、二甘醇马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨醇四马来酸酯或其混合物。

[0448] 其他实例为下式(XII)和(XIII)中所示的季戊四醇和二季戊四醇衍生物:



[0449]



[0450] 其中

[0451] M_{10} 为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O]}-$,[0452] R_{100} 为 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,[0453] p 为0-6(p 总和为:3-24),且 q 为0-6(q 总和为:2-16)。

[0454] 聚环氧化物的实例为基于上述多元醇和表氯醇的那些。典型实例为二(4-缩水甘油基氧基苯基)甲烷、2,2-二(4-缩水甘油基氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-缩水甘油基氧基苯基)六氟丙烷、9,9-二(4-缩水甘油基氧基苯基)芴、二[4-(2-缩水甘油基氧基乙氧基)苯基]甲烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油基氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油基氧基乙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-二[4-(2-缩水甘油基氧基乙氧基)苯基]芴、二[4-(2-缩水甘油基氧基丙氧基)苯基]甲烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油基氧基丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油基氧基丙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-二[4-(2-缩水甘油基氧基丙氧基)苯基]芴以及酚和甲酚线型酚醛树脂的缩水甘油基醚。

[0455] 基于聚环氧化物的组分(a)的典型实例为2,2-二[4-((2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-((2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基乙氧基)苯基]丙烷、9,9-二[4-((2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基)苯基]芴、9,9-二[4-((2-羟基-3-丙烯酰氧基)丙氧基乙氧基)苯基]氟以及基于线型酚醛树脂的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物。

[0456] 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-羟基乙基酯、乙烯基醇)反应获得的聚醚也可用作组分(a)。

[0457] 合适组分(a)的其他实例为由多异氰酸酯和具有羟基的不饱和化合物或由多异氰酸酯、多元醇和具有羟基的不饱和化合物衍生的不饱和氨基甲酸酯。

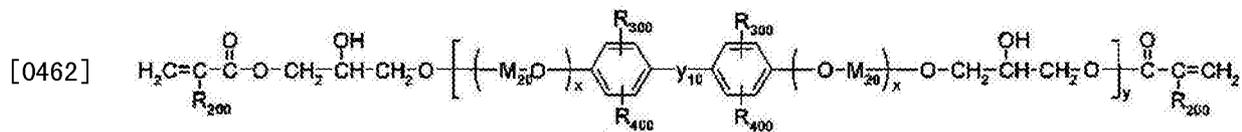
[0458] 其他实例为在链中具有乙烯属不饱和基团的聚酯、聚酰胺或聚氨酯。合适不饱和聚酯和聚酰胺也衍生于例如马来酸和二醇或二胺。一些马来酸可由其他二羧酸替代。聚酯和聚酰胺也可衍生于二羧酸和乙烯属不饱和二醇或二胺,尤其是具有例如6-20个C原子的相对长链的那些。聚氨酯的实例为由饱和或不饱和二异氰酸酯和分别不饱和或饱和二醇构成的那些。

[0459] 根据例如EP624826,侧链中具有丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团的其他合适聚合物例如为溶剂溶性或碱溶性聚酰亚胺前体,例如聚(酰氨酸酯)化合物,这些化合物在分子中具有连接至主链或酯基团的可靠聚合侧基。这些低聚物或聚合物可任选地用反应性稀释剂(例如多官能(甲基)丙烯酸酯)配制以制备高敏感性聚酰亚胺前体抗蚀剂。

[0460] 组分(a)的其他实例也为分子结构内具有至少一个羧基官能团和至少两个乙烯属不饱和基团的聚合物或低聚物,例如通过饱和或不饱和多元酸酐与酚或甲酚线型酚醛树脂环氧基树脂和不饱和单羧酸的反应产物反应获得的树脂,例如如EB9696(UCB Chemicals)、KAYARAD TCR1025(Nippon Kayaku有限公司)等市售产品。多元酸酐的实例为马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二

甲酸酐、戊二酸酐、戊烯二酸酐、柠康酸酐、二甘醇酸酐、亚氨基二乙酸酐、1,1-环戊二乙酸酐、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、苯均四酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐和联苯醚四甲酸二酐。

[0461] 其他实例为来自式(XIV)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。



[0463] 其中Y₁₀为

[0464] R₂₀₀为氢或甲基，

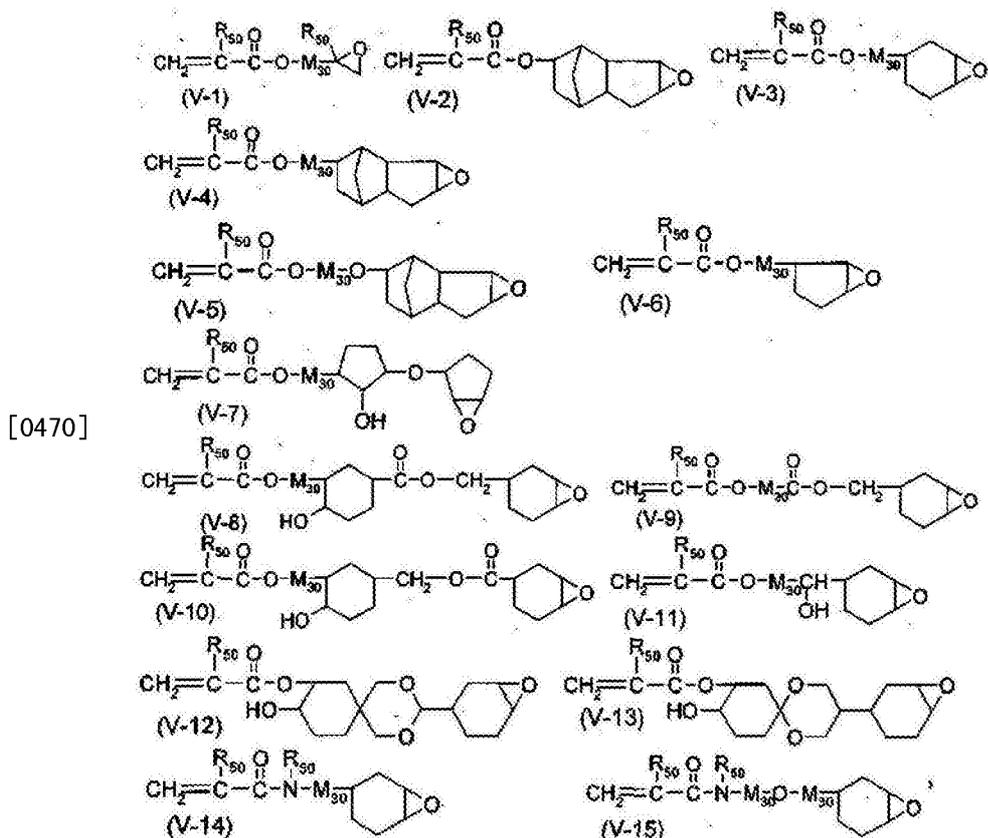
[0465] R₃₀₀和R₄₀₀相互独立地为氢、甲基、Cl或Br，M₂₀为具有1-10个碳原子的经取代或未经取代的亚烷基，x为0-5且y为1-10。这些作为组分(a)的化合物的实例描述于JP2002-206014A、JP2004-69754A、JP2004-302245A、JP2005-77451A、JP2005-316449A、JP2005-338328A和JP3754065B2中。

[0466] 上述聚合物或低聚物的分子量例如为约1,000-1,000,000，优选2,000-200,000且酸值为约10-200mg KOH/g，优选20-180mg KOH/g。

[0467] 优选可光聚合组合物包含以下化合物作为组分(a)：分子内具有至少两个乙烯属不饱和键和至少一个羧酸基团的化合物，尤其是通过将含有环氧基团的不饱和化合物添加至含有羧酸基团的聚合物的一部分羧基上获得的反应产物、或下文所示化合物与一种或多种多元酸酐的反应产物。其他优选组分(a)包含式XIV化合物与一种或多种多元酸酐的反应获得的化合物。

[0468] 其他实例为通过将含有环氧基团的不饱和化合物添加至含有羧酸基团的聚合物的一部分羧基上获得的反应产物。就含有羧酸的聚合物而言，上述粘合剂聚合物为得自不饱和羧酸化合物与一种或多种可聚合化合物的反应，例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸苄基酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯的共聚物，(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)丙烯酸苄基酯的共聚物，(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物，(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸苄基酯的共聚物，(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酸的共聚物等。

[0469] 具有环氧基团的不饱和化合物的实例于下式(V-1)-(V-15)中给出；



[0471] 其中 R_{50} 为氢或甲基, M_{30} 为具有1-10个碳原子的经取代或未经取代的亚烷基。

[0472] 在这些化合物中,尤其优选具有脂环族环氧基团的化合物,因为这些化合物与含有羧基的树脂具有高反应性,因此可缩短反应时间。这些化合物另外不会在反应过程中引起胶凝且使得可稳定地进行反应。另一方面,从敏感性和耐热性角度来看,丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸缩水甘油基酯为有利的,因为其具有低分子量且可获得高酯化转化。

[0473] 上述化合物的具体实例例如为苯乙烯、 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-环氧环己基甲基酯的反应产物。

[0474] 可使用具有羟基的不饱和化合物(例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯和单(甲基)丙烯酸甘油酯)替代上述含有环氧基团的不饱和化合物作为含有羧基的聚合物的反应物。

[0475] 其他实例为含酐聚合物的半酯,例如马来酸酐和一种或多种其他可聚合化合物的共聚物与具有醇羟基的(甲基)丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯)或具有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯(例如式(V-1)-(V-15)中所述的化合物)的反应产物。

[0476] 也可使用具有醇羟基的聚合物(例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸苄基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作为组分(a)。

[0477] 其他实例为具有末端不饱和基团的聚酯与多元酸酐的反应产物,该聚酯为由二元酸酐与具有至少两个环氧基团的化合物反应并随后与不饱和化合物进一步反应获得。

[0478] 其他实例为通过饱和或不饱和多元酸酐与通过以下方式获得的反应产物反应获得的树脂:将含有环氧基团的(甲基)丙烯酸系化合物添加至如上文所述含有羧基的聚合物的所有羧基上。

[0479] 可光聚合化合物可单独使用或以任何所需混合物形式使用。

[0480] 在滤色器抗蚀剂组合物中,可光聚合组合物中所含单体的总量基于组合物的全部固体含量(即所有无溶剂组分的量)优选为5-80重量%,尤其是10-70重量%。

[0481] 就滤色器抗蚀剂组合物中所用溶于碱性水溶液且不溶于水中的粘合剂而言,例如可使用分子内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其两种或更多种的共聚物、和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有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分子内具有一个或多个酸基和一个或多个可聚合不饱和键的小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有酸基的可聚合化合物共聚获得。酸基的实例为-COOH基团、-SO₃H基团、-SO₂NHCO-基团、酚羟基、-SO₂NH-基团和-CO-NH-CO-基团。其中尤其优选具有-COOH基团的高分子化合物。

[0482] 优选地,滤色器抗蚀剂组合物中的有机聚合物粘合剂包含碱溶性共聚物,其包含至少一种不饱和有机酸化合物(例如丙烯酸、甲基丙烯酸等)作为可加聚单体单元。优选使用不饱和有机酸酯化合物(例如丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯)、苯乙烯等作为用于聚合物粘合剂的另一种共聚单体以平衡性能如碱溶性、粘着刚性(adhesion rigidity)、耐化学性等。

[0483] 有机聚合物粘合剂可为无规共聚物或嵌段共聚物,例如如US5368976中所述。

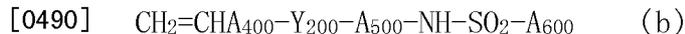
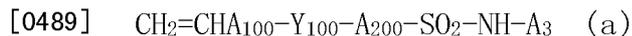
[0484] 分子内具有一个或多个-COOH基团和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合化合物的实例为(甲基)丙烯酸、2-羧基乙基(甲基)丙烯酸、2-羧基丙基(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙基]酯、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基丙基]酯、马来酸单[2-(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、甲基富马酸、马来酸酐和 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯。

[0485] 乙烯基苯磺酸和2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸为具有一个或多个-SO₃H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。

[0486] 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)丙烯酰胺为具有一个或多个-SO₂NHCO-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。

[0487] 分子内具有一个或多个酚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基苯基(甲基)丙烯酰胺、二羟基苯基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基苯基苯基羰基氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基苯基氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基苯基硫基乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟基苯基羰基氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸二羟基苯基氧基乙基酯和(甲基)丙烯酸二羟基苯基硫基乙基酯。

[0488] 分子内具有一个或多个-SO₂NH-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式(a)或(b)代表的化合物:



[0491] 其中Y₁₀₀和Y₂₀₀各自代表-COO-、-CONA₇₀₀-或单键;A₁₀₀和A₄₀₀各自代表H或CH₃;A₂₀₀和A₅₀₀各自代表任选地具有取代基的C₁-C₁₂亚烷基、亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基、或插入醚基团和硫醚基团的C₂-C₁₂亚烷基、亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基;A₃₀₀和A₆₀₀各自代表H、任选地具有取代基的C₁-C₁₂烷基、环烷基、芳基或芳烷基;且A₇₀₀代表H、任选地具有取代基的C₁-C₁₂烷基、环烷基、芳基或芳烷基。

[0492] 具有一个或多个-CO-NH-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成为包含-CO-NH-CO-基团的高分子化合物,其中环为与主链一起形成。此外,也可使用各自具有-CO-NH-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,例如N-乙酰基甲基丙烯酰胺、N-丙酰基甲基丙烯酰胺、N-丁酰基甲基丙烯酰胺、N-戊酰基甲基丙烯酰胺、N-癸酰基甲基丙烯酰胺、N-十二烷酰基甲基丙烯酰胺、N-苯甲酰基甲基丙烯酰胺、N-(对甲基苯甲酰基)甲基丙烯酰胺、N-(对氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺、N-(萘基羰基)甲基丙烯酰胺、N-(苯基乙酰基)甲基丙烯酰胺和4-甲基丙烯酰基氨基邻苯二甲酰亚胺;和具有与这些甲基丙烯酸衍生物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-CO-NH-CO-基团的化合物。

[0493] 具有一个或多个可聚合不饱和键且不含有酸基的可聚合化合物的实例包括具有可聚合不饱和键的化合物,其选自(甲基)丙烯酸酯,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)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸羟基丁基酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸二羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基苯基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯、甲氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙基酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲基(丙烯酸异冰片基酯)、(甲基)丙烯酸二环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基缩水甘油基酯、(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、聚氯苯乙烯、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基醚、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、硼酸乙烯酯、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、乙酸烯丙基

酯、丙烯酸丙基酯、丁酸烯丙基酯、新戊酸烯丙基酯、苯甲酸烯丙基酯、己酸烯丙基酯、硬脂酸烯丙基酯、乙酰乙酸烯丙基酯、乳酸烯丙基酯；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、乙烯基羟基乙基醚、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)丙烯酸酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二乙基己基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二环己基(甲基)丙烯酸酰胺、N,N-二苯基(甲基)丙烯酸酰胺、N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟基乙基-N-甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酸酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酸酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酸酰胺、N-庚基(甲基)丙烯酸酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙基己基(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酸酰胺-环己基、N-苄基(甲基)丙烯酸酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酸酰胺、N-甲苯基(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟基苯基(甲基)丙烯酸酰胺、N-萘基(甲基)丙烯酸酰胺、N-苯基磺酰基(甲基)丙烯酸酰胺、N-甲基苯基磺酰基(甲基)丙烯酸酰胺和N-(甲基)丙烯酸基吗啉、二丙酮丙烯酸酰胺、N-羟甲基丙烯酸酰胺、N-丁氧基丙烯酸酰胺；聚烯烃型化合物，例如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等；(甲基)丙烯腈、甲基异丙烯基酮、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、单巴豆酸甘油酯；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。

[0494] 共聚物的优选实例为(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯和(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)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物，(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯的共聚物，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸羟基苯基酯的共聚物，(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)丙烯酸苄基酯、(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)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸和聚苯乙烯大单体的共聚物，(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯和聚苯乙烯大单体的共聚物，(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯和聚苯乙烯大单体的共聚物，(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯和聚(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-羟基乙基酯和聚苯乙烯大单体的共聚物，(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯和聚(甲基)丙烯酸甲酯大单体的共聚物，N-苯基马来酰亚胺、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸和苯乙烯的共聚物，(甲基)丙烯酸苄基酯、(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)丙烯酸烯丙基酯、(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)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺、单(甲基)丙烯酸甘油酯和苯乙烯的共聚物,(甲基)丙烯酸苄基酯、 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、单(甲基)丙烯酸甘油酯和苯乙烯的共聚物以及(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸、N-环己基马来酰亚胺和苯乙烯的共聚物。

[0495] 也可使用羟基苯乙烯均聚物或共聚物或线型酚醛清漆型酚树脂、例如聚(羟基苯乙烯)和聚(羟基苯乙烯-co-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化酚线型酚醛清漆树脂。更具体而言,其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马来酸共聚物,这些共聚物各自描述于例如JP59-44615-B4(本文所用术语“JP-B4”指经审查日本专利公开)、JP54-34327-B4、JP58-12577-B4和JP54-25957-B4、JP59-53836-A、JP59-71048-A、JP60-159743-A、JP60-258539-A、JP1-152449-A、JP2-199403-A和JP2-199404-A中,且这些共聚物可进一步与胺反应,例如如US5650263中所公开;此外,可使用侧链上具有羧基的纤维素衍生物,且尤其优选(甲基)丙烯酸苄基酯和(甲基)丙烯酸的共聚物以及(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸和其他单体的共聚物,例如如US4139391、JP59-44615-B4、JP60-159743-A和JP60-258539-A中所述。

[0496] 就上述有机粘合剂聚合物中具有羧酸基团的那些而言,出于改进光敏性、涂覆膜强度、耐涂覆溶剂性和耐化学性和与基材的粘着性的目的,可使一些或所有羧酸基团与(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯或环氧(甲基)丙烯酸酯反应以获得可光聚合有机粘合剂聚合物。实例公开于JP50-34443-B4和JP50-34444-B4、US5153095、T.Kudo等,J. Appl. Phys. (第37卷(1998),第3594-3603页)、US5677385和US5650233中。

[0497] 粘合剂的重均分子量优选为500-1,000,000,例如3,000-1,000,000,更优选为5,000-400,000。

[0498] 这些化合物可单独使用或以两种或更多种的混合物形式使用。光敏树脂组合物中粘合剂的含量基于全部固体物质优选为10-95重量%,更优选15-90重量%。

[0499] 此外,在滤色器中,每一色彩的总固体组分可含有离子杂质清除剂,例如具有环氧基团的有机化合物。总固体组分中离子杂质清除剂的浓度通常为0.1-10重量%。

[0500] 滤色器的实例,尤其就颜料与离子杂质清除剂的上述组合在EP320264中给出。应理解EP320264中所述滤色器配制剂中的本发明光敏引发剂,即式I化合物可替代三嗪引发剂化合物。

[0501] 本发明组合物可额外包含交联剂(其通过酸活化,例如如JP10-221843A中所述)和以热方式或通过光化辐射产生酸且活化交联反应的化合物。

[0502] 本发明组合物也可包含潜在颜料,在加热处理含有潜在颜料的光敏图案或涂料期间,这些潜在颜料转变为细分散颜料。可在含有潜在颜料的可光成像层曝光或显影后进行加热处理。这些潜在颜料为可溶性颜料前体,其可借助例如如US5879855中所述的化学、热、光解或辐射诱导性方法转变为不溶性颜料。这些潜在颜料的此转变可通过添加在光化曝光下产生酸的化合物或通过添加酸性化合物至组合物中来增强。因此,也可制备包含本发明组合物中的潜在颜料的滤色器抗蚀剂。

[0503] 滤色器抗蚀剂的实例、这些抗蚀剂的组成和加工条件参见T.Kudo等, Jpn.J.Appl.Phys.第37卷(1998)3594;T.Ku-do等, J.Photopolym.Sci.Technol.第9卷(1996)109;K.Kobayashi, Solid State Technol.1992年11月, 第S15-S18页;US5368976; US5800952; US5882843; US5879855; US5866298; US5863678; JP06-230212A; EP320264; JP09-269410A; JP10-221843A; JP01-090516A; JP10-171119A、US5821016、US5847015、US5882843、US5719008、EP881541或EP902327。

[0504] 本发明光敏引发剂可用于滤色器抗蚀剂中,例如上文以实例给出的那些,或可部分或完全地替代这些抗蚀剂中的已知光敏引发剂。本领域熟练技术人员应理解,本发明新光敏引发剂的用途并不限于上文所给出滤色器抗蚀剂实例的具体粘合剂树脂、交联剂和配制剂,而是可结合任意自由基可聚合组分与染料或有色颜料或潜在颜料组合使用以形成光敏滤色器油墨或滤色器抗蚀剂。

[0505] 因此,本发明主题也为通过以下方式制备的滤色器:在透明基材上提供红色、绿色和蓝色(RGB)色彩组件(colour element)和任选地黑色矩阵(均包含光敏树脂和颜料)并在基材表面上或在滤色器层表面上提供透明电极,其中该光敏树脂包含多官能丙烯酸酯单体、有机聚合物粘合剂和如上文所述式I或I'光聚合引发剂或式I或I'化合物的光敏引发剂混合物。单体和粘合剂组分以及合适颜料如上文所述。在制造滤色器时,透明电极层可施加于透明基材表面上或可提供于红色、绿色和蓝色像元和黑色矩阵的表面上。透明基材例如为可在表面上额外具有电极层的玻璃基材。

[0506] 优选在不同色彩的色彩区之间施加黑色矩阵以改进滤色器的对比度。

[0507] 如上文所述本发明光敏组合物也适于制备滤色器的黑色矩阵。该黑色矩阵组合物包含例如本发明的式I光敏引发剂化合物、有机粘合剂,尤其是有机粘合剂(其为具有羧基的环氧丙烯酸酯树脂)、黑色着色材料、聚合物分散剂,尤其是含有碱性官能团的聚合物分散剂。

[0508] 本领域熟练技术人员熟悉这些配制剂。如上文所述合适黑色矩阵组合物和组分(除光敏引发剂外)的实例在JP专利No.3754065中给出,该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0509] 代替使用光敏组合物形成黑色矩阵并通过成图案曝光(即借助合适掩模)将黑色光敏组合物光刻图案化以形成黑色图案,从而隔开透明基材上的红色、绿色和蓝色区,另一选择为可使用无机黑色矩阵。可通过合适成像方法由沉积(即溅射)金属(即铬)膜于透明基材上形成这些无机黑色矩阵,例如利用光刻图案化借助抗蚀刻剂蚀刻未受抗蚀刻剂保护区中的无机层且随后再除去残余抗蚀刻剂。

[0510] 有不同方法了解如何可在滤色器制造过程中且在哪一步骤中施加黑色矩阵。可在形成如上文所述红色、绿色和蓝色(RGB)滤色器之前将黑色矩阵直接施加于透明基材上,或可在基材上形成RGB滤色器后施加黑色矩阵。

[0511] 在用于液晶显示器的滤色器的不同实施方案中,根据US626796,也可将黑色矩阵施加于与带有RGB滤色器组件的基材相对的基材上,该基材通过液晶层与前者隔开。

[0512] 若在施加RGB滤色器组件和任选地黑色矩阵后沉积透明电极层,则可在沉积电极层之前将额外罩面膜作为保护层施加于滤色器层上,例如如US5650263中所述。

[0513] 为形成滤色器的罩面层,采用光敏树脂或热固性树脂组合物。也可使用本发明光

敏组合物来形成这些罩面层,因为该组合物的固化膜在平滑性、硬度、耐化学性和耐热性,尤其是可见区中的透明度、与基材的粘着性和在上面形成透明导电膜(例如ITO膜)的合适性方面优异。在产生保护层时,要求应由基材除去保护层于例如用于切割基材的划线和固体图象传感器的结合垫(bonding pad)上的多余部分,如JP57-42009A、JP1-130103A和JP1-134306A中所述。就此而言,使用上述热固性树脂难以选择性形成具有良好精确度的保护层。然而,光敏组合物允许通过光刻容易地除去保护层的多余部分。

[0514] 本领域熟练技术人员应明了本发明光敏组合物可用于产生红色、绿色和蓝色像素和黑色矩阵,用于制造滤色器,与上述加工差异、可施加的额外层且滤色器的设计差异无关。不应将使用本发明组合物来形成有色组件视为受限于这些滤色器的不同设计和制造方法。

[0515] 本发明光敏组合物可合适地用于形成滤色器,但不应限于此应用。其也可在显示器应用和显示器组件中用于记录材料、抗蚀剂材料、保护层、介电层、漆和印刷油墨。

[0516] 本发明光敏组合物也适于制造液晶显示器且更特殊而言反射型液晶显示器中的层间绝缘层或介电层,该显示器包括具有薄膜晶体管(TFT)作为开关器件的主动矩阵型显示器和无开关器件的被动矩阵型。

[0517] 近年来,液晶显示器因厚度小且重量轻已广泛用于例如袖珍型电视机和终端通信器件。尤其需要无需使用背光的反射型液晶显示器,因为其超薄且重量轻,且其可显著降低功率消耗。然而,即使由当前可获得的透射型彩色液晶显示器除去背光并将光反射板添加至显示器的下表面,仍会引起问题,因为光利用效率低,且不可能具有实际亮度。作为此问题的解决方案,已提出用于提高光利用效率的各种反射型液晶显示器。例如某一反射型液晶显示器经设计以包括具有反射功能的像素电极。

[0518] 反射型液晶显示器包括绝缘基材和与该绝缘基材间隔开的相对基材。用液晶填充基材之间的空间。在绝缘基材上形成栅极电极,并用栅极绝缘膜覆盖栅极电极与绝缘基材。然后,在栅极电极上方的栅极绝缘膜上形成半导体层。也在与半导体层接触的栅极绝缘膜上形成源电极和漏电极。源电极、漏电极、半导体层与栅极电极彼此协作以由此构成底栅极型TFT作为开关器件。

[0519] 形成覆盖源电极、漏电极、半导体层与栅极绝缘膜的层间绝缘膜。在漏电极上形成贯穿层间绝缘膜的接触孔。在层间绝缘膜与接触孔的内部侧壁上形成由铝制成的像素电极。TFT的漏电极最终经由层间绝缘膜与像素电极接触。层间绝缘层通常经设计以具有粗糙表面,由此像素电极用作反射板,其扩散光以获得较宽可视角(可视角)。

[0520] 反射型液晶显示器因将像素电极用作光反射板而显著提高光使用效率。

[0521] 在上述反射型液晶显示器中,通过光刻将层间绝缘膜设计为具有凸出部分和凹陷部分。为以微米级表面粗糙度形成并控制凸出部分和凹陷部分的精细形状且形成接触孔,使用利用正性和负性光致抗蚀剂的光刻方法。对于这些抗蚀剂而言,本发明组合物尤其合适。

[0522] 本发明光敏组合物可进一步用于制造控制液晶显示器面板中液晶部分的单元间隙(cell gap)的间隔物。由于通过液晶显示器中液晶层传送或反射的光的性能取决于单元间隙,因此像素数组的厚度精确度和均一性对于液晶显示器单元的性能而言为关键参数。在液晶单元中,通过稀疏地分布直径为约数微米的玻璃或聚合物球作为位于基材之间的间

隔物将单元中基材之间的间隔维持恒定。由此将间隔物固定于基材之间以将基材之间的距离维持在恒定值。间隔物的直径决定该距离。间隔物确保基材之间的最小间隔；即，其防止基材之间的距离减小。然而，其不能防止基材彼此分离，即不能防止基材之间的距离增加。额外地，此使用间隔珠粒的方法具有以下问题：间隔珠粒直径的均一性且难以将间隔珠粒均匀分散于面板上、以及非均一定向和亮度和/或光学孔径的降低，此取决于间隔物在像素数组区域上的位置。具有大图象显示面积的液晶显示器最近引起许多关注。然而，增加液晶单元的面积通常会扭曲构成该单元的基材。液晶的层结构往往因基材变形而受损。因此，甚至在使用间隔物来维持基材之间的间隔恒定时，仍会因显示器遭受干扰而不能实行具有大图象显示面积的液晶显示器。代替上述间隔物球体分散方法，已提出在单元间隙中形成柱作为间隔物的方法。在此方法中，形成在像素数组区域与对电极之间的区域中作为间隔物的树脂柱以形成规定单元间隙。利用光刻的具有粘着性能的光敏材料通常用于例如滤色器的制造过程。此方法在以下方面优于使用间隔珠粒的常规方法：可自由控制间隔物的位置、数量和高度。近年来，随着触控面板型液晶显示器（例如移动音频播放器和手持式游戏平台）的普及，对液晶面板的机械应力也增加。由于对控制单元间隙以提高机械强度的间隔物的要求变得强烈，因此使用多间隔物方法。根据多间隔物方法，当单元间隙因外侧压力而变窄时，通常向控制单元间隙的主间隔物添加下部子间隔物以支撑单元间隙抵抗外部应力。多间隔物可通过主间隔物随液晶在低温条件下收缩并防止液晶内部产生气泡。

[0523] 使用例如半色调掩模在相同步骤中形成含有主间隔物和子间隔物的多间隔物，如JPA-2011065133中所述。本发明光敏组合物适于使用半色调掩模的制造方法。

[0524] 在彩色液晶显示器面板中，在滤色器组件的黑色矩阵下非成像区中形成这些间隔物。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。

[0525] 用于产生用于滤色器的具有间隔物的保护层的光敏组合物公开于JP2000-81701A中且用于间隔物材料的干膜型光致抗蚀剂也公开于JP11-174459A和JP11-174464A中。如文献中所述，光敏组合物液体膜和干膜光致抗蚀剂至少包含碱溶性或酸溶性粘合剂聚合物、自由基可聚合单体和自由基引发剂。在一些情况下，可额外包括可热交联组分，例如环氧化物和羧酸。

[0526] 使用光敏组合物来形成间隔物的步骤如下：将光敏组合物施加至基材（例如滤色器面板）上且在预烘烤该基材后，借助掩模将其暴露于光下。然后，用显影剂使基材显影并将其图案化以形成所需间隔物。当组合物含有一些热固性组分时，通常进行后烘烤以将该组合物热固化。

[0527] 本发明可光固化组合物因高敏感性而适于生产用于液晶显示器（如上文所述）的间隔物。

[0528] 本发明光敏组合物也适于制造用于液晶显示器面板、图象传感器等中的微透镜数组。

[0529] 微透镜为显微被动光学组件，其装配于主动光电子器件上，例如检测器、显示器和发光器件（发光二极管、横向和垂直腔激光）以改进其光学输入或输出质量。其应用领域较宽且覆盖领域如电信、信息技术、音频-视频服务、太阳能电池、检测器、固态光源和光学互连件。

[0530] 当前光学系统使用多种技术来获得微透镜与微光学器件之间的有效耦合。

[0531] 微透镜数组用于将照射光聚集于非发光显示器件(例如液晶显示器件)的像元区域上以增加显示器的亮度,用于聚集入射光或作为用于例如传真等中所用线图象传感器的光电转化区域上形成图象的装置以改进这些器件的敏感性,和用于形成要印刷于液晶打印机或发光二极管(LED)打印机中所用的光敏装置上的图象。

[0532] 最常见应用为其用以改进固态图象传感器件(例如电荷耦合器件(CCD))的光检测器数组的效率的用途。在检测器数组中,希望各检测器组件或像素中收集尽可能多的光。若将微透镜置于各像素的顶部上,则透镜收集入射光并将其聚焦于小于透镜尺寸的主动区上。

[0533] 根据现有技术,可通过多种方法产生微透镜数组;对于其中的每一个,均可采用本发明组合物。

[0534] (1)获得凸透镜的方法,其中通过常规光刻技术等热塑性树脂上绘制呈平面构型的透镜的图案,且随后将热塑性树脂加热至树脂软化点以上的温度以具有流动性,由此引起图案边缘弛垂(所谓的“回流”)(例如参见JP60-38989A、JP60-165623A、JP61-67003A和JP2000-39503A)。在此方法中,当所用热塑性树脂具有光敏性时,透镜图案可通过使此树脂暴露于光下来获得。

[0535] (2)通过使用模具或压模形成塑料或玻璃材料的方法。在此方法中可使用可光固化树脂和热固性树脂作为透镜材料(例如参见W099/38035)。

[0536] (3)基于以下现象形成凸透镜的方法,其中当通过使用对准器使光敏树脂暴露于呈所需图案的光下时,未反应单体由未曝光区域移至曝光区域,从而使曝光区域溶胀(例如参见Journal of the Research Group in Microoptics Japanese Society of Applied Physics, Colloquium in Optics, 第5卷,第2期,第118-123页(1987)和第6卷,第2期,第87-92页(1988))。

[0537] 在支撑基材的上表面上形成光敏树脂层。此后,借助使用单独遮蔽掩模,用来自汞灯等的光照射光敏树脂层的上表面,以使光敏树脂层暴露于光下。因此,光敏树脂层的曝光部分溶胀成凸透镜形状以形成具有多个微透镜的聚光层。

[0538] (4)获得凸透镜的方法,其中通过接近式曝光技术使光敏树脂暴露于光下,其中不使光掩模与树脂接触,以使图案边缘模糊,从而使得光化学反应产物量的分布取决于图案边缘的模糊程度(例如参见JP61-153602A)。

[0539] (5)产生透镜效应的方法,其中使光敏树脂暴露于具有特殊强度分布的光下以形成取决于光强度的折射率分布图案(例如参见JP60-72927A和JP60-166946A)。

[0540] 本发明光敏组合物可用于任意上述方法中以使用可光固化树脂组合物形成微透镜数组。

[0541] 特殊技术种类集中于在热塑性树脂如光致抗蚀剂中形成微透镜。实例由Popovic等公开于参考文献SPIE898,第23-25页(1988)中。称为回流技术的技术包括通过例如在光敏树脂(例如光致抗蚀剂)中进行光刻在热塑性树脂中确定透镜足迹(lenses' footprint)和随后将此材料加热至其回流温度以上的步骤。在回流前,表面张力将光致抗蚀剂岛牵引至体积等于原始岛的球形帽内。此帽为平凸微透镜。该技术的优点尤其为简单性、重现性和直接整合于发光光电子器件或光检测光电子器件的顶部上的可能性。

[0542] 在一些情况下,在回流前在矩形图案化透镜单元上形成罩面层以避免树脂岛中间

弛垂,而不会在回流步骤中回流至球形帽中。罩面层用作永久性保护层。涂料层也由光敏组合物制成。也可通过使用模具或压模制造微透镜数组,例如如EP0932256中所公开。制造平面微透镜数组的方法如下:将脱模剂涂覆于压模的成型表面上,该表面上紧密排列有凸起部分,并将具有高折射率的可光固化合成树脂材料固定于压模的成型表面上。接下来,将玻璃板基材推挤至合成树脂材料上,由此铺展合成树脂材料,并通过用紫外辐射进行辐照或通过加热来固化合成树脂材料并使其成型以形成凸微透镜。此后,剥离压模。然后,额外将具有低折射率的可光固化合成树脂材料涂覆于凸微透镜上作为粘着层,并将制成覆盖玻璃板的玻璃基材推挤至合成树脂材料上,由此铺展该材料。然后将合成树脂材料固化并最终形成平面微透镜数组。

[0543] 如US5969867中所公开,应用使用模具的类似方法来产生棱镜片,其用作彩色液晶显示器面板的背光单元的一部分以提高亮度。将一侧上形成棱镜列的棱镜片安装于背光单元的发光表面上。为制造棱镜片,将活性能量射线可固化组合物浇注并铺展于透镜模具中,该透镜模具由金属、玻璃或树脂制成且形成棱镜列等的透镜形状,此后,将透明基材片置于该组合物上且使来自活性能量射线发射源的活性能量射线穿过该片材辐照以进行固化。然后由透镜模具释放所制备透镜片以获得透镜片。

[0544] 用于形成透镜部分的活性能量射线可固化组合物必须具有多种性能,包括与透明基材的粘着性和合适光学特性。

[0545] 现有技术中至少具有一些光致抗蚀剂的透镜对于一些应用而言为不希望的,因为光谱的蓝色端中的透光性较差。由于本发明可光固化组合物在热与光化学方面具有低黄化性能,因此其适于产生如上文所述的微透镜数组。

[0546] 新辐射敏感性组合物也适于用于等离子显示器面板(PDP)的生产过程的光刻步骤,尤其适于条形阻挡层(barrier rib)、磷光体层和电极的成像形成过程。

[0547] PDP为借助气体放电发射光而显示图象和信息的平面显示器。已知面板的构建和操作方法有两种类型,即DC(直流电)型和AC(交流电)型。

[0548] 通过举例简要解释DC型彩色PDP的原理。在DC型彩色PDP中,位于两个透明基材(通常为玻璃板)之间的空间通过置于透明基材间的晶格条形阻挡层分成许多小单元。将放电气体(例如He或Xe)密封于单独单元中。在各单元的后壁上存在磷光体层,其在通过放电气体放电产生的紫外光激发时,发射三种原色的可见光。在两个基材的内面上,电极设置为在相关单元内彼此相对。通常,由透明导电材料(例如NESA玻璃)膜形成阴极。当在这些于前壁和后壁上形成的电极之间施加高压时,密封于单元中的放电气体诱导等离子放电且借助由此辐射的紫外光诱发红色、蓝色和绿色荧光组件发射光并实现图象显示。在全彩色显示系统中,上述红色、蓝色和绿色的三原色的三种荧光组件一起形成一种像元。

[0549] DC型PDP中的单元通过晶格的条形阻挡层组件分开,而AC型PDP中的单元通过于基材的各面上彼此平行排列的条形阻挡层分开。在任意情况下,单元均通过条形阻挡层分开。这些条形阻挡层意欲将发光放电限制在固定区内以排除相邻放电单元之间的假放电或串音并确保理想显示。

[0550] 本发明组合物也可应用于产生一层或多层可为单色或多色的材料用于图象记录或图象再现(拷贝、翻印)。此外,这些材料适于彩色打样体系。在此技术中,可施加含有微胶囊的配制剂且对于图象产生而言,可在热处理后进行辐射固化。这些系统和技术及其应用

公开于例如US5376459中。

[0551] 式I化合物也合适作为全息数据储存应用中的光敏引发剂。这些光敏引发剂在用蓝色激光辐射辐照后产生自由基并引发单体聚合,此适于全息数据储存。蓝色激光的波长范围为390-420nm,优选400-410nm,尤其405nm。全息储存系统(全息记录媒介)用于例如记录并以快速访问时间检索大量数据。本发明光敏引发剂尤其例如适于例如如W003/021358中所述的系统。

[0552] 全息数据储存系统优选包括低折射率基质前体和高折射率可光聚合单体的基质网络。

[0553] 基质前体和光活性单体可经选择以使得(a)基质前体由其在固化期间聚合的反应独立于光活性单体由其在模式(例如数据)写入期间聚合的反应,和(b)基质聚合物与由光活性单体聚合所产生的聚合物(光聚合物)可彼此相容。认为基质为在光记录材料(即基质材料)与光活性单体、光敏引发剂和/或添加剂显现至少约 10^5 Pa、通常约 10^5 Pa至约 10^9 Pa的弹性模数时形成。

[0554] 媒介基质通过原位聚合形成,其在保持“溶解”和未反应的可光聚合单体存在时以交联网络形式产生。含有未反应可光聚合单体的基质也可通过其他手段(例如通过使用其中均匀分布光反应性液体单体的固体树脂基质材料)形成。然后,单色曝光产生全息图案,其根据光强度分布使固体预形成基质中的光反应性单体聚合。未反应单体(其中光强度为最低)扩散穿过基质,从而产生折射率调节,其由单体折射率与基质折射率之间的差和单体的相对体积分数来确定。记录层的厚度为数微米至1毫米。由于这些厚全息数据储存层而需要光敏引发剂兼有高光反应性与低吸光度,以使该层在激光波长下为透明,从而确保光聚合程度取决于至记录层中的曝光深度尽可能地小。

[0555] 发现本发明的光敏引发剂兼有高反应性与405nm下的低吸光度且适于此应用。也可将染料和敏化剂添加至配制剂中。用于蓝色激光辐射的合适染料和敏化剂例如为香豆素、咕吨酮、噻吨酮,参见上文列举。

[0556] 尤其相关的为噻吨酮、香豆素和二苯甲酮,如上文所给出列举中第1项、第2项和第3项下所述。

[0557] 发现光敏引发剂允许厚层中的单体进行光聚合(此为具有高敏感性的全息数据储存所需)并产生对蓝色激光辐射敏感的记录层。当以2-8wt%的浓度将光敏引发剂施加于20微米厚度的光敏层中时,其在激光波长下使包含光敏引发剂的层产生小于0.4,优选小于0.2的吸光度。

[0558] 光敏引发剂尤其适于制备光学制品(例如光学波导)或全息记录媒介,其包含例如如上文所述的聚合物和有机光敏引发剂,在340-450nm范围内的UV波长下具有最大吸光度,其中折射率对比调节的敏感性大于 $3 \times 10^{-6} \Delta n / (\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 。例如聚合物通过使包含组分1和组分2的材料聚合来形成,其中组分1包含NCO封端的预聚物且组分2包含多元醇。组分1例如为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、亚甲基二环己基异氰酸酯、亚甲基二环己基异氰酸酯的衍生物。组分2例如为氧化丙烯的多元醇。优选地,光活性单体为丙烯酸酯单体。在此媒介中,通过写入诱导的皱缩度通常小于0.25%。

[0559] 进一步光固化对于印刷极为重要,因为油墨干燥时间为图形产品生产速度的关键

因素,且应为约几分之一秒。UV可固化油墨对于丝网印刷和平板油墨尤其重要。

[0560] 如上文已提及,新混合物也极其适于产生印刷板。此应用使用例如可溶性线性聚酰胺或苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊二烯橡胶、含有羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基醇或氨基甲酸酯丙烯酸酯与可光聚合单体(例如丙烯酰胺和/或甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯)和光敏引发剂的混合物。使这些体系的膜和板(湿或干)曝光于印刷原件的负片(或正片),且随后使用适当溶剂或水溶液洗去未固化部分。

[0561] 采用光固化的另一领域为金属(在此情况下,例如金属板和管、罐或瓶盖)的涂料和聚合物涂料(例如基于PVC的地面或墙面覆盖物)的光固化。纸涂料的光固化的实例为卷标、唱片套和书皮的无色上漆。

[0562] 也令人关注的是新光敏引发剂在固化由复合组合物制成的成型制品中的用途。复合化合物由用光固化配制剂浸渍的自支撑基质材料(例如玻璃纤维织物或例如植物纤维)构成[参见K.-P.Mieck,T.Reussmann,Kunststoffe 85(1995),366-370]。当使用新化合物产生包含复合化合物的成型部分时,获得高水平的机械稳定性和耐久性。新化合物也可在模制、浸渍和涂覆组合物中用作光固化剂,例如如EP7086所述。这些组合物的实例为凝胶涂层树脂(其受到关于固化活性和耐黄化性的严格要求)和纤维增强模制物(例如为平面或具有纵向或横向褶皱的光漫射面板)。用于产生这些模制物的技术(例如手工积层、喷雾积层、离心浇注或长丝缠绕)由P.H.Selden描述于例如“**Glasfaserverstärkte Kunststoffe**”,第610页,Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York1967中。可通过这些技术产生的制品的实例为船只、具有玻璃纤维增强塑料双面涂料的纤维板或粗纸板面板、管道、容器等。模制、浸渍和涂覆组合物的其他实例为用于含有玻璃纤维(GRP)的模制物(例如褶皱片和纸压层)的UP树脂凝胶涂层。纸压层可基于尿素树脂或三聚氰胺树脂。在产生压层之前,在载体(例如膜)上产生凝胶涂层。新可光固化组合物也可用于浇注树脂或用于嵌埋制品,例如电子组件等。

[0563] 本发明的组合物和化合物可用于产生全息图、波导、光开关,其中利用辐照区与未辐照区之间的折射率差的产生。

[0564] 使用可光固化组合物对于成像技术和信息载体的光学产生也至关重要。在这些应用中,如上文所述,施加至载体的层(湿或干)为借助例如光掩模用UV或可见光成图象来辐照,且通过用显影剂处理来除去该层的未曝光区。也可通过电沉积将可光固化层施加至金属上。曝光区经由交联聚合且因此不溶并保持于载体上。适当着色产生可见图象。若载体为金属化层,则该金属可在曝光和显影后蚀刻掉未曝光区或通过电镀增强。以此方式可产生电子电路和光致抗蚀剂。当用于图象形成材料中时,新光敏引发剂在产生所谓的印出图象方面提供优异性能,其中辐照诱导色彩变化。使用不同染料和/或其无色形式来形成这些印出图象,且这些印出图象系统的实例可参见例如W096/41240、EP706091、EP511403、US3579339和US4622286。

[0565] 新光敏引发剂也适于可光图案化组合物,该组合物用于形成通过顺序堆积方法产生的多层电路板的介电层。

[0566] 如上文所述本发明提供组合物以及方法,其用于产生着色和未着色漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、粘着剂、压敏粘着剂、牙科组合物、凝胶涂层,用于电子器件的光致抗蚀剂、抗电镀剂、抗蚀刻剂,液体膜和干膜二者,阻焊剂,作为用以制造用于多种显示器

应用的滤色器的抗蚀剂,用以在等离子显示器面板(例如条形阻挡层、磷光体层、电极)、电致发光显示器和LCD(例如层间绝缘层、间隔物、微透镜数组)制造过程中产生结构的抗蚀剂,用于全息数据储存(HDS),作为用于包封电气和电子组件的组合物,用于制造磁性记录材料、微机械部件、波导、光学开关、镀覆掩模、蚀刻掩模、彩色打样体系、玻璃纤维光缆涂料、丝网印刷模版,用于借助立体石印产生三维物体,和作为图象记录材料,用于全息记录、微电子电路、脱色材料,用于图象记录材料的脱色材料,用于使用微胶囊的图象记录材料,作为用于形成印刷电路板的顺序堆积层中的介电层的光致抗蚀剂材料;其中该方法包括用在150-600nm的电磁辐射或用电子束或用X射线辐照如上文所述组合物。

[0567] 用于照相信息记录的基材包括例如聚酯膜、乙纤维素或聚合物涂覆纸;用于平板印刷印版的基材为经特殊处理的铝,用于产生印刷电路的基材为覆铜层压,且用于产生集成电路的基材例如为硅晶片。用于照相材料和平板印刷印版的光敏层的层厚度通常为约0.5 μm 至10 μm ,而对于印刷电路而言,其为0.1 μm 至约100 μm 。在涂覆基材后,通常通过干燥除去溶剂,以在基材上留下光致抗蚀剂涂层。

[0568] 可通过对基材施加液体组合物、溶液或悬浮液来进行对基材的涂覆。溶剂的选择和浓度主要取决于组合物的类型和涂覆技术。溶剂应为惰性,即其应不与组分进行化学反应且应能够在涂覆后在干燥过程中再次除去。合适溶剂的实例为酮、醚和酯,例如甲基乙基酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮、二噁烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯和3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸2-甲氧基丙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、2-戊酮和乳酸乙酯。

[0569] 借助已知涂覆技术(例如通过旋涂、浸涂、刀涂、幕涂、刷涂、喷雾(尤其通过静电喷雾)和反向辊涂)以及借助电泳沉积将溶液均匀地施加至基材上。也可将光敏层施加至临时柔性载体上,且随后通过经由层压转移该层来涂覆最终基材,例如覆铜电路板或玻璃基材。

[0570] 基材(层载体)的施加量(涂层厚度)和性能取决于所需应用领域。涂层厚度范围通常包含约0.1 μm 至超过100 μm 的值,例如0.1 μm 至1cm,优选0.5-1000 μm 。

[0571] 在涂覆基材后,通常通过干燥除去溶剂,以在基材上留下基本上干燥的光致抗蚀剂的抗蚀剂膜。

[0572] 新组合物的光敏性通常可在约150-600nm,例如190-600nm(UV-vis区)中延伸。例如在日光或人工光源的光中存在合适辐射。因此,使用大量类型差别很大的光源。点光源和数组光源(“灯毯”)均合适。实例为碳弧灯、氙弧灯、可能具有金属卤化物掺杂物的低-、中-、高-和超高压汞灯(金属-卤素灯)、微波刺激的金属蒸气灯、准分子灯、超光化荧光管、荧光灯、氙白炽灯、电子闪光灯、照相用泛光灯、发光二极管(LED)、电子束和X射线。灯与欲曝光的本发明基材之间的距离可取决于意欲应用和灯的类型和输出量有所不同且可例如为2-150cm。激光光源(例如准分子激光,例如于157nm曝光下的F₂准分子激光、于248nm下曝光的KrF准分子激光和于193nm下曝光的ArF准分子激光)也合适。也可采用可见区中的激光。

[0573] 术语“成图象”曝光包括借助包含预定图案的光掩模(例如滑片、铬掩模、模版掩模或光罩)的曝光、以及借助激光或光束的曝光,该激光或光束例如在计算机控制下于经涂覆基材表面上移动且以此方式产生图象。用于此目的的合适UV激光曝光系统由例如Etec和Orbotech(DP-100TM DIRECT IMAGING SYSTEM)提供。激光光源的其他实例例如为准分子激

光,例如于157nm下曝光的F₂准分子激光、于248nm下曝光的KrF准分子激光和于193nm下曝光的ArF准分子激光。其他合适的为固态UV激光(例如来自ManiaBarco的Gemini、来自PENTAX的DI-2050)和具有405nm输出的紫外激光二极管(来自PENTAX的DI-2080、DI-PDP)。也可采用可见区中的激光。且也可通过电子束来达成计算机控制辐照。也可使用由可经逐像素(pixel by pixel)寻址的液晶制成的掩模来产生数字图象,例如如由A.Bertsch, J.Y.Jezequel, J.C.Andre于Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, 第275-281页中和K.-P.Nicolay于Offset Printing 1997, 6, 第34-37页中所述。

[0574] 在成图象曝光材料后且在显影前,可有利用地进行短时热处理。在显影后,可进行热后烘烤以使组合物硬化并除去所有痕量溶剂。所用温度通常为50-250°C,优选80-220°C;热处理持续时间通常为0.25-60分钟。

[0575] 可光固化组合物可额外用于产生印刷板或光致抗蚀剂的方法中,例如如DE4013358中所述。在该方法中,在成图象辐照之前、同时或之后,不使用掩模使组合物短时暴露于波长为至少400nm的可见光下。

[0576] 在曝光和热处理(若进行)后,利用显影剂以本身已知的方式除去光敏涂层的未曝光区。

[0577] 如已提及,可通过碱水溶液或有机溶剂使新组合物显影。尤其优选合适的水性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。若需要,也可将少量润湿剂和/或有机溶剂添加至这些溶液中。可少量添加至显影剂液体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。取决于基材,也可使用溶剂例如有机溶剂或如上文所述碱水溶液与这些溶剂的混合物作为显影剂。尤其有用的用于溶剂显影的溶剂包括甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丙醇、丁醇、二丙酮醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丁基醚、二甘醇二甲基醚、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、乙酸正丁基酯、苄基醇、丙酮、甲基乙基酮、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,可将水添加至这些溶剂中,直至仍获得澄清溶液且维持光敏组合物未曝光区的足够溶解度的程度。

[0578] 因此,本发明也提供使含有乙烯属不饱和双键的化合物(即含有至少一个乙烯属不饱和双键的单体化合物、低聚化合物或聚合化合物)光聚合的方法,其包含向这些化合物中添加至少一种如上文所述的式I光敏引发剂和用电磁辐射,尤其是波长为150-600nm,尤其是190-600nm的光,用电子束或用X射线辐照所得组合物。

[0579] 换言之,向这些含有乙烯属不饱和双键的化合物中添加至少一种如上文所述的式I光敏引发剂和用电磁辐射,尤其是波长为150-600nm,尤其是190-600nm的光,用电子束或用X射线辐照所得组合物。

[0580] 本发明进一步提供在至少一个表面上用如上文所述组合物涂覆的经涂覆基材,并描述照相产生浮凸图象的方法,其中使涂覆基材遭受成图象曝光且随后利用显影剂除去未曝光部分。成图象曝光可通过辐照借助掩模或借助激光或电子束来实现,如上文所述。此情形下的特殊优点为上文已提及的激光束曝光。

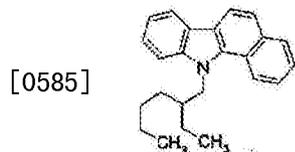
[0581] 本发明化合物具有良好热稳定性、低挥发性、良好储存稳定性和高溶解性且也适

于在空气(氧)存在时进行光聚合。此外,其在光聚合后仅引起组合物中的低黄化。

[0582] 以下实施例更详细地阐释本发明。除非另有说明,否则与在说明书的其余部分和权利要求书中一样,份数和百分比以重量计。若在以下实施例中提及具有三个以上碳原子的烷基而不提及任意具体异构体,则在每种情况下均意指正异构体。

[0583] 实施例11-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]乙酮肟O-乙酸酯的合成

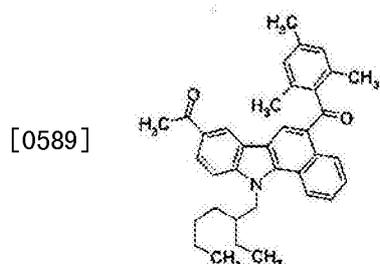
[0584] 1.a11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑



[0586] 11H-苯并[a]咔唑可根据一些程序(例如SYNLETT,2006,7,1021中所述的程序)来制备。通过¹H-NMR光谱(CDC1₃)来证实该结构。 δ [ppm]:7.29(td,1H),7.44(td,1H),7.53(td),7.57-7.61(m,3H),7.66(d,1H),8.01(d,1H),8.11-8.15(m,3H),8.77(br,1H)。

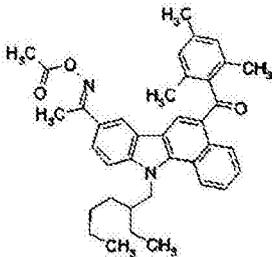
[0587] 在0°C下向DMF(3ml)中的11H-苯并[a]咔唑(0.70g;3.22mmol)中添加氢化钠(0.19g;4.67mmol)。在0°C下搅拌1h后,在0°C下添加1-溴-2-乙基己烷(1.24g;6.44mmol),且在室温下将混合物搅拌过夜。将反应混合物倾于冰水中,且用AcOEt(乙酸乙酯)将粗产物萃取两次。用H₂O和盐水洗涤合并的有机层,经MgSO₄干燥,且在真空中浓缩并干燥,以粗产物得到黄色液体(1.08g)。产物不经进一步纯化而用于下一反应中。通过¹H-NMR光谱(CDC1₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.80-0.92(m,6H),1.16-1.47(m,8H),2.27(m,1H),4.65-4.69(m,2H),7.27(td,1H),7.44-7.59(m,4H),7.66(d,1H),8.02(d,1H),8.14(d,1H),8.18(d,1H),8.54(d,1H)。

[0588] 1.b1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]乙酮



[0590] 在0°C下向CH₂Cl₂(20ml)中的11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑(0.42g;1.27mmol)中添加2,4,6-三甲基苯甲酰氯(0.23g;1.27mmol)和AlCl₃(0.17g;1.27mmol)。在室温下搅拌2.5小时后,在0°C下添加乙酰氯(0.17g;1.31mmol)和AlCl₃(0.19;1.40mmol),且在室温下将混合物搅拌3小时。将反应混合物倾于冰水中,且用CH₂Cl₂将粗产物萃取两次。用水和盐水洗涤合并的有机层,经MgSO₄干燥,且浓缩,得到米色固体(0.45g;75%)。通过¹H-NMR光谱(CDC1₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.82(t,3H),0.90(t,3H),1.18-1.45(m,6H),2.20(s,6H),2.29-2.30(m,1H),2.41(s,3H),2.72(s,3H),4.74-4.77(m,2H),6.98(s,2H),7.58(d,1H),7.70-7.79(m,2H),8.10(dd,1H),8.39(s,1H),8.60(d,1H),8.64(d,1H),9.53(d,1H)。

[0591] 1.c1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]乙酮脒O-乙酸酯

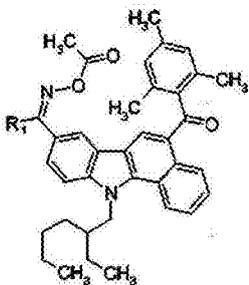


[0592]

[0593] 向在80°C下温热的甲苯(5ml)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)(0.85ml)中的1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]乙酮(0.49g;0.95mmol)中添加乙酸钠(93.5mg;1.14mmol)和羟基氯化铵(78.9mg;1.14mmol),且然后,在100°C下将混合物搅拌过夜。在0°C下冷却反应混合物后,向其中添加三乙胺(0.145g;1.43mmol)和乙酰氯(0.11g;1.43mmol),且然后在室温下将混合物搅拌2小时。在完成反应后,将反应混合物添加至水中。然后,用甲苯萃取粗产物。用水和盐水洗涤有机层,经MgSO₄干燥,且浓缩,得到残余物。用叔丁基甲基醚洗涤此残余物,得到白色固体(0.33g;60%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.82(t,3H),0.89(t,3H),1.19-1.39(m,8H),2.26(s,6H),2.27-2.30(m,1H),2.29(s,3H),2.39(s,3H),2.50(s,3H),4.72-4.76(m,2H),6.96(s,2H),7.16-7.18(m,1H),7.24-7.27(m,1H),7.57(d,1H),7.69-7.77(m,2H),7.87(dd,1H),8.31(s,1H),8.38(s,1H),8.64(d,1H),9.53(d,1H)

[0594] 实施例2-17:

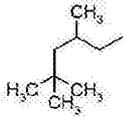
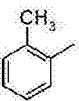
[0595] 通常根据如实施例1.b中所公开的程序利用相应烷酰基氯或芳酰基氯替代乙酰氯来制备实施例2-17的化合物的相应二酮中间体。具体而言,利用3-氯丙酰氯与2,4,6-三甲基苯甲酰氯反应后与相应醇盐或烷基硫醇盐反应来制备实施例11-14的中间体。此外,在实施例14的情况下,通过用间氯过苯甲酸实施氧化将硫化物转变为砜。利用氯乙酰氯替代3-氯丙酰氯,随后使其与相应烷基硫醇盐或羧酸反应来制备实施例15和16的中间体。利用2-丁烯酰氯来制备实施例17的二酮中间体。尽管各脒化和接下来的酯化根据如实施例1.c和1.d中所公开的程序来实施,但实施例3-8中的脒化利用吡啶替代甲苯与NMP的混合溶剂在100°C下实施。实施例3-8的化合物以异构体混合物获得,但其他实施例的化合物以单一组分获得。



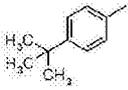
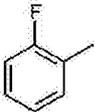
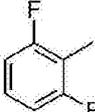
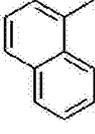
[0596]

[0597] 表1:

[0598]

实施例	R ₁	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]
2		0.81-0.93(m), 1.21-1.37(m), 1.84-1.94(m), 2.20(s), 2.26(s), 2.27-2.33(m), 2.39(s), 2.91-2.93(m), 4.71-4.76(m), 6.96(s), 7.57(d), 7.68(s), 7.77(m), 7.87(d), 8.25(s), 8.36(s), 8.64(d), 9.50(d)
3		0.81(t), 0.88(t), 1.16-1.41(m), 2.04(s), 2.13(s), 2.18(s), 2.20(s), 2.23-2.27(m), 2.39(s), 4.68-4.72(m), 6.95(s), 7.14(d), 7.23-7.45(m), 7.51(d), 8.30(s), 8.36(s), 8.51(s), 8.64(d), 8.67(d), 9.51(d), 9.58(d)

[0599]

4		0.81-0.94(m), 1.19(s), 1.27(s), 1.33(s), 1.40(s), 1.41-1.46(m), 2.05(s), 2.13(s), 2.18(s), 2.19(s), 2.35(s), 2.36(s), 4.70-4.74(m), 4.76-4.78(m), 6.92(s), 6.92(s), 7.28(d), 7.38-7.43(m), 7.46-7.50(m), 7.62(d), 7.70-7.77(m), 7.94(s), 8.28(s), 8.33-8.34(m), 8.35(s), 8.63(d), 8.66(d), 5.21(d), 9.56(d)
5		0.81(t), 0.87(t), 1.17-1.39(m), 2.09(s), 2.20(s), 2.22-2.31(m), 2.38(s), 4.70-4.73(m), 6.94(s), 7.20-7.28(m), 7.42-7.44(m), 7.48-7.54(m), 7.68-7.77(m), 8.35(s), 8.42(s), 8.63(d), 9.52(dd) ¹⁹ F-NMR光谱(CDC ₃) δ[ppm]; -110.97
6		0.81(t), 0.88(t), 1.18-1.40(m), 2.05(s), 2.11(s), 2.20(s), 2.38(s), 4.70-4.73(m), 6.95(s), 7.06(t), 7.47-7.53(m), 7.69-7.76(m), 8.36(s), 8.46(d), 8.63(d), 9.51(dd) ¹⁹ F-NMR光谱(CDC ₃) δ[ppm]; -109.73
7		0.76-0.81(m), 0.84-0.90(m), 1.17-1.36(m), 1.83(s), 2.19(s), 2.22-2.28(m), 2.39(s), 4.66-4.69(m), 6.94(s), 7.31-7.45(m), 7.51-7.60(m), 7.67-7.76(m), 7.95-8.00(m), 8.36(s), 8.59-8.62(m), 9.52(dd)
8		0.83(t), 0.87-0.96(m), 1.22-1.47(m), 2.04(s), 2.05(s), 2.19(s), 2.28-2.33(m), 2.37(d), 4.75-4.99(m), 6.93(s), 7.00-7.03(m), 7.05(dd), 7.08-7.10(m), 7.23-7.25(m), 7.48-7.49(m), 7.50(d), 7.59(s), 7.63(s), 7.65(s), 7.70-7.79(m), 7.96(d), 8.21(s), 8.29(s), 8.66(d), 9.56(d), 9.59(dd)
9		0.81(t), 0.89(t), 1.12-1.39(m), 1.57-1.62(m), 1.80-1.89(m), 2.20(s), 2.27-2.30(m), 2.38(s), 2.93-2.97(m), 4.68-4.79(m), 6.96(s), 7.57(d), 7.68-7.77(m), 7.82(d), 8.29(s), 8.37(s), 8.64(d), 9.55(d)
10		0.82(t), 0.89(t), 1.21-1.42(m), 2.21(s), 2.27-2.28(m), 2.40(s), 2.60(t), 3.26(t), 4.10(q), 4.72-4.76(m), 6.96(s), 7.58(d), 7.69-7.79(m), 8.30(s), 8.37(s), 8.64(d), 9.53(d)
11		0.82(t), 0.89(t), 1.17-1.44(m), 1.60-1.62(m), 1.74-1.75(m), 1.92-1.95(m), 2.21(s), 2.28-2.32(m), 2.39(s), 2.70-2.77(m), 3.20-3.24(m), 4.72-4.76(m), 6.96(s), 7.58(d), 7.69-7.80(m), 8.31(s), 8.37(s), 8.64(d), 9.53(d)
12		0.82(t), 0.86-0.91(m), 1.17-1.44(m), 2.17(s), 2.19(s), 2.21(s), 2.27-2.30(m), 2.38(s), 3.08-3.12(m), 3.23-3.27(m), 4.72-4.75(m), 6.96(s), 7.23-7.30(m), 7.55(d), 7.65-7.77(m), 8.30(s), 8.37(s), 8.64(d), 9.52(dd)

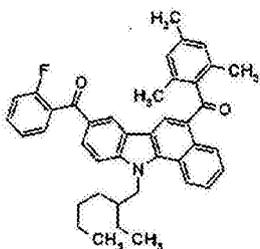
[0600]

13		0.82(t), 0.90(t), 1.11(d), 1.18-1.43(m), 1.72-1.79(m), 2.20(s), 2.27-2.31(m), 2.38(s), 2.88-2.92(m), 3.25(d), 3.28-3.30(m), 3.35-3.39(m), 4.20(t), 4.72-4.76(m), 6.95(s), 7.59(d), 7.60-7.78(m), 7.84(dd), 8.35(d), 8.41(s), 8.65(d), 9.54(d)
14		0.82-0.91(m), 1.19-1.42(m), 1.82(m), 2.20(s), 2.30(s), 2.38(s), 3.01(t), 3.21(t), 3.48(t), 4.73(m), 6.96(s), 7.60(d), 7.71-7.80(m), 8.35(s), 8.37(s), 8.63(d), 9.51(s)
15		0.64(t), 0.82(t), 0.86-0.90(m), 1.19-1.15(m), 2.04-2.14(m), 2.20(s), 2.28(s), 2.39(s), 4.58-4.80(m), 5.41(s), 7.56(s), 7.70-7.76(m), 8.25(d), 8.35(s), 8.64(d), 9.56(dd)
16		0.82(t), 0.89(t), 1.14(d), 1.18-1.44(m), 1.73-1.81(m), 2.21(s), 2.29(s), 2.39(s), 3.27(d), 3.37-3.41(m), 4.12(s), 4.23(t), 4.71-4.75(m), 6.96(s), 7.59(d), 7.60-7.77(m), 7.87(dd), 8.38(s), 8.62(d), 9.52(d)
17		0.79-0.84(m), 0.87-0.91(m), 1.14-1.43(m), 1.81(s), 2.18(s), 2.21(s), 2.27-2.31(m), 2.38(s), 3.26-3.29(m), 4.70-4.79(m), 4.81-4.94(m), 6.96(s), 7.60(d), 7.69-7.76(m), 7.88(d), 8.38-8.91(m), 8.64(d), 9.50(d)

[0601] 实施例18{11-(2-乙基己基)-8-[2-(2-甲氧基乙氧基)苯甲酰基]-11H-苯并[a]咔唑-5-基}-(2,4,6-三甲基苯基)甲酮肟O-乙酸酯的合成

[0602] 18.a[11-(2-乙基己基)-8-(2-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基}-(2,4,6-三甲基苯基)甲酮

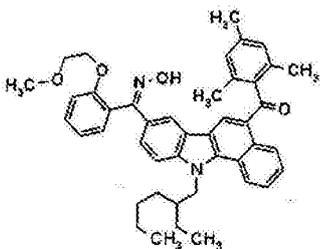
[0603]



[0604] 在0℃下向CH₂Cl₂(400ml)中的11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑(47.16g; 143.0mmol)中添加2,4,6-三甲基苯甲酰氯(27.45g; 150.0mmol)和AlCl₃(20.00g; 150.0mmol)。在室温下搅拌2小时后,在0℃下添加AlCl₃(22.93g; 172.0mmol)且逐滴添加2-氟苯甲酰氯(23.78g; 150.0mmol),且然后在室温下将混合物搅拌3小时。将反应混合物倾于冰水中,且用CH₂Cl₂将粗产物萃取两次。用水和盐水洗涤合并的有机层,经MgSO₄干燥。在向其中添加230ml正己烷后,通过浓缩除去CH₂Cl₂,得到米色固体。通过过滤收集该固体,并用正己烷洗涤,且随后将其干燥,得到米色固体(81.81g; 95.7%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.84(t),0.89(t),1.18-1.42(m),2.20(s),2.28-2.31(m),2.40(s),4.72-4.76(m),6.96(s),7.19(t),7.29(t),7.52-7.60(m),7.70-7.84(m),8.38(s),8.63-8.66(m),9.56(d); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃). δ [ppm]:-111.58

[0605] 18.b[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-[2-(2-甲氧基乙氧基)苯基]甲酮肟的合成

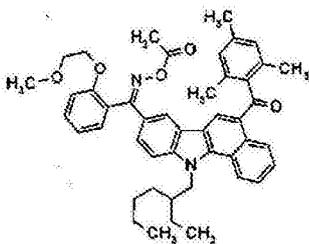
[0606]



[0607] 在室温下向吡啶(10ml)中的11-(2-乙基己基)-8-(2-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咪唑-5-基-(2,4,6-三甲基苯基)甲酮(5.98g; 10.0mmol)中添加2-甲氧基乙醇(2.28g; 30.00mmol)和叔丁醇钾(1.68g; 15.00mmol)。在80℃下加热该混合物,且将其搅拌3.5小时。向反应混合物中添加羟基氯化铵(2.08g; 30.00mmol),且随后在100℃下将混合物搅拌过夜。在室温下将其冷却后,将反应混合物倾于200ml水中。通过过滤收集沉淀固体,且随后用CH₃OH洗涤。以白色固体获得所需化合物,产率为71%(4.73g)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.81(t), 0.87(t), 1.17-1.43(m), 2.18(s), 2.26-2.28(m), 2.36(s), 2.39(s), 2.96(s), 3.08(t), 3.11(t), 3.45(t), 3.81(t), 4.08(t), 4.65-4.75(m), 6.87(d), 6.93(s), 7.03-7.12(m), 7.24-7.26(m), 7.36-7.47(m), 7.50-7.51(m), 7.57(br), 7.67-7.76(m), 8.27(d), 8.30(d), 8.33(s), 8.62(d), 9.55(dd), 9.59(dd)。

[0608] 18.c[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咪唑-8-基]-[2-(2-甲氧基乙氧基)苯基]甲酮肟O-乙酸酯的合成

[0609]

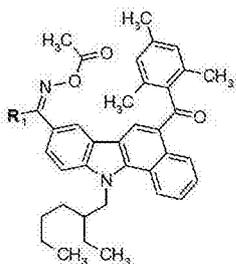


[0610] 在0℃下向丙酮(20ml)中的(11-(2-乙基己基)-8-{羟基亚氨基-[2-(2-甲氧基乙氧基)苯基]甲基}-11H-苯并[a]咪唑-5-基)-(2,4,6-三甲基苯基)甲酮(2.59g; 3.87mmol)中添加三乙胺(0.78g; 7.74mmol)和乙酰氯(0.61g; 7.74mmol)。将混合物搅拌2小时。在完成反应后,将反应混合物添加至水中。然后,用叔丁基甲基醚萃取粗产物。用水和盐水洗涤有机层,经MgSO₄干燥,且浓缩,得到残余物。用叔丁基甲基醚将此残余物重结晶,得到白色固体(2.00g; 73%)。产物由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.81(t), 0.87(t), 1.16-1.43(m), 2.06(s), 2.10(s), 2.18(s), 2.19(s), 2.27-2.32(m), 2.38(s), 2.94(s), 3.08(t), 3.14(s), 3.22(s), 3.45(t), 3.82(t), 4.05(t), 4.69-4.74(m), 6.89(d), 6.94(s), 7.05(t), 7.14(dd), 7.39-7.49(m), 7.67-7.77(m), 8.26(s), 8.33(s), 8.36(s), 8.63(d), 9.54(dd), 9.59(dd)

[0611] 实施例19-41:

[0612] 实施例19-41的化合物的相应二酮中间体为用单-或二氟化苯甲酰氯来制备。然后,根据如实施例18b和18c所公开的程序来制备肟和肟酯且以异构体混合物形式来获得肟酯。化合物及其性能收集于下表2中。

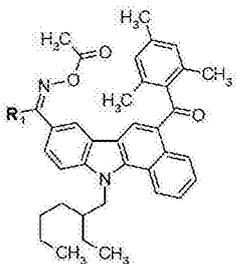
[0613] 表2:



[0614]

实施例	R ₁	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
19		0.78-0.90(m), 1.15-1.42(m), 2.06(s), 2.07(s), 2.18(s), 2.19(s), 2.22-2.32(m), 2.38(s), 2.39(s), 3.74(q), 4.00(q), 4.69-4.76(m), 6.84(d), 6.94(s), 7.00-7.05(m), 7.42-7.51(m), 7.60(d), 7.67-7.76(m), 8.20(s), 8.30(s), 8.36(s), 8.45(s), 8.62(d), 9.54(d), 9.60(d)
20		0.77-0.92(m), 1.19-1.41(m), 2.06(s), 2.18(s), 2.19(s), 2.22-2.30(m), 2.36(s), 2.39(s), 2.41(s), 2.44(s), 3.01(d), 3.16-3.22(m), 3.30-3.34(m), 4.49-4.53(m), 4.69-4.76(m), 6.90(d), 6.94(s), 6.98-7.09(m), 7.15(dd), 7.38-7.46(m), 7.51(d), 7.69-7.76(m), 8.15(dd), 8.18(s), 8.30(s), 8.36(s), 8.37(s), 8.44(s), 8.62(d), 8.70(d), 9.55(d), 9.58(d)

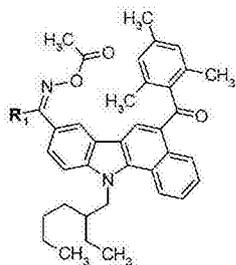
[0615] 表2:



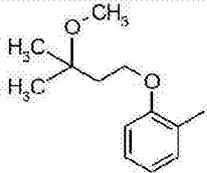
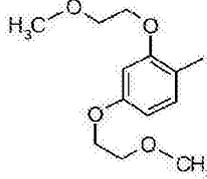
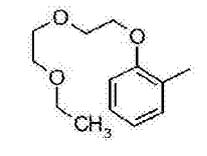
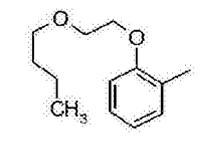
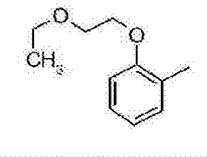
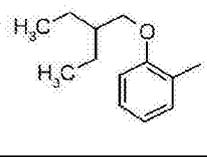
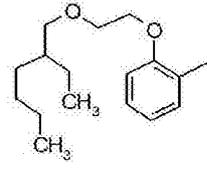
[0616]

实施例	R ₁	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
21		0.78-0.93(m), 1.17-1.54(m), 1.26(s), 2.05(s), 2.13(s), 2.19(s), 2.38(s), 3.73(t), 3.72(t), 4.09(t), 4.13(t), 4.68-4.73(m), 6.78(d), 6.83(d), 6.88(s), 6.95(s), 6.98(d), 7.31(m), 7.43(d), 7.68(d), 7.69-7.74(m), 8.25(s), 8.29(s), 8.38(s), 8.52(s), 8.63(m), 9.50(d), 9.57(d)
22		0.79-0.96(m), 1.17-1.45(m), 1.34(d), 1.40(d), 2.02(s), 2.14(s), 2.17(s), 2.19(s), 2.35(s), 2.36(s), 4.59-4.64(m), 4.72-4.82(m), 6.85(d), 6.93(m), 7.32(d), 7.41(d), 7.48(d), 7.54(d), 7.61(d), 7.68-7.76(m), 7.90(s), 8.27(s), 8.36(s), 8.37(s), 8.64(d), 8.67(d), 9.52(d), 9.56(d)
23		0.80-0.98(m), 1.23(s), 1.26(s), 1.20-1.53(m), 2.02(s), 2.13(s), 2.18(d), 2.36(d), 3.71(t), 3.76(t), 4.10(t), 4.15(t), 6.89(d), 6.93(d), 6.99(d) 7.32(d) 7.38(d), 7.39(d), 7.46(d), 7.53(d), 7.60(d), 7.70-7.79(m), 7.89(s), 8.27(s), 8.36(s), 8.39(s), 8.63-8.67(m), 9.53(d), 9.53(m), 9.56(d)
24		0.82(t), 0.87(t), 1.16-1.56(m), 2.05(s), 2.19(s), 2.26-2.29(m), 2.39(s), 4.30-4.34(t), 4.65-4.77(m), 5.39-5.65(tt), 6.95(s), 7.01(d), 7.15-7.20(m), 7.39(d), 7.46-7.53(m), 7.70-7.77(m), 8.35(s), 8.42(s), 8.63(d), 9.51(d) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; -140.66, -126.32
25		0.81(t), 0.87(t), 1.21-1.38(m), 2.05(s), 2.20(s), 2.26-2.29(m), 2.39(s), 3.41(t), 4.00(t), 4.64-4.76(m), 6.85(s), 7.03-7.06(m), 7.14(d), 7.67-7.77(m), 8.37(s), 8.47(s), 8.63(d), 9.55(d),
26		0.83(t), 0.86(t), 1.16-1.42(m), 1.60-1.68(m), 2.05(s), 2.19(s), 2.26-2.29(m), 2.39(s), 3.59-3.61(m), 3.93-3.98(m), 4.65-4.76(m), 6.95(s), 7.03-7.07(m), 7.15(dd), 7.39-7.47(m), 7.68-7.76(m), 8.36(s), 8.45(s), 8.63(d), 9.54(d),

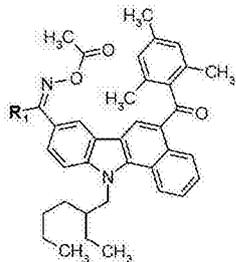
[0617] 表2:



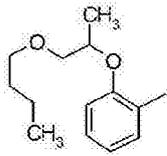
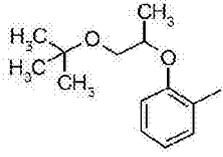
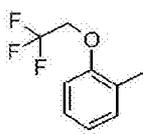
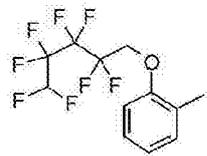
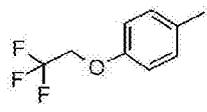
[0618]

实施例	R ₁	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
27		0.81(t), 0.87(t), 1.17-1.42(m), 2.05(s), 2.20(s), 2.20-2.28(m), 2.39(s), 3.06(s), 4.03(t), 4.64-4.76(m), 6.95(s), 7.02-7.06(m), 7.13(d), 7.38(d), 7.43-7.46(m), 8.37(s), 8.48(s), 8.63(d), 9.53(d),
28		0.81(t), 0.87(t), 2.05(s), 2.19(s), 2.22-2.29(m), 2.38(s), 3.14(s), 3.42(t), 3.49(s), 3.80(t), 4.00(t), 4.17(t), 4.69-4.73(m), 6.58(d), 6.64(s), 6.95(s), 7.04(d), 7.38(d), 7.47(d), 7.69-7.74(m), 8.38(s), 8.47(s), 8.62(d), 9.55(d)
29		0.83(t), 0.90(t), 1.05(t), 1.14-1.43(m), 2.10(s), 2.19(s), 2.38(s), 3.22-3.32(m), 3.86(t), 4.71-4.76(m), 6.90(d), 6.94(s), 7.06(td), 7.40-7.44(m), 7.49(s), 7.51(s), 7.56(t), 7.69-7.78(m), 8.25(d), 8.29(d), 8.36(s), 8.64(d), 9.58(dd)
30		0.72(t), 0.81(t), 0.87(t), 1.11-1.23(m), 1.25-1.38(m), 2.05(s), 2.17(s), 2.20(s), 2.22-2.32(m), 2.39(s), 3.25(t), 3.49(t), 4.05(t), 4.68-4.72(m), 6.95(s), 7.03-7.07(m), 7.11(dd), 7.38-7.47(m), 7.67-7.77(m), 8.37(s), 8.47(d), 8.63(d), 9.54(dd)
31		0.81(t), 0.84(t), 0.94(t), 1.16-1.40(m), 2.06(s), 2.20(s), 2.23-2.39(m), 2.39(s), 3.31(q), 3.50(t), 4.06(t), 4.68-4.72(m), 6.95(s), 7.04-7.07(m), 7.14(dd), 7.38-7.47(m), 7.67-7.77(m), 8.37(s), 8.46(d), 8.63(d), 9.54(dd)
32		0.61(t), 0.79-0.88(t), 1.04-1.10(m), 1.16-1.40(m), 2.05(s), 2.19(s), 2.23-2.30(m), 2.39(s), 3.77(br), 4.64-4.76(m), 6.94(s), 6.99-7.06(m), 7.17(dd), 7.37-7.46(m), 7.67-7.76(m), 8.36(s), 8.43(d), 8.63(d), 9.55(dd)
33		0.68(t), 0.76-0.89(m), 1.09-1.40(m), 2.04(s), 2.05(s), 2.20(s), 2.22-2.31(m), 2.39(s), 3.15(dd), 3.48(t), 4.06(t), 4.12(q), 4.74-4.78(m), 6.95(s), 7.03-7.09(m), 7.13(dd), 7.38-7.47(m), 7.67-7.76(m), 8.37(s), 8.47(d), 8.63(d), 9.54(dd)

[0619] 表2:

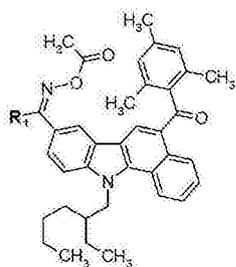


[0620]

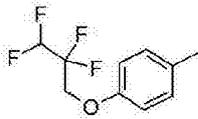
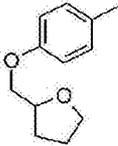
实施例	R ₁	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
34		0.75-0.93(m), 1.17-1.41(m), 2.05(s), 2.26-2.28(m), 2.39(s), 3.20-3.26(m), 3.35-3.39(m), 4.50(q), 4.68-4.73(m), 6.94(s), 7.03(td), 7.09(d), 7.14(d), 7.37-7.45(m), 7.67-7.77(m), 8.36(s), 8.45(d), 8.63(d), 9.55(dd)
35		0.78-0.89(m), 1.15-1.41(m), 2.05(s), 2.19(s), 2.27-2.28(m), 2.39(s), 3.06-3.09(m), 3.30(br), 4.42(q), 4.69-4.72(m), 6.95(s), 7.02(t), 7.08-7.15(m), 7.37-7.45(m), 7.67-7.76(m), 8.36(s), 8.45(d), 8.62(d), 9.55(dd)
36		0.80(t), 0.87(t), 1.16-1.41(m), 2.07(s), 2.10(s), 2.19(s), 2.25-2.28(m), 2.38(s), 4.32(q), 4.69-4.72(m), 6.94(s), 7.05(d), 7.15(s), 7.17(s), 7.19-7.20(m), 7.22(d), 7.26-7.27(m), 7.41-7.52(m), 7.67-7.76(m), 8.15(d), 8.29(s), 8.35(s), 8.41(s), 8.63(d), 9.52(dd), 9.57(dd) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; -73.89
37		0.81(t), 0.87(t), 1.18-1.40(m), 2.05(s), 2.09(s), 2.19(s), 2.22-2.32(m), 2.38(s), 4.30(q), 4.43(q), 4.6-4.73(m), 6.68(s), 6.70(d), 6.94(s), 7.16(d), 7.42-7.49(m), 7.69-7.76(m), 8.36(s), 8.38(s), 8.63(d), 9.49(d) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; -73.80, -73.78
38		0.80(t), 0.86(t), 1.16-1.42(m), 2.04(s), 2.05(s), 2.19(s), 2.25-2.29(m), 2.38(t), 4.40-4.46(m), 4.64-4.74(m), 5.76-6.02(m), 6.94(s), 7.04(d), 7.18-7.20(m), 7.38(dd), 7.45(s), 7.47-7.53(m), 7.67-7.76(m), 8.36(s), 8.42(d), 8.62(d), 9.52(dd) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; 137.43, 130.40, 125.42, 119.68
39		0.79-0.90(m), 0.94(t), 1.18-1.47(m), 2.04(s), 2.13(s), 2.19(d), 2.24-2.32(m), 2.36(d), 4.35-4.47(m), 4.72-4.78(m), 6.93(d), 7.03(d), 7.37-7.41(m), 7.49(d), 7.59-7.64(m), 7.70-7.77(m), 7.92(s), 8.28(s), 8.36-8.38(m), 8.63-8.68(m), 9.50-9.56(m) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; -73.85

[0621]

表2:

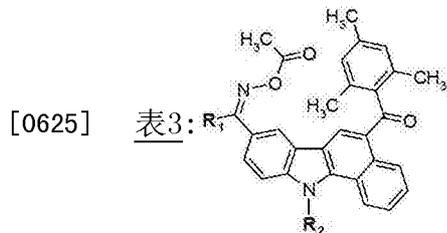


[0622]

实施例	R ₁	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm] ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]
40		0.79-0.90(m), 0.93-0.96(m), 1.18-1.47(m), 2.03(s), 2.13(s), 2.18(s), 2.20(s), 2.35(s), 2.37(s), 4.35-4.37(m), 4.67-4.78(m), 5.92-6.28(m), 6.91-6.94(m), 7.20(d), 7.35-7.41(m), 7.48(d), 7.59-7.64(m), 7.7-7.79(m), 7.92(s), 8.28(s), 8.38(s), 8.63-8.68(m), 9.51(d), 9.55(d) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; -139.12, -124.80
41		0.80(t), 0.88(t), 1.18-1.41(m), 1.78-1.83(m), 1.96-2.04(m), 2.12(s), 2.19(s), 2.26-2.29(m), 2.35(s), 2.37(s), 3.84(q), 3.99(q), 4.29-4.35(m), 4.70-4.75(m), 6.88-6.92(m), 6.94(s), 6.98(dd), 7.31-7.36(m), 7.47(d), 7.55(d), 7.67-7.76(m), 7.89(d), 8.27(s), 8.37(s), 8.41(s), 8.63(d), 9.52(dd)

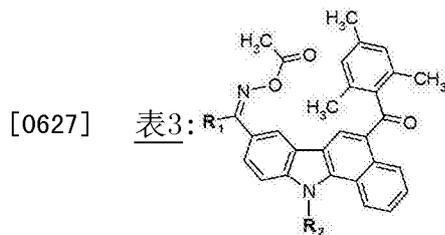
[0623] 实施例42-60:

[0624] 根据如实施例1.a中所公开的程序利用相应卤代烷或卤代烷基醚替代1-溴-2-乙基己烷引入实施例42-52化合物的N原子上的取代基。通过与1-溴-3-氯丙烷反应、随后与巯基乙酸乙酯反应来引入实施例53化合物的N原子上的取代基。通过与1-溴-6-氯己烷反应、随后与亚磷酸三乙酯反应来引入实施例54化合物的N原子上的取代基。通过与缩水甘油基异丙基醚反应、随后与乙酰氯反应来引入实施例55和56化合物的N原子上的取代基。在实施例57化合物的情况下,11-苯基-11H-苯并[a]咪唑根据如实施例1.a中所提及SYNLETT, 2006, 7, 1021中所述的程序通过用二苯基胍替代苯基胍来制备。利用溴乙醇引入实施例58化合物的N原子上的取代基。以下二酮、脲和脲酯根据如实施例18中所公开的程序来制备。实施例59的化合物通过使实施例58与丙烯酰基氯反应来制备。实施例42-53的化合物以异构体混合物获得,且其他化合物以单一组分形式获得。化合物和其性能收集于下表3中。



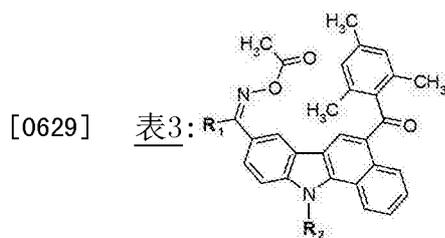
[0626]

实施例	R1	R2	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
42			0.81(t) , 0.89(t) , 1.12-1.39(m) , 1.57-1.62(m) , 1.80-1.89(m) , 2.20(s) , 2.27-2.30(m) , 2.38(s) , 2.93-2.97(m) , 4.68-4.79(m) , 6.96(s) , 7.57(d) , 7.68-7.77(m) , 7.82(d) , 8.29(s) , 8.37(s) , 8.64(d) , 9.55(d)
43			0.82(t) , 0.89(t) , 1.21-1.42(m) , 2.21(s) , 2.27-2.28(m) , 2.40(s) , 2.60(t) , 3.26(t) , 4.10(q) , 4.72-4.76(m) , 6.96(s) , 7.58(d) , 7.69-7.79(m) , 8.30(s) , 8.37(s) , 8.64(d) , 9.53(d)
44			1.10-1.14(m) , 1.89-2.00(m) , 2.06(s) , 2.10(s) , 2.18(s) , 2.19(s) , 2.38(s) , 2.94(s) , 3.13-3.15(m) , 3.47(t) , 3.83(t) , 4.06(t) , 4.77-4.81(m) , 6.95(s) , 7.03-7.07(m) , 7.13(d) , 7.40-7.45(m) , 7.72-7.78(m) , 8.23(s) , 8.31(s) , 8.37(s) , 8.51(s) , 8.57(d) , 9.56(d) , 9.60(d)
45			0.71(t) , 9.87-0.88(m) , 1.01(d) , 1.05(d) , 1.10-1.14(m) , 1.25-1.32(m) , 2.05(s) , 2.10(s) , 2.18(s) , 2.19(s) , 2.39(s) , 2.51-2.57(m) , 3.06(t) , 3.15(t) , 3.21-3.26(m) , 3.49(t) , 3.83(t) , 4.05(t) , 4.60-4.65(m) , 6.95(s) , 7.03-7.07(m) , 7.14(dd) , 7.38-7.47(m) , 7.51(d) , 7.69-7.76(m) , 8.25(d) , 8.31(s) , 8.37(s) , 8.47(d) , 8.55(dd) , 9.55(dd) , 9.60(dd)
46			0.70(t) , 1.11(t) , 1.26-1.33(m) , 1.89-2.00(m) , 2.05(s) , 2.19(s) , 2.38(s) , 3.24(t) , 3.51(t) , 4.06(t) , 4.79(t) , 6.95(s) , 7.03-7.07(m) , 7.13(dd) , 7.38-7.47(m) , 7.70-7.78(m) , 8.38(s) , 8.52(d) , 8.57(d) , 9.56(dd)

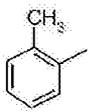
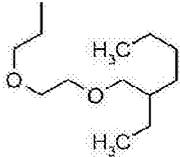
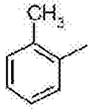
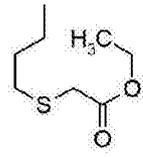
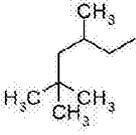
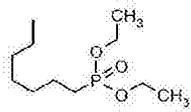
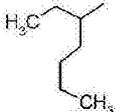
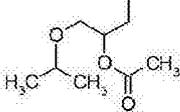
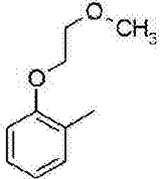
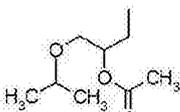


[0628]

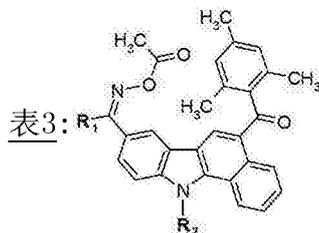
实施例	R1	R2	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
47			1.06(t), 1.11(t), 1.89-2.01(m), 2.05(s), 2.19(s), 2.38(s), 3.27-3.30(m), 3.32(d), 3.40-3.42(m), 3.61(t), 4.09(t), 4.39(t), 6.95(t), 7.03-7.07(m), 7.12(dd), 7.38(dd), 7.42-7.47(m), 7.70-7.78(m), 8.38(s), 8.53(s), 8.57(dd), 9.56(dd)
48			1.01(t), 1.03-1.09(m), 2.05(s), 2.10(s), 2.18(s), 2.38(s), 2.53-2.56(m), 3.22(s), 3.23-3.26(m), 3.29-3.36(m), 3.41-3.43(m), 3.59(t), 3.86(t), 4.09(t), 4.61(d), 6.95(s), 7.03-7.07(m), 7.13(dd), 7.39(dd), 7.42-7.47(m), 7.70-7.77(m), 8.30(s), 8.37(s), 8.47(d), 8.55(dd), 9.53(dd), 9.60(dd)
49			1.12(d), 1.18-1.19(m), 1.21-1.25(m), 1.90-2.08(m), 2.13(s), 2.17(s), 2.19(s), 2.35(s), 2.37(s), 3.52-3.57(m), 3.61-3.66(m), 3.71-3.77(m), 3.87(t), 3.92(t), 6.89(d), 6.93(d), 6.98(dd), 7.31-7.36(m), 7.42(dd), 7.46(d), 7.54(dd), 7.61(d), 7.70-7.79(m), 7.89(d), 8.27(s), 8.38(s), 8.44(d), 8.57-8.62(m), 9.55-9.60(m)
50			0.86(t), 1.29(m), 1.50(m), 2.04(s), 2.17(s), 2.19(s), 2.38(s), 3.37(t), 3.45(t), 3.51(t), 3.56(t), 3.63(t), 4.13(t), 5.00(t), 6.95(s), 7.11(d), 7.26-7.38(m), 7.54(d), 7.14-7.75(m), 8.37(s), 8.55(s), 8.63(d), 9.52(d)
51			0.85(t), 1.28(m), 1.47(m), 2.03(s), 2.17(s), 2.19(s), 2.38(s), 3.35(t), 3.50(t), 3.60(t), 4.15(t), 5.00(t), 6.95(s), 7.11(d), 7.26-7.38(m), 7.55(d), 7.71-7.76(m), 8.37(s), 8.55(s), 8.61(d), 9.52(d)



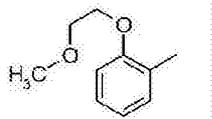
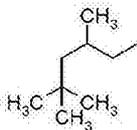
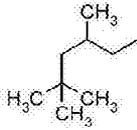
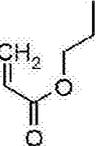
[0630]

实施例	R1	R2	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
52			0.78(t), 0.82-0.86(m), 1.17-1.31(m), 1.43-1.46(m), 2.03(s), 2.17(s), 2.19(s), 2.39(s), 3.23-3.25(m), 3.48-3.50(m), 3.61-3.63(m), 4.16(t), 4.99(t), 6.95(t), 7.12(dd), 7.26-7.36(m), 7.37-7.41(m), 7.55(d), 7.69-7.78(m), 8.37(s), 8.56(s), 8.63(dd), 9.53(dd)
53			1.23(t), 2.18(s), 2.23(s), 2.36(m), 2.40(s), 2.81(t), 4.11(q), 4.93(t), 6.95(s), 7.17(d), 7.21-7.43(m), 7.51(d), 7.70-7.78(m), 8.07(d), 8.37(s), 8.57(s), 8.61(d), 9.52(d)
54			0.86(s), 0.89(d), 1.20-1.36(m), 1.49-1.73(m), 1.90(m), 2.11(m), 2.19(s), 2.26(s), 2.38(s), 2.92(d), 4.07(m), 4.81(t), 6.95(s), 7.56(d), 7.73-7.78(m), 7.88(d), 8.27(s), 8.35(s), 8.54(d), 9.56(d)
55			0.87-1.21(m), 1.26-1.77(m), 1.92(s), 2.19(s), 2.23(s), 2.31(s), 2.75(m), 3.28(m), 3.65-3.70(m), 5.01-5.29(m), 5.64(m), 6.95(s), 7.29(d), 7.62(d), 7.64-7.78(m), 8.09(s), 8.27(s), 8.32(s), 8.85-8.89(m), 9.51-9.55(m)
56			1.20-1.29(m), 1.58(s), 1.74(s), 2.04(s), 2.08(s), 2.18(s), 2.38(s), 2.93(s), 3.14(m), 3.46(t), 3.62-3.71(m), 3.82(t), 4.05(t), 4.95-5.29(m), 5.63(m), 6.87(d), 6.93(s), 7.02-7.08(m), 7.12(d), 7.40-7.45(m), 7.56-7.75(m), 8.20(s), 8.28(s), 8.32(s), 8.40(s), 8.85-8.90(m), 9.50-9.56(m)

[0631]



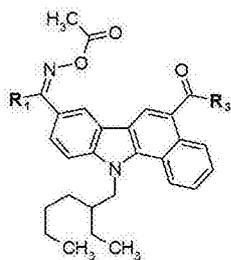
[0632]

实施例	R1	R2	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
57			2.05(s), 2.22(s), 2.40(s), 3.15(s), 3.17(s), 3.48(t), 4.05(t), 6.97-7.04(m), 7.11(dd), 7.23(dd), 7.27-7.31(m), 7.40-7.44(m), 7.50-7.52(m), 7.61-7.68(m), 8.44(s), 8.59(d), 9.47(d)
58			0.86(s), 0.88(d), 1.20-1.35(m), 1.76(m), 1.89(m), 2.19(s), 2.26(s), 2.38(s), 2.92(d), 4.37(t), 5.06(t), 6.95(s), 7.67-7.78(m), 7.87(d), 8.27(s), 8.35(s), 8.64(d), 9.55(d)
59			0.85(s), 0.89(d), 1.24-1.35(m), 1.86(m), 2.19(s), 2.26(s), 2.38(s), 2.92(d), 4.81(t), 5.17(t), 5.81(d), 5.98-6.10(m), 6.25(d), 6.95(s), 7.65(d), 7.38-7.79(m), 7.88(d), 8.28(s), 8.35(s), 8.64(d), 9.54(d)

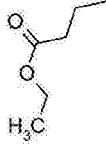
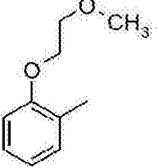
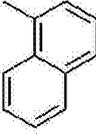
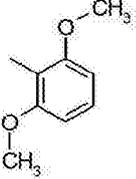
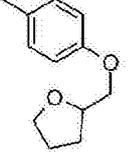
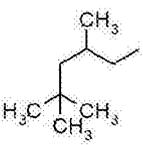
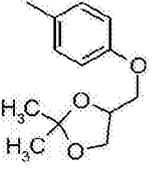
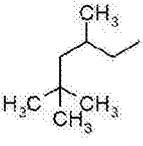
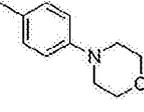
[0633] 实施例60-68:

[0634] 在实施例60的化合物的情况下,根据如实施例1.b中所公开的程序利用噻吩甲酰氯和乙基琥珀酰氯替代2,4,6-三甲基苯甲酰氯和乙酰氯来制备相应二酮中间体。然后,根据如实施例1.c中所公开的程序来制备肟和肟酯。在实施例61和62的化合物的情况下,根据如实施例18.a中所公开的程序利用1-萘甲酰氯或2,6-二甲氧基苯甲酰氯替代2,4,6-三甲基苯甲酰氯来制备相应二酮中间体,且在实施例63-68的化合物的情况下,根据如实施例18.a中所公开的程序利用4-氟苯甲酰氯替代2,4,6-三甲基苯甲酰氯来制备相应二酮中间体。然后,根据如实施例18.b和18.c中所公开的程序来制备肟和肟酯。实施例61和62的化合物以异构体混合物获得,且其他化合物以单一组分形式获得。各化合物和其性能收集于下表4中。

[0635] 表4:

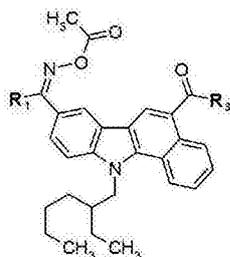


[0636]

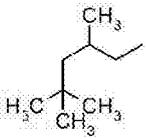
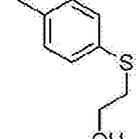
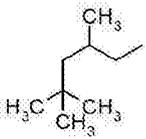
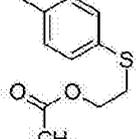
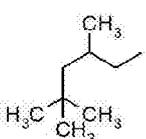
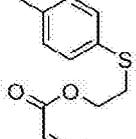
实施例	R ₁	R ₃	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
60			0.83-0.89(m), 1.21-1.45(m), 2.29(m), 2.65(t), 3.29(t), 4.11(q), 4.75(m), 7.18(t), 7.58-7.68(m), 7.78(d), 7.91(d), 8.45(s), 8.53-5.55(m), 8.62(d)
61			0.82-0.93(m), 1.20-1.44(m), 2.03(s), 2.28-2.30(m), 3.13(s), 3.21(s), 3.43(t), 4.02(t), 4.69-4.80(m), 7.00-7.04(m), 7.12(dd), 7.40(td), 7.45-7.50(m), 7.53-7.60(m), 7.62-7.71(m), 7.96-7.98(m), 8.04(d), 8.32(s), 8.07(s), 8.37(s), 8.51-8.54(m), 8.65(d), 8.95(d)
62			0.81(t), 0.86(t), 1.17-1.42(m), 2.05(s), 2.21-2.28(m), 3.71(s), 4.27-4.32(m), 4.64-4.76(m), 5.39-5.68(m), 6.68(d), 7.01(d), 7.15-7.22(m), 7.36-7.42(m), 7.46-7.55(m), 7.65-7.74(m), 8.39(d), 8.48(s), 8.60(d), 9.61(dd) ¹⁹ F-NMR光谱(CDCl ₃) δ[ppm]; -140.52, -125.68
63			0.84-0.92(m), 1.21-1.42(m), 1.82(m), 1.93-2.10(m), 2.27(m), 2.86-2.95(m), 3.84(q), 3.94(q), 4.07(d), 4.31(m), 4.76(m), 6.99(d), 7.56(t), 7.59(d), 7.64(t), 7.88(d), 7.93(d), 8.31(s), 8.38(s), 8.43(d), 8.62(d)
64			0.74-0.92(m), 1.21-1.477(m), 1.93(m), 2.26(m), 2.86-2.95(m), 3.91-4.21(m), 4.52(m), 4.74(m), 6.99(d), 7.55-7.60(m), 7.65(t), 7.87(d), 7.94(d), 8.31(s), 8.43(s), 8.44(d), 8.62(d)
65			0.83-0.94(m), 1.94(m), 2.27(m), 2.84-3.00(m), 3.36(t), 3.88(t), 4.75(m), 6.92(d), 7.53-7.66(m), 7.87(d), 7.91(d), 8.30(s), 8.40-8.43(m), 8.62(d)

[0637]

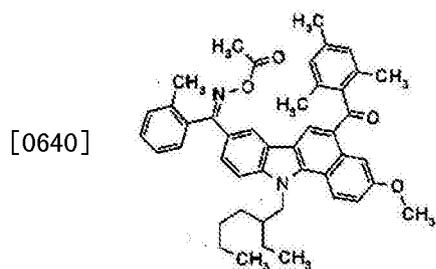
表4:



[0638]

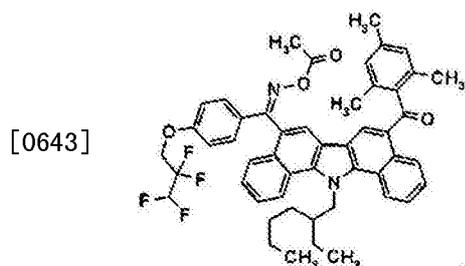
实施例	R ₁	R ₃	¹ H-NMR光谱(CDCl ₃). δ[ppm]
66			0.84-0.91(m), 1.21-1.50(m), 1.93(m), 2.14(t), 2.26(m), 2.86-3.00(m), 3.25(t), 3.88(q), 4.75(m), 7.42(d), 7.57-7.61(m), 7.66(t), 7.84-7.88(m), 8.32(s), 8.40(s), 8.52(d), 8.62(d)
67			0.75-0.91(m), 1.09-1.50(m), 1.93(m), 2.06(s), 2.27(m), 2.90-2.95(m), 3.27(t), 4.32(t), 4.74(m), 7.42(d), 7.54-7.68(m), 7.88(d), 8.34(s), 8.39(s), 8.50(d), 8.62(d)
68			0.84-0.91(m), 1.21-1.50(m), 1.93(m), 2.26(m), 2.86-2.97(m), 3.31(t), 4.41(t), 4.75(m), 5.86(d), 6.12(m), 6.42(d), 7.43(d), 7.56-7.60(m), 7.66(t), 7.88(d), 8.32(s), 8.39(s), 8.48(d), 8.63(d)

[0639] 实施例69[11-(2-乙基己基)-3-甲氧基-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]邻甲苯基甲酮肟O-乙酸酯的合成



[0641] 根据实施例1.a中所公开的程序利用6-甲氧基-1-四氢萘酮替代α-四氢萘酮来制备中间体11-(2-乙基己基)-3-甲氧基-11H-苯并[a]咔唑。根据实施例2的程序来实施接下来的反应。产物由异构体混合物构成,且通过 ¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。δ[ppm]: 0.79(t), 0.84-0.90(m), 1.15-1.43(m), 2.03(s), 2.13(s), 2.17(s), 2.19(s), 2.22-2.38(m), 2.39(s), 4.03(s), 4.05(s), 4.6-4.66(m), 6.95(s), 7.12'd), 7.29-7.42(m), 8.32(s), 8.38(s), 8.46(s), 8.52(d), 9.12(d), 9.20(d)。

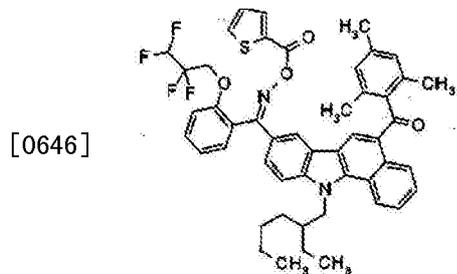
[0642] 实施例70(13-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-13H-二苯并[a,i]咔唑-8-基)-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮肟O-乙酸酯的合成



[0644] 中间体13-(2-乙基己基)-13H-二苯并[a,i]咔唑根据实施例1.a中所公开的程序用1-萘基胍盐酸盐替代苯基胍来制备。根据如实施例18中所公开的程序来实施接下来的反

应。产物由异构体混合物构成且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.53-0.61(m),0.87-0.90(m),1.24-1.32(m),1.79(d),2.04(s),2.20(s),2.21(s),2.27(s),2.36(s),2.37(s),4.31-4.37(d),5.22-5.29(m),5.88-6.18(m),6.87-6.96(m),7.50-7.52(m),7.57(d),7.64-7.80(m),8.19(s),8.25(s),8.34(s),8.58(d),8.64-8.68(m),9.44-9.46(m);¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃). δ [ppm]:-139.12,-124.78。

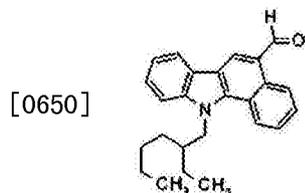
[0645] 实施例71[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮肟O-噻吩-2-甲酸酯的合成



[0647] 根据如实施例18中所公开的程序利用2,2,3,3-四氟-1-丙醇替代2-甲氧基乙醇来制备相应肟,且随后根据相同程序来制备肟酯。产物由异构体混合物构成且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.81(t),0.85-0.92(m),1.19-1.41(m),2.16(s),2.20(s),2.30(s),2.39(s),4.27(t),4.71-4.79(m),5.32-5.62(m),6.86(s),6.95(s),7.04-7.06(m),7.20-7.30(m),7.46-7.62(m),7.70-7.77(m),8.24(s),8.31(s),8.39(s),8.52(s),8.64(d),9.51(d);¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃). δ [ppm]:-140.95,-126.32。

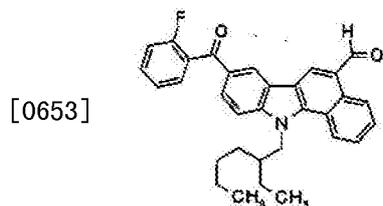
[0648] 实施例72[5-(4,5-二苯基-1H-咪唑-2-基)-11-(2-乙基己基)-11H-苯并-8-基]-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮肟O-乙酸酯的合成

[0649] 72.a11-(乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-5-甲醛的合成



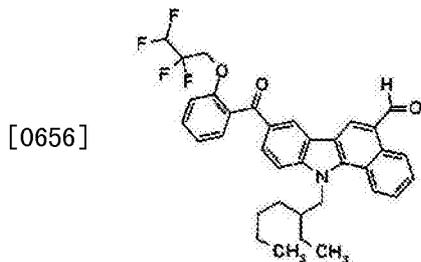
[0651] 在0°C下向DMF(7.02g,96.1mmol)中的11H-苯并[a]咔唑(3.00g,9.12mmol)中添加磷酰氯(14.0g,91.3mmol)。在搅拌2小时后,在130°C下加热混合物,且将其搅拌1小时。在室温下冷却混合物,且将其倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。经MgSO₄干燥有机层。浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得灰白色固体(1.43g,43%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.80-0.90(m),1.21-1.46(m),2.25(m),4.68(m),7.40(t),7.52-7.60(m),7.66-7.74(m),8.19(s),8.61(d),8.64(s),9.65(d),10.39(s)。

[0652] 72.b11-(2-乙基己基)-8-(2-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-5-甲醛的合成



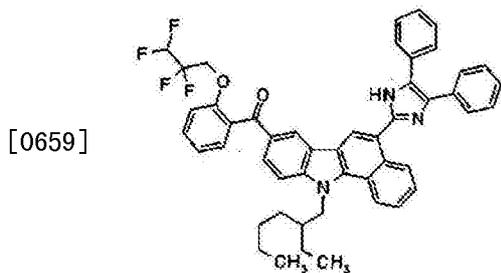
[0654] 在0℃下向CH₂Cl₂(20ml)中的11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咪唑-5-甲醛(1.40g, 3.91mmol)中添加AlCl₃(1.21g, 9.07mmol)和2-氟苯甲酰氯(0.70g, 4.41mmol)。在室温下搅拌17小时后,将反应混合物倾于冰水上。用CH₂Cl₂萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得灰白色固体(1.76g, 93%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.82-0.91(m), 1.17-1.43(m), 2.24(m), 4.69(m), 7.25(t), 7.33(t), 7.57-7.77(m), 8.12(d), 8.57(d), 8.60(s), 8.64(s), 9.63(d), 10.38(s); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃). δ [ppm]-111.97。

[0655] 72.c11-(2-乙基己基)-8-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯甲酰基]-11H-苯并[a]咪唑-5-甲醛的合成



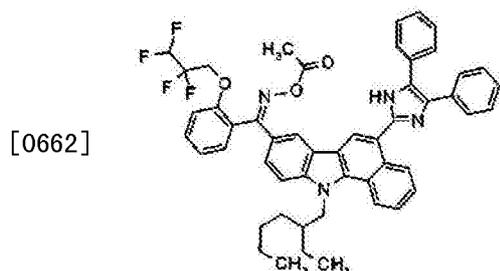
[0657] 在室温下向吡啶(18ml)中的11-(2-乙基己基)-8-(2-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咪唑-5-甲醛(1.73g, 3.60mmol)中添加2,2,3,3-四氟丙醇(0.72g, 5.48mmol)和氢氧化钠(0.24g, 6.00mmol)。在70℃下加热反应混合物。在搅拌3小时后,将反应混合物倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,使产物由己烷和乙酸乙酯再沉淀,获得灰白色固体(1.91g, 89%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.83-0.89(m), 1.19-1.51(m), 2.26(m), 4.32(t), 4.72(m), 5.29(t), 7.03(d), 7.26(t), 7.56-7.61(m), 7.69-7.78(m), 8.07(d), 8.58(d), 8.60(s), 8.61(s), 10.39(s); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃). δ [ppm]-140.92, -126.30。

[0658] 72.d[5-(4,5-二苯基-1H-咪唑-2-基)-11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咪唑-8-基]-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮的合成



[0660] 在130℃下将11-(2-乙基己基)-8-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯甲酰基]-11H-苯并[a]咪唑-5-甲醛(1.00g, 1.70mmol)、苯偶酰(0.83g, 1.82mmol)和乙酸铵(2.67g, 34.6mmol)在乙酸(30ml)中的混合物搅拌3小时。在室温下冷却后,将反应混合物倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(1.25g, 94%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.83-0.90(m), 1.19-1.50(m), 2.27(m), 4.29(m), 5.26(t), 7.00(d), 7.18(t), 7.26-7.41(br), 7.51-7.69(m), 7.70-7.80(br), 8.06(d), 8.39(s), 8.49(s), 8.60(d), 8.89(d), 9.37(br); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃). δ [ppm]-141.18, -126.49。

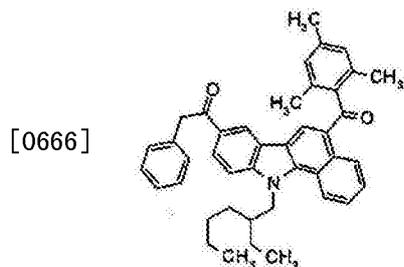
[0661] 72.e[5-(4,5-二苯基-1H-咪唑-2-基)-11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮肟O-乙酸酯的合成



[0663] 在120℃下将[5-(4,5-二苯基-1H-咪唑-2-基)-11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-[2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮(1.00g, 1.28mmol)和羟基氯化铵(0.18g, 2.63mmol)在吡啶(7ml)中的混合物搅拌20小时。在室温下冷却后,将反应混合物倾于冰水中。用CH₃COOC₂H₅(AcOEt)萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,将所获得固体溶解于四氢呋喃(THF)(12ml)中。在室温下向该溶液中添加三乙胺(0.17g, 1.70mmol)和乙酰氯(0.13g, 1.70mmol)。在搅拌20小时后,将反应混合物倾于冰水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用正己烷和AcOEt的混合溶剂(2:1)洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(340mg, 33%)。产物由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。δ[ppm]: 0.84-0.88(m), 1.19-1.41(m), 2.03(s), 2.22(m), 4.68(m), 5.45(m), 6.98(d), 7.15-7.40(m), 7.41-7.75(m), 7.86(d), 8.09(s), 8.27(s), 8.54(d), 8.84(d), 9.83(br); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃)。δ[ppm]-140.91, -126.30。

[0664] 实施例731-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-2-苯基乙烷-1,2-二酮2-肟O-乙酸酯的合成

[0665] 73.a1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-2-苯基乙酮的合成

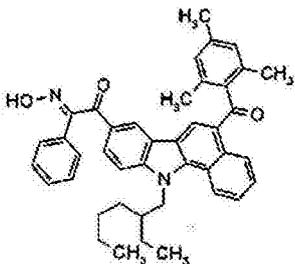


[0667] 在0℃下向CH₂Cl₂(5ml)中的11H-苯并[a]咔唑(1.06g, 3.23mmol)中添加AlCl₃(0.510g, 3.82mmol)和2,4,6-三甲基苯甲酰氯(0.59g, 3.24mmol)。在在室温下搅拌1小时后,在0℃下添加AlCl₃(0.51g, 3.82mmol)和苯基乙酰氯(0.52g, 3.39mmol)。在室温下将反应混合物搅拌2小时,且随后将其倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,使产物由CH₂Cl₂和正己烷再沉淀,获得白色粉末(1.53g, 81%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。δ[ppm]: 0.79-0.91(m), 1.18-1.50(m), 2.19(s), 2.28(m), 2.41(s), 4.38(s), 4.74(m), 6.97(s), 7.22-7.36(m), 7.56(d), 7.71(t), 7.77(t), 8.14(d), 8.35(s), 8.62(d), 8.63(s), 9.58(s)。

[0668] 73.b1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-

基]-2-苯基乙烷-1,2-二酮2-肟的合成

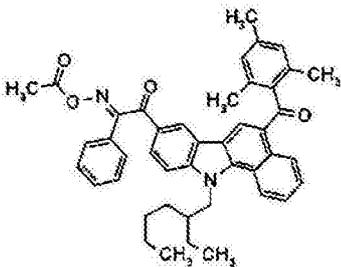
[0669]



[0670] 用HCl气体将1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-2-苯基乙酮(1.20g,2.03mmol)和亚硝酸异戊酯(0.50g,4.26mmol)在THF(6ml)中的混合物鼓泡1分钟。在室温下搅拌4小时后,将反应混合物倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用正己烷和CH₂Cl₂的混合溶剂(1:1)洗脱来纯化粗产物,获得灰白色树脂(0.69g,50%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.79-0.90(m),1.19-1.45(m),2.19(s),2.28(m),2.42(s),4.75(m),6.97(s),7.35-7.41(m),7.57(d),7.63(d),7.70-7.79(m),7.98(d),8.35(s),8.63(d),8.72(s),9.54(d)。

[0671] 73.c1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-2-苯基乙烷-1,2-二酮2-肟O-乙酸酯的合成

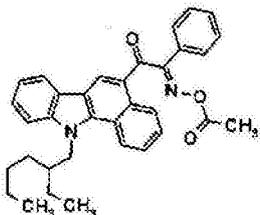
[0672]



[0673] 在室温下向THF(2ml)中的1-[11-(2-乙基己基)-5-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-2-苯基乙烷-1,2-二酮2-肟(0.40g,0.64mmol)中添加三乙胺(94mg,0.90mmol)和乙酰氯(77mg,0.90mmol)。将反应混合物搅拌1小时,且随后将其倾于冰水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得灰白色树脂(324mg,76%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.78-0.91(m),1.18-1.44(m),1.95(s),2.20(s),2.25(m),2.42(s),4.75(m),4.98(s),7.40(t),7.48(d),7.56(d),7.73-7.80(m),7.88(d),8.37(s),8.63(d),8.72(s),9.55(d)。

[0674] 实施例741-[11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-2-苯基乙烷-1,2-二酮2-肟O-乙酸酯的合成

[0675]

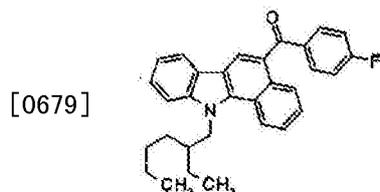


[0676] 根据如实施例74.b和74.c中所公开的程序利用通过11H-苯并[a]咔唑与苯基乙酰

氯反应所制备的1-[11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-2-苯基乙酮来制备此实施例的化合物。产物由异构体混合物构成且通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱(CDCl_3)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.83(t), 0.90(t), 1.19-1.48(m), 1.95(s), 2.25-2.29(m), 4.72-4.76(m), 7.31(t), 7.38-7.42(m), 7.45-7.50(m), 7.58(d), 7.75(td), 7.80(td), 7.89(dd), 8.05(d), 8.67(s), 8.69(d), 9.86(d)。

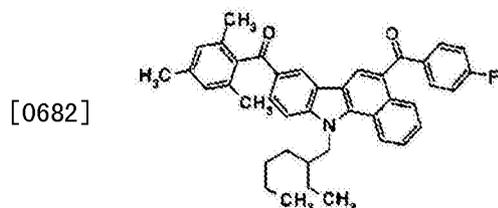
[0677] 实施例75[11-(2-乙基己基)-8-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲烷脒O-乙酸酯的合成

[0678] 75.a[11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-(4-氟苯基)甲酮的合成



[0680] 在 0°C 下向 CH_2Cl_2 (80ml)中的11H-苯并[a]咔唑(8.24g, 25.0mmol)中添加 AlCl_3 (3.33g, 25.0mmol)和4-氟苯甲酰氯(4.04g, 25.5mmol)。在室温下搅拌4小时后,将反应混合物倾于冰水中。用 CH_2Cl_2 萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经 MgSO_4 干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用 CH_2Cl_2 和正己烷的混合溶剂(1:9)洗脱来纯化粗产物,获得黄色固体(4.96g, 44%)。通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱(CDCl_3)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.82-0.91(m), 1.18-1.47(m), 2.21-2.30(m), 4.67-4.78(m), 7.16(t), 7.30(t), 7.50(t), 7.55-7.59(m), 7.63-7.67(m), 7.96-8.00(m), 8.05(d), 8.31(s), 8.51(d), 8.63(d); $^{19}\text{F-NMR}$ 光谱(CDCl_3)。 δ [ppm]-105.89。

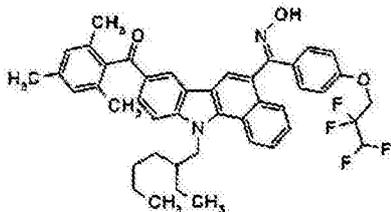
[0681] 75.b[11-(2-乙基己基)-5-(4-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基]-(2,4,6-三甲基苯基)甲酮的合成



[0683] 在 0°C 下向氯苯(12ml)中的[11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-(4-氟苯基)甲酮(2.00g, 4.43mmol)中添加 AlCl_3 (1.24g, 9.30mmol)和2,4,6-三甲基苯甲酰氯(0.85g, 4.65mmol)。在 65°C 下搅拌2小时后,将反应混合物倾于冰水中。用 CH_2Cl_2 萃取粗产物,且用水和盐水洗涤。在经 MgSO_4 干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用 CH_2Cl_2 和正己烷的混合溶剂(4:1)洗脱来纯化粗产物,获得黄色固体(1.39g, 52%)。通过 $^1\text{H-NMR}$ 光谱(CDCl_3)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.83(t), 0.92(t), 1.19-1.47(m), 2.13(s), 2.26-2.35(m), 2.35(s), 4.74-4.78(m), 6.93(s), 7.16(t), 7.56-7.59(m), 7.67(t), 7.93-7.98(m), 8.28(s), 8.36(d), 8.55(br), 8.62(d); $^{19}\text{F-NMR}$ 光谱(CDCl_3)。 δ [ppm]-105.13。

[0684] 75.c[11-(2-乙基己基)-8-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲烷脒的合成

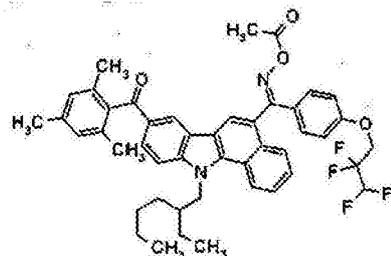
[0685]



[0686] 向吡啶(3ml)中的[11-(2-乙基己基)-5-(4-氟苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-8-基)-(2,4,6-三甲基苯基)甲酮(1.29g, 2.16mmol)中添加2,2,3,3-四氟-1-丙醇(0.43g, 3.24mmol)和氢氧化钠(0.13g, 3.32mmol)。在70℃下将混合物搅拌23小时,且随后在120℃下将其搅拌24小时。在室温下冷却反应混合物后,将其倾于水中,且随后用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得白色固体(0.80g, 51%)。产物由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。δ[ppm]: 0.79-0.99(m), 1.24-1.52(m), 2.05(s), 2.13(s), 2.35(s), 2.37(s), 4.31(t), 4.73-4.77(m), 5.90-6.16(m), 6.83(d), 6.87(d), 6.92(s), 6.94(s), 7.50-7.73(m), 7.88(d), 8.00(s), 8.11(br), 8.19(s), 8.41(br), 8.55(d), 8.62(d); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃)。δ[ppm]-125.04, -124.90。

[0687] 75.d[11-(2-乙基己基)-8-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲烷脒O-乙酸酯的合成

[0688]

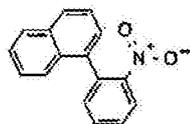


[0689] 在0℃下向N,N-二甲基乙酰胺(3ml)中的[11-(2-乙基己基)-8-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-11H-苯并[a]咔唑-5-基]-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲烷脒中添加三乙胺(0.33g, 3.27mmol)和乙酰氯(0.26g, 3.29mmol)。在0℃下搅拌2小时后,将反应混合物倾于冰水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过由乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂重结晶来纯化粗产物,得到米色固体(0.29g, 35%)。产物由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。δ[ppm]: 0.81-0.98(m), 1.22-1.49(m), 1.83(d), 2.14(s), 2.15(s), 2.27(s), 2.36(s), 4.34(t), 4.77-4.79(m), 5.90-6.17(m), 6.87(d), 6.93(s), 6.94(s), 7.49-7.69(m), 7.81(d), 7.95(s), 7.99(s), 8.10(br), 8.26(s), 8.46(br), 8.57(d), 8.63(d); ¹⁹F-NMR光谱(CDCl₃)。δ[ppm]-139.16, -124.87。

[0690] 实施例76[7-(2-乙基己基)-3-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-7H-苯并[c]咔唑-10-基]邻甲苯基甲酮脒O-乙酸酯的合成

[0691] 76.a1-(2-硝基苯基)萘的合成

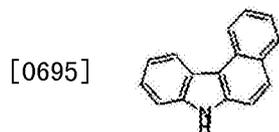
[0692]



[0693] 向DMA(15ml)中的邻溴苯(2.02g, 10.0mmol)中添加1-萘硼酸(1.73g, 10.0mmol)和

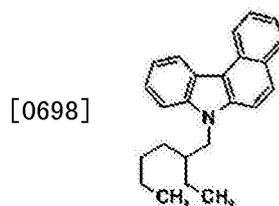
四(三苯基膦)钯(116mg, 0.1mmol)。在110℃下加热该混合物,且将其搅拌过夜。在室温下冷却反应混合物后,将其倾于水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,用正己烷洗涤,得到米色固体(2.1g, 84%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 7.35(dd), 7.38-7.44(m), 7.46-7.54(m), 7.61(td), 7.70(td), 7.90(d), 8.07(dd)。

[0694] 76.a7H-苯并[c]咪唑的合成



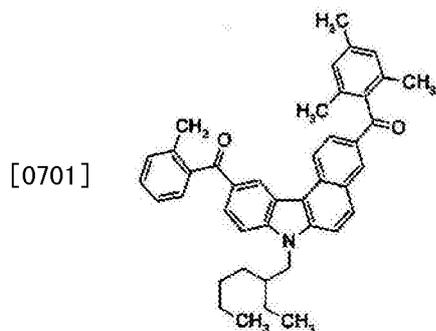
[0696] 向邻二氯苯(6ml)中的1-(2-硝基苯基)萘(1.10g, 4.41mmol)中添加三苯基膦(2.89g, 11.03mmol)。在180℃下加热该混合物,且随后将其搅拌24小时。在室温下冷却反应混合物后,通过在硅胶上实施柱层析用正己烷和CH₂Cl₂的混合溶剂(4:1)洗脱来纯化粗产物,获得米色固体(0.79g, 82%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 7.39(td), 7.43-7.50(m), 7.57(dt), 7.62(d), 7.71(td), 7.86(d), 8.00(td), 8.40(br), 8.57(d), 8.77(d)。

[0697] 76.b7-(2-乙基己基)-7H-苯并[c]咪唑的合成



[0699] 在0℃下向二甲基甲酰胺(DMF)(4ml)中的7H-苯并[c]咪唑(0.78g, 3.59mmol)中添加氢化钠(0.21g, 5.21mmol),且将该混合物搅拌1小时。向反应混合物中添加1-溴-2-乙基己烷(1.04g, 5.39mmol)。在室温下将混合物搅拌过夜,且随后在0℃下搅拌5小时。在室温下冷却反应混合物后,将其倾于冰水中,且用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,以棕色液体获得所需产物(1.21g, 99%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]: 0.83-0.92(m), 1.20-1.43(m), 2.07-2.10(m), 4.24-4.38(m), 7.37(td), 7.44-7.50(m), 7.52-7.54(m), 7.62(d), 7.69(td), 7.87(d), 7.99(d), 8.59(d), 8.80(d)。

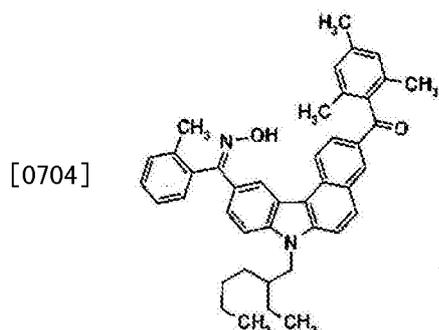
[0700] 76.c[7-(2-乙基己基)-3-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-7H-苯并[c]咪唑-10-基]邻甲苯基甲酮的合成



[0702] 在0℃下向CH₂Cl₂中的7-(2-乙基己基)-7H-苯并[c]咪唑(0.66g, 2.00mmol)中添加

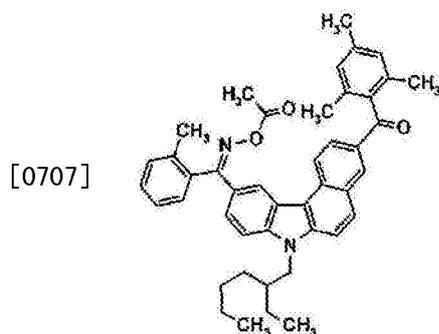
AlCl₃(0.27g, 2.06mmol)和2,4,6-三甲基苯甲酰氯(0.37g, 2.00mmol),且随后将该混合物搅拌2小时。在0°C下向反应混合物中添加AlCl₃(0.29g, 2.20mmol)和邻甲苯酰氯(0.32g, 2.06mmol),且随后将该混合物搅拌过夜。将反应混合物倾于冰水中,且用CH₂Cl₂萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂和正己烷的混合溶剂(4:1)洗脱来纯化粗产物,获得白色固体(0.25g, 21%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.84(t),0.93(t),1.22-1.45(m),2.04-2.09(m),2.18(s),2.38(s),2.39(s),4.32-4.34(m),6.97(s),7.30-7.37(m),7.42-7.47(m),7.51(d),7.68(d),7.88(br),7.96(d),8.21(dd),8.37(d),8.78(br),9.19(br)。

[0703] 76.d[7-(2-乙基己基)-3-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-7H-苯并[c]咪唑-10-基]邻甲苯基甲酮肟的合成



[0705] 向吡啶(2ml)中的[7-(2-乙基己基)-3-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-7H-苯并[c]咪唑-10-基]邻甲苯基甲酮(0.25g, 0.42mmol)中添加羟基氯化铵(59mg, 0.84mmol)。在130°C下加热该混合物,且随后将其搅拌6小时。在将反应混合物冷却至室温后,将其倾于水中,且随后用CH₂Cl₂萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,以淡黄色固体获得所需产物(0.23g, 90%)。其由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.84(t),0.92(t),1.23-1.40(m),2.05-2.07(m),2.10(s),2.18(s),2.20(s),2.40(s),4.32(dd),6.97(s),7.19(dd),7.34-7.38(m),7.42(dd),7.51(dd),7.62(dd),7.84(d),7.97(d),8.12(dd),8.61(br),9.06(br)。

[0706] 76.e[7-(2-乙基己基)-3-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-7H-苯并[c]咪唑-10-基]邻甲苯基甲酮肟O-乙酸酯的合成

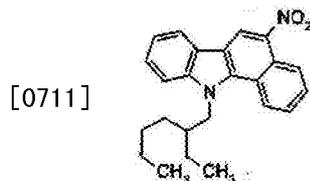


[0708] 在0°C下向AcOEt(5ml)中的[7-(2-乙基己基)-3-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-7H-苯并[c]咪唑-10-基]邻甲苯基甲酮肟(0.23g, 0.38mmol)中添加三乙胺(0.11g, 1.13mmol)和乙酰氯(89mg, 1.13mmol),且随后将该混合物搅拌2.5小时。将反应混合物倾于水中,且用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析

用CH₂Cl₂和正己烷的混合溶剂(9:1)洗脱来纯化粗产物,获得白色固体(0.11g,44%)。其由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.84(t),0.92(t),1.21-1.44(m),2.05(s),2.09-2.11(m),2.18(s),2.20(s),2.23(s),2.25(s),2.38(s),2.40(s),4.30-4.32(m),6.96(s),6.97(s),7.18(d),7.23-7.25(m),7.28-7.38(m),7.40-7.53(m),7.62(d),7.66(d),7.84(d),7.93-7.97(m),8.13(dd),8.62(br),8.62(br),8.79(br),9.04(br),9.24(br)

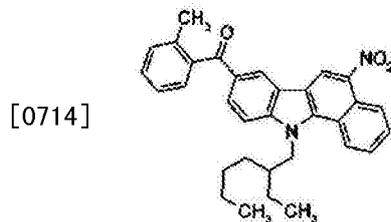
[0709] 实施例77[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咔唑-8-基]邻甲基甲酮肟O-乙酸酯的合成

[0710] 77.a[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咔唑的合成



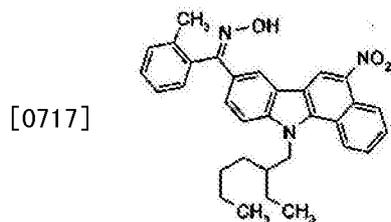
[0712] 在80℃下向乙酸(100ml)中的11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咔唑(10.09g,30.64mmol)中添加70%硝酸(2.85g,3.16mmol)。在搅拌1小时后,将反应混合物倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(10.89g,94%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.79-0.87(m),1.19-1.46(m),2.17(m),4.58(m),7.25-7.40-(m),7.54-7.55(m),7.64-7.74(m),8.11(d),8.55(d),8.92(d),8.99(s)。

[0713] 77.b[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咔唑-8-基]邻甲基甲酮的合成



[0715] 在室温下向邻甲基酰氯(7ml)中的11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咔唑(0.59g,1.58mmol)中添加氧化锌(45mg,0.55mmol)。在100℃下加热反应混合物。在搅拌5min后,将反应混合物倾于冰水中。用CH₂Cl₂萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用正己烷和CH₂Cl₂的混合溶剂(1:1)洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(0.37g,47%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.79-0.99(m),1.19-1.50(m),2.25(m),2.38(s),4.79(m),7.33(t),7.37(d),7.42(d),7.47(t),7.67(d),7.75(t),7.78(t),8.19(d),8.52(s),8.66(d),8.89(d),8.99(s)。

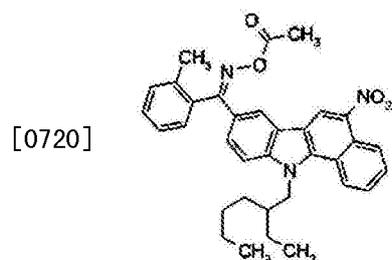
[0716] 77.c[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咔唑-8-基]邻甲基甲酮肟的合成



[0718] 在120℃下向吡啶(6ml)中的[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咔唑-8-基]

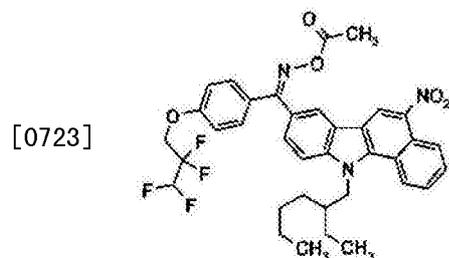
邻甲基甲酮(0.36g,0.73mmol)中添加羟基氯化铵(0.10g,1.45mmol)。在搅拌16小时后,将反应混合物倾于冰水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(0.28g,76%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.79-0.90(m),1.13-1.48(m),2.21(m),2.29(s),4.69(m),7.25(d),7.37-7.47(m),7.55(d),7.67-7.75(m),7.90(d),8.04(s),8.60(d),8.89(d),8.92(s)。

[0719] 77.d[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咪唑-8-基]邻甲基甲酮肟O-乙酸酯的合成



[0721] 在0°C下向THF(4ml)中的[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咪唑-8-基]邻甲基甲酮肟(0.27g,0.53mmol)添加三乙胺(79mg,0.78mmol)和乙酰氯(66mg,0.84mmol)。在搅拌2小时后,将反应混合物倾于冰水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用CH₂Cl₂洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(0.27g,94%)。通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.79-0.99(m),1.15-1.48(m),2.08(s),2.22(s),2.23(m),4.74(m),7.19(d),7.36(t),7.39(d),7.45(t),7.59(d),7.70-7.79(m),8.08(d),8.12(s),8.63(d),8.89(d),8.94(s)。

[0722] 实施例78[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咪唑-8-基]-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮肟O-乙酸酯的合成



[0724] 在0°C下向DMA(4ml)中的[11-(2-乙基己基)-5-硝基-11H-苯并[a]咪唑-8-基]-[4-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲酮肟(160mg,0.26mmol)中添加三乙胺(265mg,2.66mmol)和乙酰氯(208mg,2.57mmol)。在搅拌过夜后,将反应混合物倾于冰水中。用AcOEt萃取粗产物,并用水和盐水洗涤。在经MgSO₄干燥并浓缩后,通过在硅胶上实施柱层析用正己烷和CH₂Cl₂的混合溶剂(1:3)洗脱来纯化粗产物,获得黄色树脂(67mg,38%)。其由异构体混合物构成,且通过¹H-NMR光谱(CDCl₃)来证实该结构。 δ [ppm]:0.83(t),0.87-0.96(m),1.20-1.47(m),2.12(s),2.12(s),2.16(s),2.21-2.26(m),4.40(t),4.49(t),4.74-4.80(t),5.93-6.26(m),7.09(d),7.42-7.45(m),7.58-7.64(m),7.68-7.81(m),8.01(dd),8.11(d),8.15(d),8.64-8.70(m),8.90-8.94(m),8.98(s),9.01(s)。

[0725] 应用实施例

[0726] 实施例A1:聚(甲基丙烯酸苄基酯-co-甲基丙烯酸)的制备

[0727] 将24g甲基丙烯酸苄基酯、6g甲基丙烯酸和0.525g偶氮双异丁腈(AIBN)溶解于90ml丙二醇1-单甲基醚2-乙酸酯(PGMEA)中。将所得反应混合物置于80°C预加热油浴中。在80°C下在氮气中搅拌5小时后,将所得粘性溶液冷却至室温且不经进一步纯化而使用。固体含量为约25%。

[0728] 实施例A2:敏感性测试

[0729] 通过混合以下组分来制备用于敏感性测试的可光固化组合物:

[0730] 200.0重量份甲基丙烯酸苄基酯与甲基丙烯酸的共聚物(甲基丙烯酸苄基酯:甲基丙烯酸=80:20,以重量计)25%丙二醇1-单甲基醚2-乙酸酯(PGMEA)溶液,于上文实施例A1中制备

[0731] 50.0重量份 二季戊四醇六丙烯酸酯((DPHA),由UCB-Chemicals提供),

[0732] 1.0重量份 光敏引发剂,和

[0733] 150.0重量份PGMEA

[0734] 在黄光下实施所有操作。使用具有绕线棒的电力施加器将组合物施加至铝板上。通过在对流炉中在80°C下加热10分钟来除去溶剂。干膜厚度为约2 μ m。将具有21个不同光密度梯度(Stouffer梯度光楔)的标准化测试负膜(negative film)以约100 μ m的气隙置于膜与抗蚀剂之间。将玻璃滤器(UV-35)置于负膜上。使用距离15cm的250W超高压汞灯(USHIO, USH-250BY)实施曝光。通过光功率计(具有UV-35检测器的ORC UV光测量UV-M02型)所测量玻璃滤器上的总曝光剂量为1000mJ/cm²。在曝光后,通过使用喷雾型显影剂(AD-1200, Takizawa Sangyo)在28°C下用碱性溶液(5%DL-A4水溶液, Yokohama Yushi)使曝光膜显影120秒。通过显示在显影后剩余(即聚合)的最大梯度数来表征所用引发剂的敏感性。梯度数越大,测试引发剂越敏感。结果列于表3中。

[0735] 表3:

[0736]

实施例的光敏引发剂	再现梯度数
1	18
2	17
3	18
4	16
5	18
6	18
7	19
8	17
9	18
10	17
11	18
12	18
13	19
14	18

15	18
16	18

[0737]

实施例的光敏引发剂	再现梯度数
17	18
18	17
19	16
20	16
21	16
22	16
23	17
24	17
25	17
26	17
27	17
28	18
29	17
30	19
31	18
32	18
33	18
34	18
35	19
36	19
37	17
38	18
39	18
40	17
41	17
43	18
44	18
45	17
46	17

[0738]

实施例的光敏引发剂	再现梯度数
47	17
48	18
49	17
50	19

51	19
52	19
53	19
55	17
56	18
57	17
60	17
61	18
62	19
63	17
64	17
65	17
66	18
68	17
69	17
70	17
76	18