



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111752091 B

(45) 授权公告日 2022.09.06

(21) 申请号 201910248385.6

(22) 申请日 2019.03.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111752091 A

(43) 申请公布日 2020.10.09

(73) 专利权人 常州正洁智造科技有限公司
地址 213011 江苏省常州市武进区遥观镇
钱家路8号

(72) 发明人 钱晓春 杨金梁 严春霞

(74) 专利代理机构 北京汉德知识产权代理事务
所(普通合伙) 11328
专利代理师 刘子文 徐驰

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1292892 A, 2001.04.25

CN 101302257 A, 2008.11.12

WO 2019/056019 A1, 2019.03.21

CN 101418051 A, 2009.04.29

CN 108121159 A, 2018.06.05

审查员 肖静婧

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

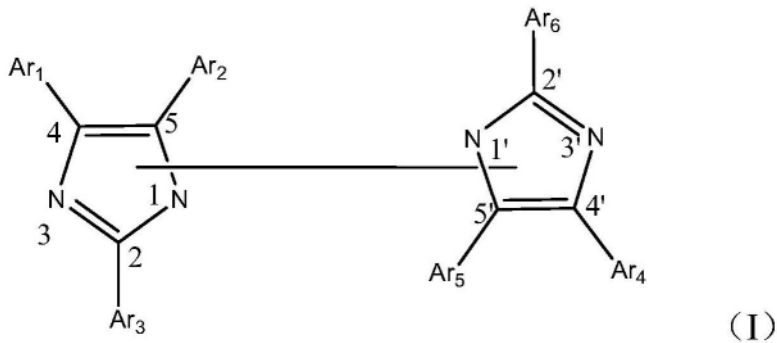
HABI类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用

(57) 摘要

本发明公开一种六芳基双咪唑类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用。包含特定HABI类混合光引发剂的感光性树脂组合物在LED光源下综合性能优异,相容性好、感光度高,能够替代传统的TPO、ITX引发剂,解决其表干问题,且具有无气味、低黄变的特点。

1. HABI类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用,其特征在于,使用的感光性树脂组合物包含下列组分:

(a) 0.1-20重量份的HABI类混合光引发剂,所述HABI类混合光引发剂由两个不同的三芳基咪唑偶合而成,具有如通式(I)所示结构,其中含有2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物,且该四种连接位的双咪唑化合物在HABI类混合光引发剂中的总质量百分含量为92%以上,



其中,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆各自独立地表示取代或未取代的芳基,芳基上的取代基选自卤素、硝基、C₁-C₈的烷氧基;

并且其中,2-位或2'-位芳基上至少有一个邻位取代基为吸电子取代基,4-位芳基或4'-位芳基或5-位芳基或5'-位芳基上至少有一个取代基有供电子取代基;

所述HABI类混合光引发剂在355-420nm处摩尔消光系数大于6000且小于13000;

(b) 25-99重量份的至少一种具有烯属不饱和双键的化合物;

(c) 0.01-15重量份的供氢体,所述供氢体与通式(I)所示的HABI类混合光引发剂的质量比为1:20-1:1;

通式(I)中,所述芳基是苯基;

通式(I)中,芳基上的吸电子取代基选自卤素、硝基,芳基上的供电子取代基选自甲氧基。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:通式(I)中,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆中至少一个是含有卤素取代基的芳基。

3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述卤素取代基为氯。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:作为HABI类混合光引发剂,满足通式(I)所示结构的2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物在其中的总质量百分含量为95%以上。

5. 根据权利要求1或4所述的应用,其特征在于:所述HABI类混合光引发剂由满足通式(I)所示结构的2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物组成。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述具有烯属不饱和双键的化合物选自α,β-不饱和羧酸与多元醇反应而得的化合物、双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物、α,β-不饱和羧酸与含缩水甘油基的化合物反应而得的化合物、分子内具有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物、壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯、γ-氯-β-羟基丙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、β-羟基乙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、β-羟基丙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、苯二甲酸类化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯。

7. 根据权利要求1或6所述的应用,其特征在於:所述具有烯属不饱和双键的化合物选自双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物和分子内具有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物。

8. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於:所述供氢体是胺或胺改性化合物、硫醇类化合物,它们具有与杂原子相邻的碳连接的有效氢。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在於:所述胺或胺改性化合物选自EsacureA198、EsacureEDB、2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯和N-苯基甘氨酸中的至少一种。

10. 根据权利要求8所述的应用,其特征在於:所述硫醇类化合物选自乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、1,2-丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)中的至少一种。

11. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於:所述供氢体与通式(I)所示的HABI类混合光引发剂的重量份比值为1:20-1:3。

12. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於:所述感光性树脂组合物中还可含有其它光引发剂和/或增感剂。

13. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於:所述应用中,UVLED光源的波长在355-420nm范围内。

14. 根据权利要求13所述的应用,其特征在於:所述应用中,UVLED光源的波长为365nm、385nm、395nm或405nm。

15. 根据权利要求1所述的应用,其特征在於:所述感光性树脂组合物作为油墨和涂料组合物使用。

HABI类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机化学和光固化技术领域,具体涉及HABI类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用。

背景技术

[0002] 随着光固化技术的发展,UVLED技术正逐步取代传统的高压汞灯技术。UVLED具有诸多优点,诸如使用寿命长、能耗低、冷光源、不含汞、光输出稳定、适用性广、维护成本几乎为零等。

[0003] 最常用的UVLED光源的波长在355-420nm之间。作为适用UVLED技术的光引发剂,需要在该波长区域内有吸收,同时鉴于UVLED应用通常需要高浓度的光活性物质,还要求光引发剂与光固化体系中的其它组分具有良好的相容性。目前,噻吨酮(如异丙基噻吨酮ITX)及其衍生物、与酰基氧化膦,是该领域最常用的光引发剂。然而,作为单一波长的UVLED光源,与其波长相匹配的通常选用高感度的光引发剂,如ITX、TPO等,这些引发剂光照后生成的自由基活性很高,极易被空气中的氧气所淬灭,所以开发适用于UVLED光源且不存在因氧阻聚导致的表干问题的引发剂成了该领域急需解决的问题。另外,噻吨酮类在曝光时趋于黄化,在成像例如喷墨打印中会因为这种不稳定的黄化性能而难以控制最终图像的色泽;酰基氧化膦引发剂使用时会生成中等挥发性醛类降解产物,产生不受欢迎的气味,大量使用会带来一些健康和安全问题。因此为了推动UVLED技术在光固化领域中的发展,亟需开发出具有改进性能的适用光引发剂,以满足UVLED光源固化的要求。

[0004] 双咪唑类光引发剂是由两个单咪唑耦合而成,在光照或加热情况下,连接两个咪唑基的化学键会发生断裂,生成单咪唑自由基,该自由基作为大分子自由基能相对稳定的存在不易被氧气所淬灭,适用于印刷制版、感光成像、印刷线路板等领域。双咪唑类光引发剂可以有效解决使用时产生的表干、气味、黄变等问题,但由于溶剂性、感度不佳或难以同时兼顾等问题,以双咪唑类光引发剂作为主引发剂在UVLED光固化领域中的应用还未有报导。如何将双咪唑类光引发剂应用到以LED为光源的配方体系中,从而解决现有ITX、TPO存在的表干、气味和黄变问题成为了本领域研究的重要方向。

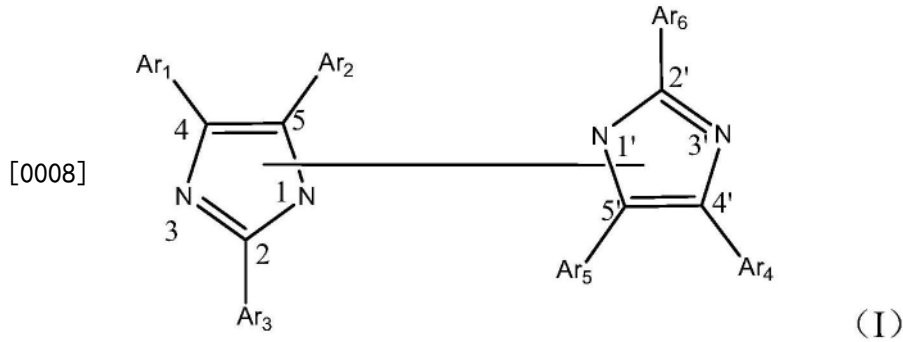
发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种六芳基双咪唑(HABI)类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用。包含特定HABI类混合光引发剂的感光性树脂组合物在LED光源下综合性能优异,相容性好、感光度高,能够替代传统的TPO、ITX引发剂,解决其表干问题,且具有无气味、低黄变的特点。

[0006] 具体来说,HABI类混合光引发剂在UVLED光固化中的应用,其特征在于,使用的感光性树脂组合物包含下列组分:

[0007] (a) 0.1-20重量份的HABI类混合光引发剂,具有如通式(I)所示结构,其中含有2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物,且该四种连接位的双咪唑化合物在HABI

类混合光引发剂中的总质量百分含量为92%以上，



[0009] 其中,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆可以相同也可以不同,各自独立地表示取代或未取代的芳基;

[0010] 并且其中,2-位或2'-位芳基上至少有一个邻位取代基为吸电子取代基,4-位芳基或4'-位芳基或5-位芳基或5'-位芳基上至少有一个取代基有供电子取代基;

[0011] 所述HABI类混合光引发剂在355-420nm处摩尔消光系数大于6000且小于13000;

[0012] (b) 25-99重量份的至少一种具有烯属不饱和双键的化合物;

[0013] (c) 0.01-15重量份的供氢体,所述供氢体与通式(I)所示的HABI类混合光引发剂的重量比为1:20-1:1。

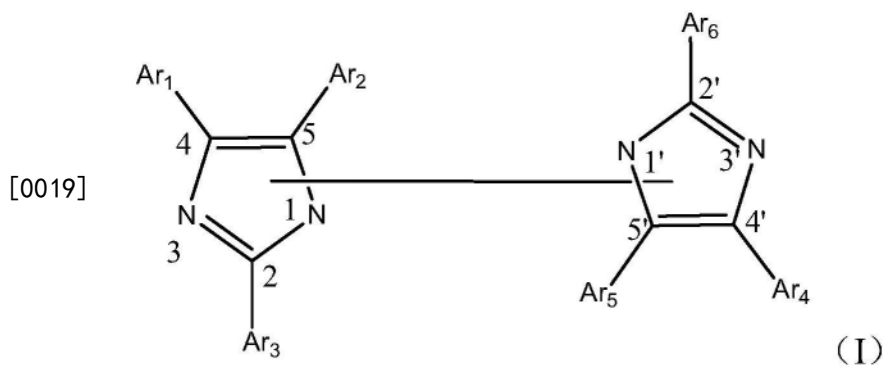
[0014] 为更好的说明本发明的技术方案,下面对上述应用中的各部分(如感光性树脂组合物中的各组分等)分别进行阐述。

[0015] <感光性树脂组合物>

[0016] 在本发明的UVLED光固化应用中,HABI类混合光引发剂与其它组分组成感光性树脂组合物,以组合物的形式使用。

[0017] HABI类混合光引发剂

[0018] 本发明的HABI类混合光引发剂,具有如通式(I)所示结构,其中含有2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物,且该四种连接位的双咪唑化合物在混合光引发剂中的总质量百分含量为92%以上,

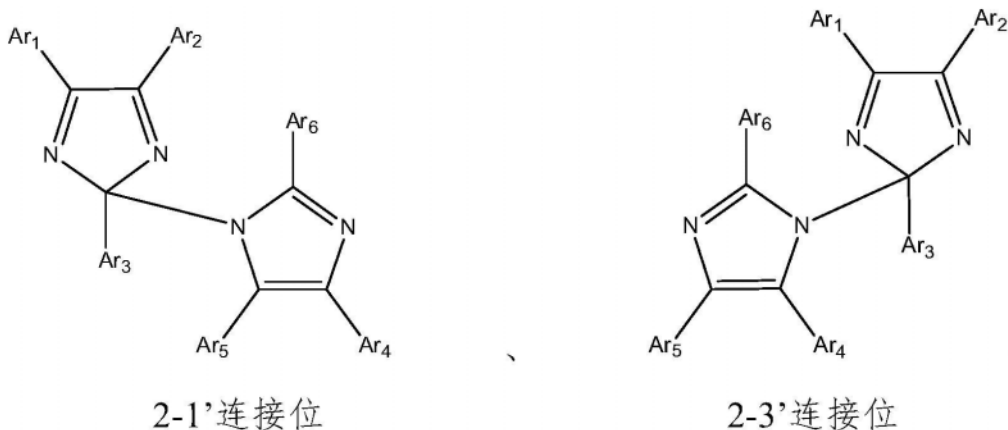


[0020] 通式(I)中,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆可以相同也可以不同,各自独立地表示取代或未取代的芳基。

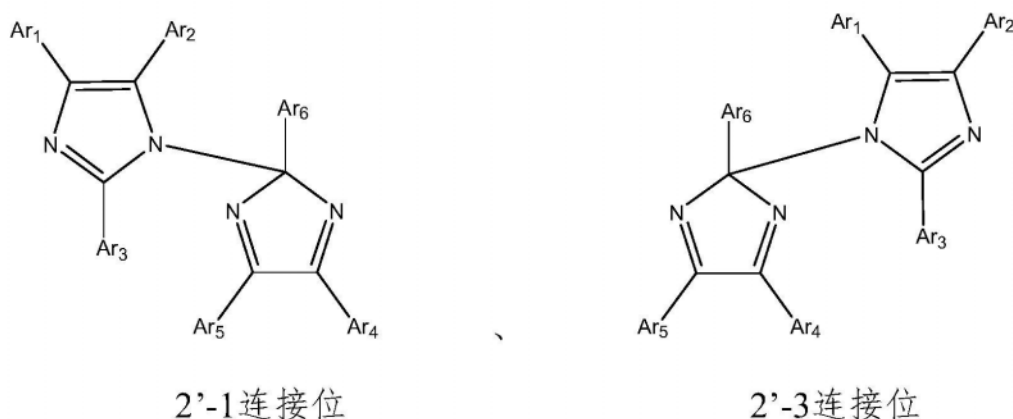
[0021] 通式(I)中,芳基上的吸电子取代基选自卤素、硝基、氰基、胺基,芳基上的供电子取代基选自甲氧基、C₃-C₁₀的支链烷基或链烯基;

[0022] 满足通式(I)所示结构的2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物,具

体为下列结构：



[0023]



[0024] 通式(I)中,所述芳基优选是苯基。

[0025] 所述取代的芳基可以是单取代的,也可以是多取代的。

[0026] 优选地,芳基上的取代基可以为卤素、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_1-C_{20} 的烷基或链烯基、 C_1-C_8 的烷氧基,其中各独立变量(即,各取代基)中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代。

[0027] 更优选地,芳基上的取代基可以为氟、氯、溴、硝基、氰基、胺基、羟基、 C_1-C_{10} 的烷基或链烯基、 C_1-C_5 的烷氧基,其中各独立变量中的亚甲基可以任选地被氧、硫、亚胺基所取代。

[0028] 进一步优选地,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆中至少一个是含有卤素取代基的芳基。特别优选地,卤素取代基为氯。

[0029] 本申请中所说的HABI类混合光引发剂,由两个三芳基咪唑(可以相同也可以不同,取决于芳基上的取代基)偶合而成。由于苯环上取代基的诱导效应,降低了苯环的 π 电子云密度,诱导效应促使苯环扭曲,咪唑环上的共轭中心出现了偏移,使得取代苯基与咪唑不处于同一平面(三芳基咪唑成曲面态),最终两个咪唑偶合时,N、C的连接呈现出不同的空间构型,从而对HABI的性能产生了极大影响。

[0030] 除了上文所述的2-1'、2-3'、2'-1、2'-3四种连接位外,从结构上看,如通式(I)所示的HABI类化合物还可能存在1-4'、1-5'、3-4'、3-5'、1-1'、1-3'、3-1'、3-3'、4-1'、4-3'、5-1'、5-3'等连接位。然而申请人研究发现,只有当2-1'、2-3'、2'-1、2'-3四种连接位存在且总含量占HABI总量的92%以上时,HABI才能表现出最优的溶解性和感光度。任一种连接位的单一物质的溶解性均远远小于上述混合光引发剂,而如果这四种连接位的总含量低于

92%，则感光度有明显变低的趋势。

[0031] 代表性地，现有技术中，CN1292892A提到了一种用于光刻胶光聚合体系中的HABI类光引发剂，即2,2',5-三(邻-氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,2-二咪唑，通常被称为“TCDM-HABI”，该文献中提到，使用至少含有一个亲水取代基(如甲氧基)的HABI能够大大减少循环使用的显影液中的淤渣量。然而申请人研究发现，单一的2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,2'-二咪唑或2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1',2-二咪唑在丁酮或PGMEA中的溶解度很低，例如在PGMEA中2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,2'-二咪唑的溶解度不到3%；使用这两种单一HABI配制的感光性树脂组合物，显影时显影液中的淤渣量都远远达不到预期的效果。令人意外地，将2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,2'-二咪唑、2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-2',3-二咪唑、2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-2,3'-二咪唑、2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1',2-二咪唑四者相混合时，该混合物在溶剂中的溶解度得到了极大提升。

[0032] 作为本发明中使用的HABI类混合光引发剂，优选满足通式(I)所示结构的2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物在其中的总质量百分含量为95%以上，特别优选由满足通式(I)所示结构的2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物组成。

[0033] HABI类光引发剂是光刻胶领域公知的一类光引发剂，可通过三芳基咪唑类或取代三芳基咪唑类化合物的氧化偶合来制备，具体制备工艺可参照例如US3784557、US4622286和US4311783等现有技术中的记载(在此将其全文引入以作为参考)。在现有工艺的基础上，增加溶剂重结晶工艺，即可方便地获得满足本发明上述组成要求的HABI类混合光引发剂。所述溶剂可以是甲苯、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、水中的一种或两种以上的组合物。非限制性地，HABI类混合光引发剂的制备同样可以借鉴申请人的在先申请(申请号为CN201811451262.4)中记载的内容，在此将其全文引入以一并作为参考。

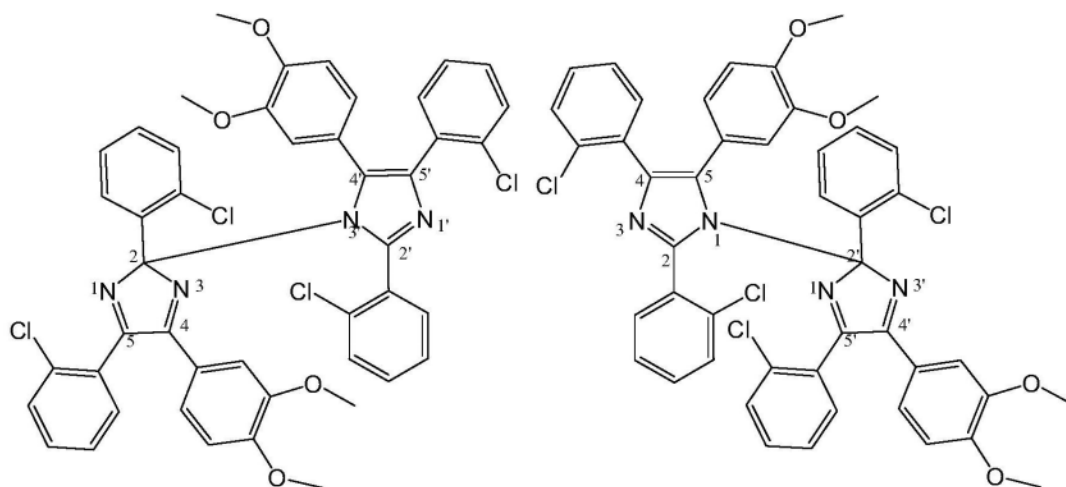
[0034] 申请人研究发现，HABI类化合物的光引发活性受其芳香环上取代基的电子效应和立体效应的影响。较为适宜地，用于合成本发明的HABI类混合光引发剂的三芳基咪唑类或取代三芳基咪唑类化合物中的2-位或2'-位芳基上至少有一个邻位取代基为吸电子取代基，4-位芳基或4'-位芳基或5-位芳基或5'-位芳基上至少有一个取代基有供电子取代基。通过控制这些取代基的摩尔比值，即其相对应的取代苯甲醛的摩尔比值(单一结构的双咪唑是由六个相同或不不同的取代苯甲醛反应合成的，通过控制这些取代苯甲醛的摩尔比值，即可得到特定摩尔消光系数的混合双咪唑)，能够得到特定摩尔消光系数的混合双咪唑。为确保在整个波长范围内具有良好的吸收，优选地，所述HABI类混合光引发剂在355-420nm处摩尔消光系数大于6000且小于13000。若引发剂的摩尔消光系数小于6000，引发剂的吸光度不足，组合物的固化速度变慢；若引发剂的摩尔消光系数大于13000，则会出现表层固化过快，深层固化不足导致图形缺陷。

[0035] 容易理解的是，两个单咪唑偶合，其主要产物是其中一个咪唑上的含有氢的N与另一个咪唑上2位的C连接而成的混合物。当两个单咪唑相同时，若单咪唑为不对称结构，如下文的TCTM，由其自身偶合得到的产物结构中2'-1与2-1'结构相同，2'-3与2-3'的结构也相同，所以其主结构为2'-1和2-3'两种连接位的产物；当两个单咪唑不相同，主产物结构为

2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的双咪唑化合物。

[0036] 在上述特征限定范围内, 示例性地, 本发明的HABI类混合光引发剂可选自或包含下列组合中的至少一种:

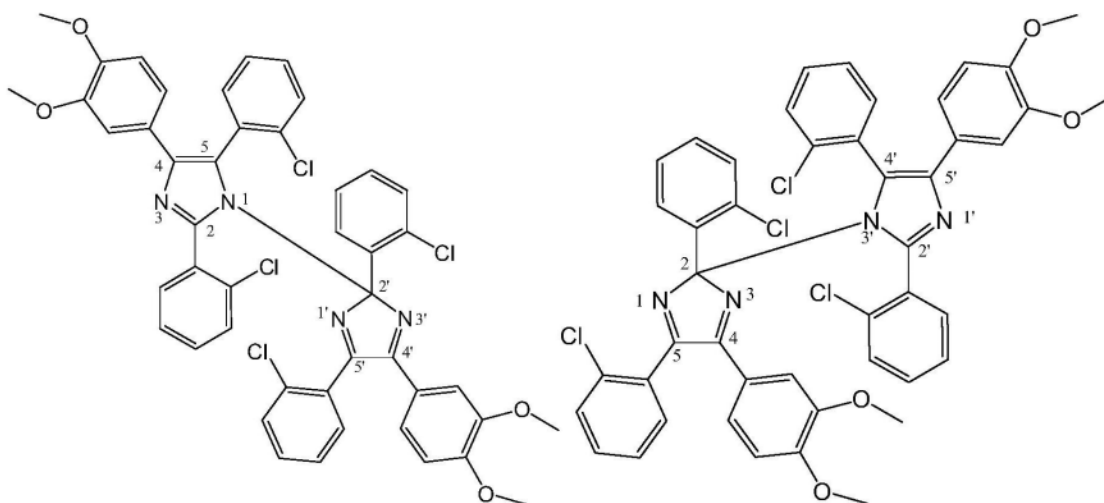
[0037] TCTM:



TCTM1

TCTM2

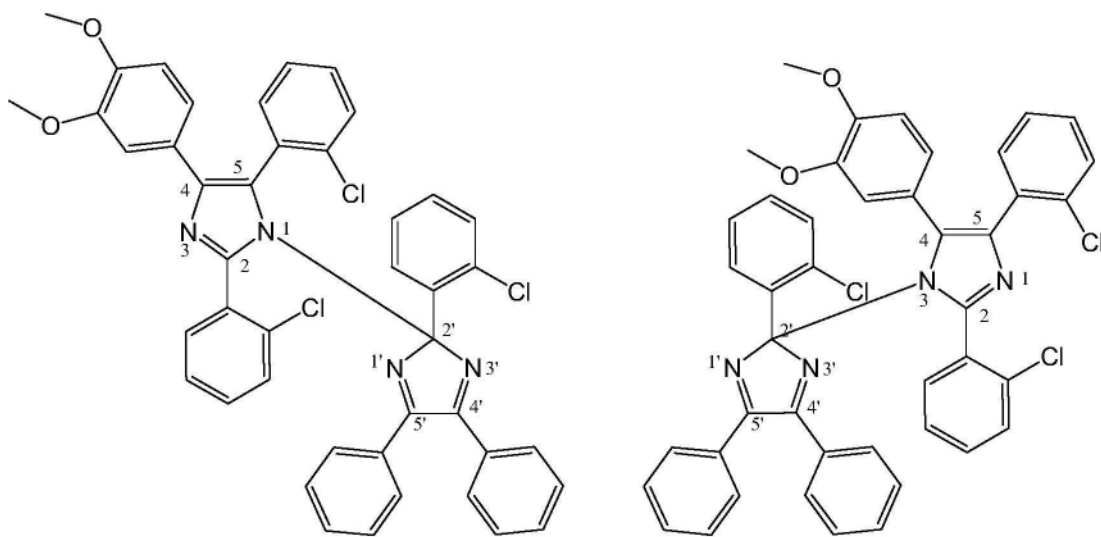
[0038]



TCTM3

TCTM4

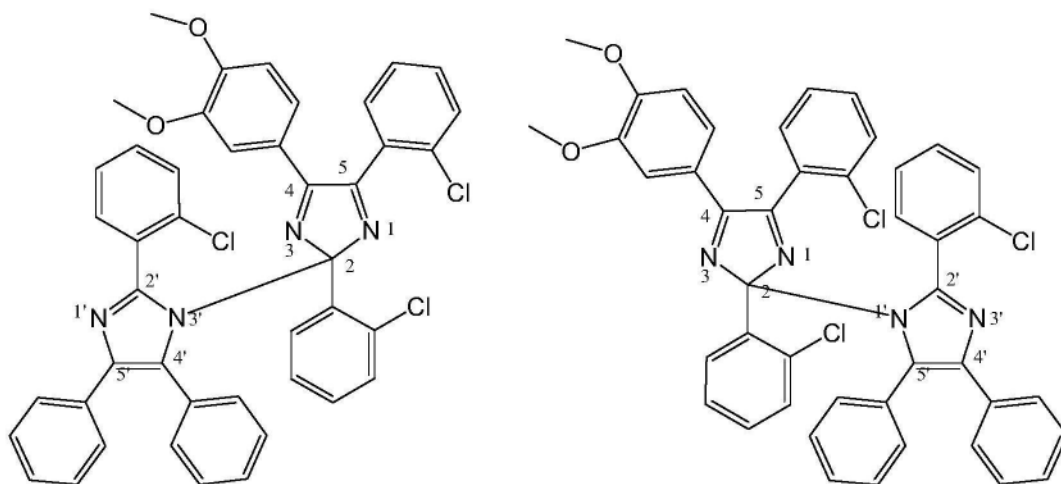
[0039] TCDM:



[0040]

TCDM1

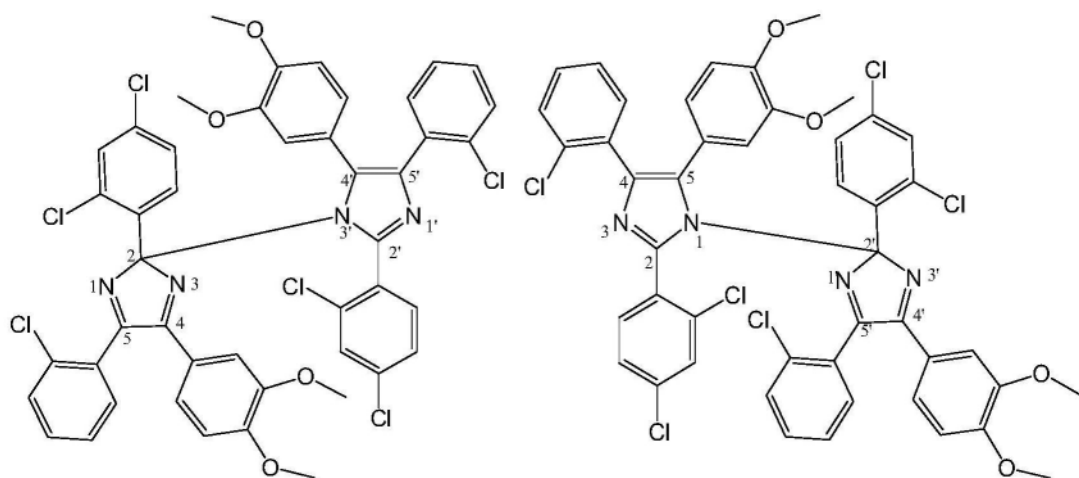
TCDM2



TCDM3

TCDM4

[0041] HABI-B

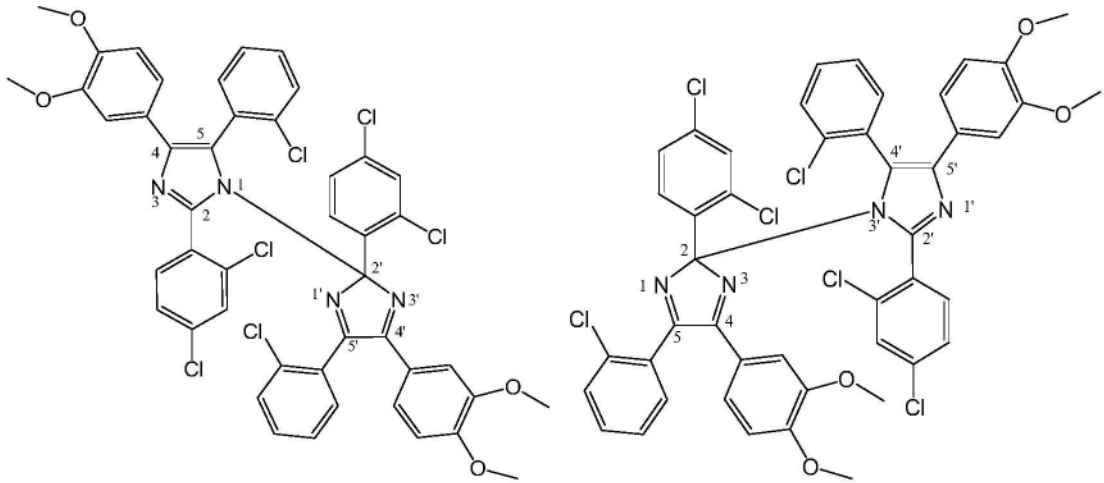


[0042]

HABI-B1

HABI-B2

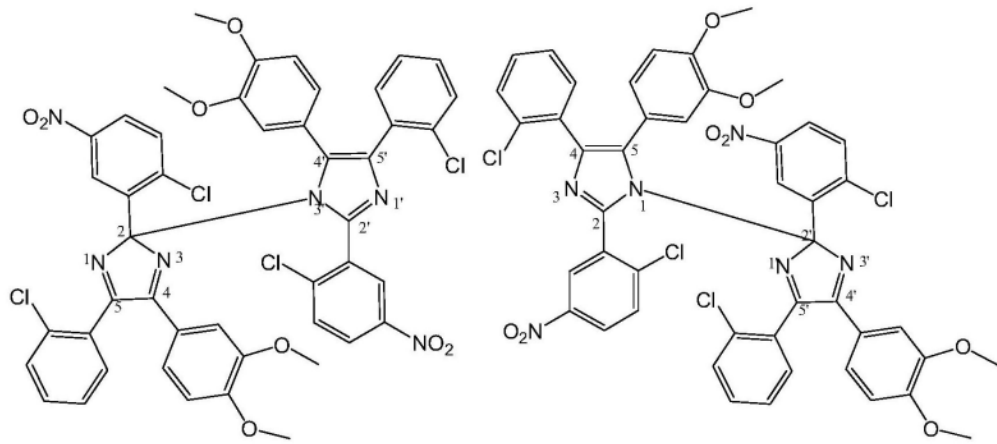
[0043]



HABI-B3

HABI-B4

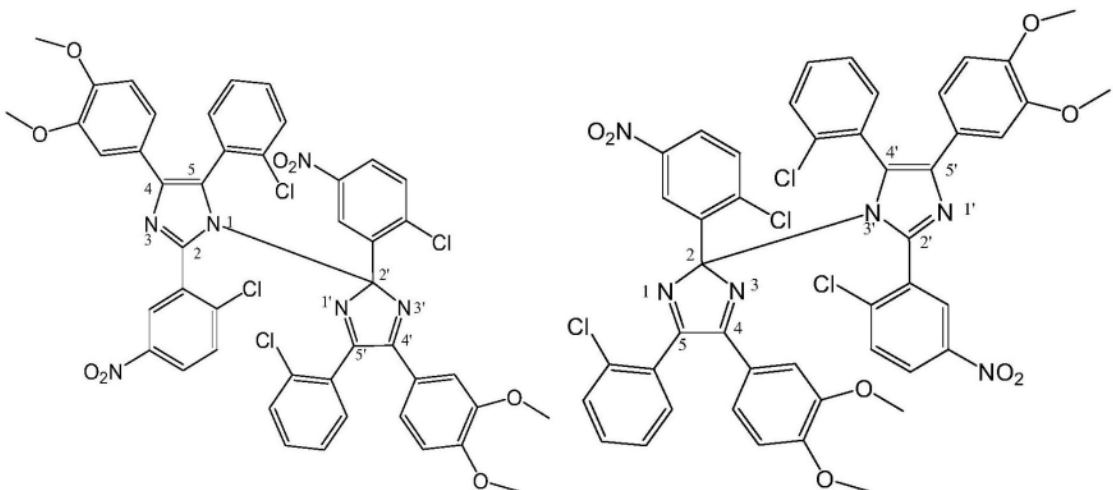
[0044] HABI-C



HABI-C1

HABI-C2

[0045]



HABI-C3

HABI-C4

[0046] 本发明中,含有上述HABI类混合光引发剂的感光性树脂组合物在355-420nm的波长范围内具有较高的光敏性,从而可以适应现有的不同波长的LED光源,如365nm、385nm、395nm、405nm,使可光固化的组合物适用于多种类型的光成像设备。

[0047] 在100重量份感光性树脂组合物中,HABI类混合光引发剂含量为0.1-20重量份,优选为1-15重量份,更优选2-10重量份。在此含量范围内,组合物能够表现出良好的体系相容性和优异的固化性能。

[0048] 具有烯属不饱和双键的化合物

[0049] 具有烯属不饱和双键的化合物可促使感光性树脂组合物成膜。

[0050] 对具有烯属不饱和双键的化合物没有特别限定,只要在分子内具有至少一个乙烯性不饱和键的光聚合性化合物就可以使用。示例性地,可列举出: α , β -不饱和羧酸与多元醇反应而得的化合物、双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物、 α , β -不饱和羧酸与含缩水甘油基的化合物反应而得的化合物、分子内具有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物等氨基甲酸酯单体、壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯、 γ -氯- β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基乙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、苯二甲酸类化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

[0051] 作为上述 α , β -不饱和羧酸与多元醇反应而得的化合物,可例举出:亚乙基数为2-14的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚丙基数为2-14的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚乙基数为2-14且亚丙基数为2-14的聚亚乙基·聚亚丙基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO,PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(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、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。在这里,“EO”表示环氧乙烷,经EO改性的化合物是指具有氧化乙烯基的嵌段结构的化合物。“PO”表示环氧丙烷,经PO改性的化合物是指具有氧化丙烯基的嵌段结构的化合物。

[0052] 作为上述双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物,可例举出:2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丁氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基多丙氧基]苯基}丙烷等。作为上述2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷,可例举出:2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基三乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基六乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基七乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基八乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基九乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十一乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十二乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十三乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十四乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十五乙氧基]苯基}丙烷、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基十六乙氧基]苯基}丙烷等。上述2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷的1分子内的氧化乙烯基数优选为4-20,更优选为8-15。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

[0053] 作为上述分子内具有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物,可例举出:在 β 位具有OH基

的(甲基)丙烯酸类单体和二异氰酸酯化合物(异佛尔酮二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等)的加成反应产物、三[(甲基)丙烯酰氧基四亚乙基二醇异氰酸酯]六亚甲基异氰脲酸酯、EO改性氨基二(甲基)丙烯酸酯、PO改性氨基二(甲基)丙烯酸酯、EO,PO改性氨基二(甲基)丙烯酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

[0054] 作为上述壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯,可列举出:壬基苯氧基四乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基五乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基六乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基七乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基八乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基九乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十一乙烯氧基丙烯酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

[0055] 作为上述苯二甲酸类化合物,可列举出: γ -氯- β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯、 β -羟基烷基- β' -(甲基)丙烯酰氧基烷基邻苯二甲酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

[0056] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、乙氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丙稀醚二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚四氢呋喃二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯。这些化合物可以单独使用,也可两种以上组合使用。

[0057] 从提高密合性的角度来看,所述具有烯属不饱和双键的化合物优选双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物和分子内具有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物。从可以提高灵敏度和解析度的角度来看,优选双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物。作为双酚A类(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,示例性地,有2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基]苯基}丙烷(新中村化学工业株式会社制,BPE-200)、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丙氧基]苯基}丙烷(新中村化学工业株式会社制,BPE-5000;日立化成株式会社制,FA-321M)、2,2-双{4-[(甲基)丙烯酰氧基多丁氧基]苯基}丙烷(新中村化学工业株式会社,BPE-1300)等。

[0058] 在100重量份感光性树脂组合物中,具有烯属不饱和双键的化合物的含量为25-99重量份,优选为55-90重量份。

[0059] 供氢体

[0060] 本发明的感光性树脂组合物还包括供氢体。双咪唑类化合物经光照后裂解,产生的单咪唑自由基体积较大,位阻效应使得活性较小,很难单独引发单体聚合,而如果和供氢体配合使用,则单咪唑自由基容易夺取供氢体上的活泼氢,产生新的活性自由基,进而引发单体聚合。

[0061] 只要是具有上述特性的供氢体,在具体种类方面就没有特别限制。非限制性地,适用的供氢体可以是胺或胺改性化合物、硫醇类化合物,它们具有与杂原子相邻的碳连接的有效氢。这些化合物可单独使用,或以其中的两种以上组合使用。

[0062] 示例性地,所述胺化合物可以是脂族胺、环脂族胺、芳族胺、芳族-脂族胺、杂环胺、低聚胺或者聚合胺。它们可以是伯胺、仲胺或者叔胺,例如丁基胺、二丁基胺、三丁基胺、环己胺、苄基二甲基胺、二环己胺、N-苯基甘氨酸、三乙胺、苯基-二乙醇胺、三乙醇胺、哌啶、哌嗪、吗啉、吡啶、喹啉、二甲氨基苯甲酸酯、米蚩酮(Michler's ketone) (4,4'-二-二甲基氨基二苯甲酮)、及相应衍生物。

[0063] 胺改性化合物如胺-改性的丙烯酸酯化合物可用作供氢体。这种胺-改性的丙烯酸酯化合物的实例包括通过与伯胺或仲胺反应改性的丙烯酸酯,例如可以是US3,844,916、EP280222、US5,482,649或US5,734,002中公开的那些,在此将其全文引入以作为参考。

[0064] 非限制性地,优选的胺或胺改性化合物有:EsacureA198(双-N,N-[4-二甲基氨基苯甲酰基]氧代乙烯-1-基]-甲基胺)和EsacureEDB(乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯)(两者都由意大利蓝宝迪有限公司(Lamberti S.p.A.)出售),2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯和N-苯基甘氨酸。

[0065] 硫醇类化合物可以是一级硫醇、二级硫醇和多官能硫醇,优选二级硫醇和多官能硫醇。示例性地,硫醇类化合物可以是:2-巯基苯并噻唑(MBO)、2-巯基苯并咪唑(MBI)、十二烷基硫醇、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丙二醇双(2-巯基丙酸酯)、二乙二醇双(2-巯基丙酸酯)、丁二醇双(2-巯基丙酸酯)、辛二醇双(2-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基丙酸酯)、乙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、二乙二醇双(3-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(3-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(3-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基异丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基异丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、1,2-丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、二乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、丁二醇双(2-巯基异丁酸酯)、辛二醇双(2-巯基异丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(2-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基异丁酸酯)、二季戊四醇六(2-巯基异丁酸酯)、乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、1,2-丙二醇双(4-巯基异戊酸酯)、二乙二醇双(4-巯基戊酸酯)、丁二醇双(4-巯基戊酸酯)、辛二醇双(4-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(4-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(4-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(4-巯基戊酸酯)、乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基戊酸酯)、二乙二醇双(3-巯基戊酸酯)、丁二醇双(3-巯基戊酸酯)、辛二醇双(3-巯基戊酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基戊酸酯)、季戊四醇四(3-巯基戊酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基戊酸酯)等脂肪族二级/多官能硫醇化合物;芳香族二级/多官能硫醇化合物的例子可列举:邻苯二甲酸二(1-巯基乙酯)、邻苯二甲酸二(2-巯基丙酯)、邻苯二甲酸二(3-巯基丁酯)、邻苯二甲酸二(3-巯基异丁酯)等。其中特别适宜的是乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,2-丙二醇双(3-巯基丁酸酯)、乙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、1,2-丙二醇双(2-巯基异丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

[0066] 在100重量份感光性树脂组合物中,供氢体的含量为0.01-15重量份,优选为0.1-

15重量份,更优选为0.1-10重量份,所述供氢体与通式(I)所示的HABI类混合光引发剂的重重量份比值优选为1:20-1:3。

[0067] 其它任选的光引发剂和/或增感剂

[0068] 任选地,本发明的感光性树脂组合物中还可含有其它光引发剂和/或增感剂,以通过共同/协同效应来更加灵活地调整感光性树脂组合物的感光度。

[0069] 所述其它光引发剂和/或增感剂可包括(但不限于):双咪唑类、吡唑啉类、芳香族酮类、蒽醌类、苯偶姻和苯偶姻烷基醚类、脞酯类、三嗪类、三苯胺类、香豆素类、噻吨酮类、吡啶类及其它本领域技术人员已知的光引发剂。这些化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0070] 示例性地,双咪唑类化合物包括:2,2'-二(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑、2,2',5-三(2-氟苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2,2'-二(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2-氟苯基)-4-(邻氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2,2'-二(2-氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2-甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2-氯-5-硝基苯基)-4,4'-二(3,4-二甲氧基苯基)-5,5'-二(邻氯苯基)-二咪唑、2,2'-二(2-氯-5-硝基苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-5-(邻氯苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2,2'-二(2,4-二氯苯基)-4,4'-二(3,4-二甲氧基苯基)-5,5'-二(邻氯苯基)-二咪唑、2-(2,4-二氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-2',5'-二(邻氯苯基)-4',5'-二苯基-二咪唑、2-(2,4-二氯苯基)-2'-(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑、2,2'-二(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑及其相似物。这些双咪唑类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0071] 示例性地,吡唑啉类化合物包括:1-苯基-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)吡唑啉、1-苯基-3-联苯基-5-(4-叔丁基苯基)吡唑啉、乙氧基化(9)三羟甲基吡唑啉酯、乙氧基化(10)双酚A吡唑啉酯及其相似物。这些吡唑啉类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0072] 示例性地,芳香族酮类化合物包括:苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、二苯甲酮、4-苯甲酰基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-乙基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-丙基二苯硫醚、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4-对甲苯硫基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(甲基、乙基氨基)二苯甲酮、苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮、 α,α' -二甲基苯偶酰缩酮、 α,α' -二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮、1-羟基环己基苯甲酮、2-羟基-2-甲基-1-对羟乙基醚基苯基丙酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧膦、2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦、2-羟基-1-{3-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1,1,3-三甲基-茛-5-基}-2-甲基丙酮;和2-羟基-1-{1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1,3,3-三甲基-茛-5-基}-2-甲基丙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基-(2-羟基-2-丙基)酮及其相似物。这些芳香族酮类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0073] 示例性地,蒽醌类化合物包括:2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽

醌、2,3-二甲基蒽醌、2-乙基蒽-9,10-二乙酯、1,2,3-三甲基蒽-9,10-二辛脂、2-乙基蒽-9,10-二(4-氯丁酸甲酯)、2-(3-((3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基)-3-氧代丙基)蒽-9,10-二乙酯、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二乙氧基-2-乙基蒽、9,10-二(3-氯丙氧基)蒽、9,10-二(2-羟基乙硫基)蒽、9,10-二(3-羟基-1-丙硫基)蒽及其相似物。这些蒽醌类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0074] 示例性地,苯偶姻和苯偶姻烷基醚类化合物包括:苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻苯基醚及其相似物。这些苯偶姻和苯偶姻烷基醚类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0075] 示例性地,脲酯类化合物包括:1-(4-苯硫基苯基)-正辛烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-乙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-丁烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-丙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-1-环己基-甲烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-3-环戊基-丙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脲酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-环己基甲酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脲酯、1-(4-苯甲酰基二苯硫醚)-(3-环戊基丙酮)-1-脲乙酸酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环戊基丙酮)-1-脲环己基甲酸酯、1-(4-苯甲酰基二苯硫醚)-(3-环戊基丙酮)-1-脲环己基甲酸酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-邻甲基苯甲酸脲酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-环己基甲酸脲酯、1-(4-噻吩甲酰基-二苯硫醚-4'-基)-3-环戊基-丙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(4-苯甲酰基二苯硫醚)-(3-环戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-脲乙酸酯、1-(6-硝基-9-乙基咪唑-3-基)-3-环己基-丙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(6-邻甲基苯甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-3-环己基-丙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(6-噻吩甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环己基丙酮)-1-脲乙酸酯、1-(6-呋喃糠甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环戊基丙酮)-1-脲乙酸酯、1,4-二苯基丙烷-1,3-二酮-2-乙酸脲酯、1-(6-糠酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(6-呋喃糠甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环己基丙酮)-1-脲乙酸酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-3-苯甲酸脲酯、1-(6-噻吩甲酰基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-环己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、2-((苯甲酰氧基)亚氨基)-1-苯基丙烷-1-酮、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(氧代乙酰基)脲、1-(4-苯硫基苯基)-2-(2-甲基苯基)-乙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(9,9-二丁基-7-硝基苄-2-基)-3-环己基-丙烷-1-酮-乙酸脲酯、1-(4-(4-(噻吩-2-甲酰基)苯硫基)苯基)-3-环戊基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(9,9-二丁基-2-基)-3-环己基丙基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(6-(2-(苯甲酰氧基亚氨基)-3-环己基丙基-9-乙基咪唑-3-基)辛烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脲酯、1-(7-硝基-9,9-二烯丙基苄-2-基)-1-(2-甲基苯基)甲酮-乙酸脲酯、1-(6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-3-环戊基-丙烷-1-酮-苯甲酸脲酯、1-(7-(2-甲基苯甲酰基)-9,9-二丁基苄-2-基)-3-环己基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脲酯、1-(6-(呋喃-2-甲酰基)-9-乙基咪唑-3-基)-3-环己基丙烷-1,2-二酮-2-乙氧甲酰脲酯及其相似物。这些脲酯类化合物可以单独

使用,也可以两种以上组合使用。

[0076] 示例性地,三嗪类化合物包括:2-(4-乙基联苯)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4-亚甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基-3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸酯、乙基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、2-乙氧基乙基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、环己基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、苄基-2-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、3-{氯-4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酰胺、2,4-双(三氯甲基)-6-p-甲氧基苯乙烯基-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(1-p-二甲基胺基苯基)-1,3,-丁二烯基-s-三嗪、2-三氯甲基-4-胺基-6-p-甲氧基苯乙烯基-s-三嗪及其相似物。这些三嗪类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0077] 示例性地,三苯胺类化合物包括:N,N-双-[4-(2-苯乙炔基-1-基)-苯基]-N,N-双(2-乙基-6甲基苯基)-1,1-双苯基-4,4-二胺、N,N-双-[4-(2-苯乙炔基-1-基)-4'-甲基苯基]-N,N-双(2-乙基-6甲基苯基)-1,1-双苯基-4,4-二胺及其相似物。这些三苯胺类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0078] 示例性地,香豆素类化合物包括:3,3'-羰基双(7-二乙胺香豆素)、3-苯甲酰基-7-二乙胺香豆素、3,3'-羰基双(7-甲氧基香豆素)、7-(二乙氨基)-4-甲基香豆素、3-(2-苯并噻唑)-7-(二乙基胺基)香豆素、7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(7-(二乙氨基)-4-甲基香豆素)、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素及其相似物。这些香豆素类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0079] 示例性地,噻吨酮类化合物包括:噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二异丙基噻吨酮及相似物。这些噻吨酮类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0080] 示例性地,吡啶类化合物包括:9-苯基吡啶、9-对甲基苯基吡啶、9-间甲基苯基吡啶、9-邻氯苯基吡啶、9-邻氟苯基吡啶、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇醚环乙烷醚的[4-(9-吡啶基)苯氧基]乙酸酯(即PAD107,产自常州强力电子新材料股份有限公司)、1,7-二(9-吡啶基)庚烷、9-乙基吡啶、9-(4-溴苯基)吡啶、9-(3-氯苯基)吡啶、1,7-双(9-吡啶)庚烷、1,5-双(9-吡啶)戊烷、1,3-双(9-吡啶)丙烷及其相似物。这些吡啶类化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0081] 优选地,在100重量份感光性树脂组合物中,所述其它光引发剂和/或增感剂的含量为不超过8重量份。

[0082] 其它任选的助剂

[0083] 除了上述各组分,任选的,本发明的感光性树脂组合物中还可以根据需要包含适量的其它助剂。示例性地,助剂可以包括有机溶剂、染料、颜料、光显色剂、填充剂、增塑剂、稳定剂、涂布助剂、剥离促进剂等中的至少一种。

[0084] 作为有机溶剂,只要能够溶解前述组分即可,示例性地,可以是二醇醚系溶剂、醇系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂、酰胺系溶剂、含氯溶剂等,优选特别考虑着色剂、碱可溶性聚合物的溶解性、涂布性、安全性等因素来进行选择。优选地,有机溶剂可以是乙基溶纤剂(乙

二醇单乙基醚)、甲基溶纤剂(乙二醇单甲基醚)、丁基溶纤剂(乙二醇单丁基醚)、甲基甲氧基丁醇(3-甲基-3-甲氧基丁醇)、丁基卡必醇(二甘醇单丁基醚)、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单叔丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚(1-乙氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂(乙二醇单甲基醚乙酸酯)、乙酸甲氧基丁酯(乙酸3-甲氧基丁酯)、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、2-丁酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、环己酮、环戊酮、二丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮)、异佛尔酮(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮)、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)、N-甲基吡咯烷酮(4-甲基氨基内酰胺或NMP)、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇等。这些溶剂可单独使用,或以其中两种以上组合使用。

[0085] 作为染料、颜料及光显色剂,示例性地,可以是:三(4-二甲基氨基苯基)甲烷、三(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)甲烷、荧烷染料、甲苯磺酸一水合物、碱性品红、酞菁绿及酞菁蓝等酞菁系、金胺碱、副品红、结晶紫、甲基橙、尼罗蓝2B、维多利亚蓝、孔雀绿、金刚绿、碱性蓝20、艳绿、伊红、乙基紫、赤藓红钠盐B、甲基绿、苯酚酞、茜素红S、百里香酚酞、甲基紫2B、喹那定红、玫瑰红钠琼脂、米塔尼尔黄、百里香酚磺酞、二甲苯酚蓝、甲基橘、橘IV、二苯基流卡巴腓、2,7-二氯荧光素、泛甲基红、刚果红、本佐红紫4B、 α -萘基红、非那西汀、甲基紫、维多利亚纯蓝BOH、罗丹明6G、二苯基胺、二苄基苯胺、三苯基胺、二乙基苯胺、二-对伸二胺、对甲苯胺、苯并三氮唑、甲基苯丙三唑、4,4'-联二胺、邻氯苯胺、白色结晶紫、白色孔雀绿、白色苯胺、白色甲基紫、偶氮系等有机颜料,二氧化钛等无机颜料。在具有良好对比度的考量下,优选使用三(4-二甲基氨基苯基)甲烷(即隐色结晶紫,LCV)。这些染料、颜料及光显色剂可以单独一种使用,也可两种以上混合使用。

[0086] 作为填充剂,示例性地,可以是:二氧化硅、氧化铝、滑石、碳酸钙、硫酸钡等填充剂(不包含上述无机颜料)。填充剂可以单独一种使用,也可两种以上混合使用。

[0087] 作为增塑剂,示例性地,可以是:邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等邻苯二甲酸酯,三甘醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯等乙二醇酯,对甲苯磺酰胺、苯磺酰胺、正丁基苯磺酰胺等磺酰胺类,磷酸三苯酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、2-萘基二苯基磷酸酯、甲苯基二2,6-二甲苯基磷酸酯、芳香族缩合磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、含卤缩合磷酸酯,二辛酸三甘醇酯,二(2-乙基己酸)三甘醇酯、二庚酸四甘醇酯、癸二酸二乙酯、辛二酸二丁酯、磷酸三(2-乙基己酯)、Brij30 $[C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH]$ 、和Brij35 $[C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{20}OH]$ 等。增塑剂可以单独一种使用,也可两种以上混合使用。

[0088] 作为稳定剂,示例性地,可以是:氢醌、1,4,4-三甲基-重氮二环(3.2.2)-壬-2-烯-2,3-二氧化物、1-苯基-3-吡唑烷酮、对甲氧基苯酚、烷基和芳基取代的氢醌和醌、叔丁基邻苯二酚、1,2,3-苯三酚、树脂酸铜、萘胺、 β -萘酚、氯化亚铜、2,6-二叔丁基对甲酚、吩噻嗪、吡啶、硝基苯、二硝基苯、对甲苯醌和氯醌等。稳定剂可以单独一种使用,也可两种以上混合使用。

[0089] 作为涂布助剂,从安全性、通用性方面考虑,可以是:丙酮、甲醇、甲基醇、乙基醇、异丙基醇、甲基乙基酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、环己酮、 γ -丁内酯、二氯甲烷

等。涂布助剂可以单独一种使用,也可两种以上混合使用。

[0090] 作为剥离促进剂,示例性地,可列举出:苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯酚磺酸,甲基、丙基、庚基、辛基、癸基、十二烷基等烷基苯磺酸等。剥离促进剂可以单独一种使用,也可两种以上混合使用。

[0091] 优选地,在100重量份感光性树脂组合物中,助剂的总含量不超过10重量份。

[0092] <UVLED光固化应用>

[0093] 本发明所述的应用中,LED光源的波长在355-420nm范围内,可以是365nm、385nm、395nm、405nm等。

[0094] 本发明的上述感光性树脂组合物可作为油墨和涂料组合物,用于涂覆金属表面、木材表面、纸表面和塑料表面等。具体应用时,可使用柔版印刷、胶版印刷、凹版印刷或喷墨印刷方法涂布油墨或涂料组合物,然后经辐射固化。本发明的上述感光性树脂组合物可以在氧的存在下固化,从而排除了在固化期间对提供惰性无氧环境以防止氧抑制的需要。

附图说明

[0095] 图1是产物A1的高效液相色谱图。

[0096] 图2是BCIM经单晶衍射得到的结构谱图。

具体实施方式

[0097] 以下结合具体实施例对本发明作进一步详细说明,但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

[0098] 1.HABI类混合光引发剂的制备

[0099] 1.1 HABI类混合光引发剂A1的制备

[0100] 氮气保护下,向1L的四口烧瓶中投入31.8g 2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基-咪唑(INC)、51.3g 2,5-二(邻氯苯基)-4-(4,5-二甲氧基苯基)-咪唑(TAI)、106g 30%液碱、4.0g四丁基溴化铵和300g甲苯,加热搅拌,并在60-65℃时滴加130g次氯酸钠(11%浓度),滴加结束后保温反应,取样通过HPLC进行中控,至INC和TAI均小于1%,反应完全,结束保温。

[0101] 保温反应结束后,用100g纯水洗涤四次,然后用20g甲苯萃取一次水层,将有机层进行减压蒸馏。向蒸馏得到的物料中加入70g甲醇,加热搅拌至溶清,再将溶清液滴加至由30g甲醇和50g纯水配置而成的重结晶溶液中,滴加结束后进行淋洗、抽干、烘料,得到79.1g产物A1。

[0102] 图1是产物A1的高效液相色谱图。分析结果显示,2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位的产品峰总含量为92.5%。

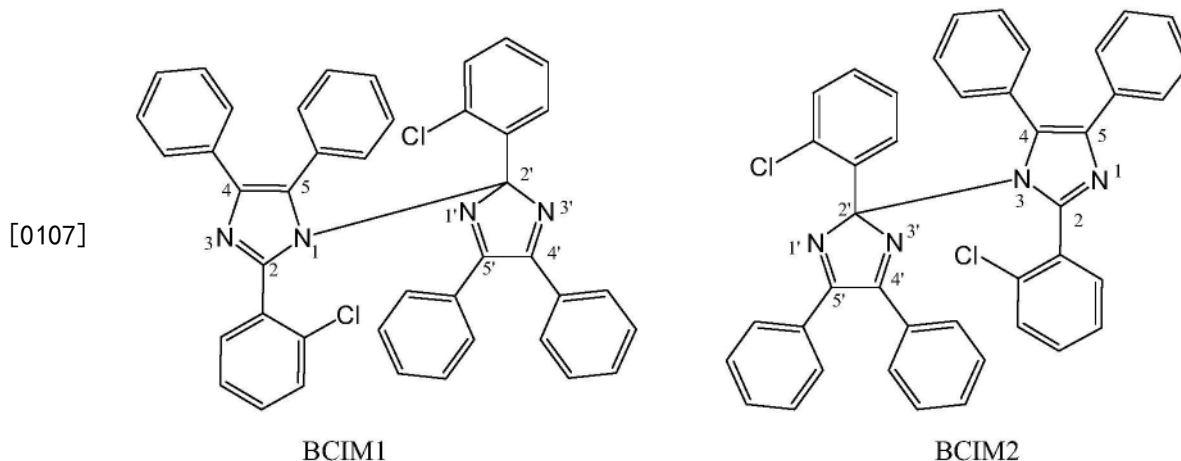
[0103] 产物A1是由两个不同的单咪唑(即INC、TAI)经两两自身偶合和相互偶合得到的混合物,包括BCIM、TCTM和TCDM。为精确验证产物的结构组成,分别对成分BCIM、TCTM和TCDM进行验证分析。

[0104] 通过单咪唑自身偶合、柱层析、色谱分离等手段,分别得到纯的BCIM、TCTM和TCDM,分别进行结构确认。

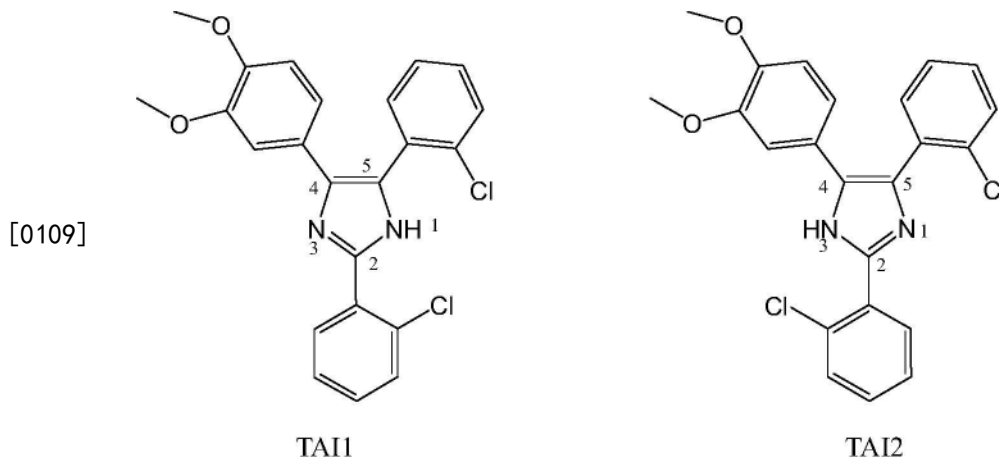
[0105] BCIM在液相中只有一个峰,但通过单晶衍射得到两个峰形,见附图2。结合结构特

征可以确定,两个单咪唑偶合其主要产物是其中一个咪唑上的含有氢的N与另一个咪唑上2位的C连接而成的混合物,由此表明BCIM的结构为本发明中所述的2'-1和2'-3两种连接位。

[0106] 合成BCIM的咪唑是INC,属于对称型咪唑,所以偶合得到的2'-1和2'-3极性相似,液相难以进行分离。并且由于INC的结构对称性,由其自身偶合得到的产物结构中2'-1与2-1'结构相同,2'-3与2-3'的结构也相同,所以BCIM主结构为2'-1和2'-3两种连接位的产物,结构式如下所示,分别为BCIM1:2,2'-二(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑和BCIM2:2,2'-二(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-2',3-二咪唑;

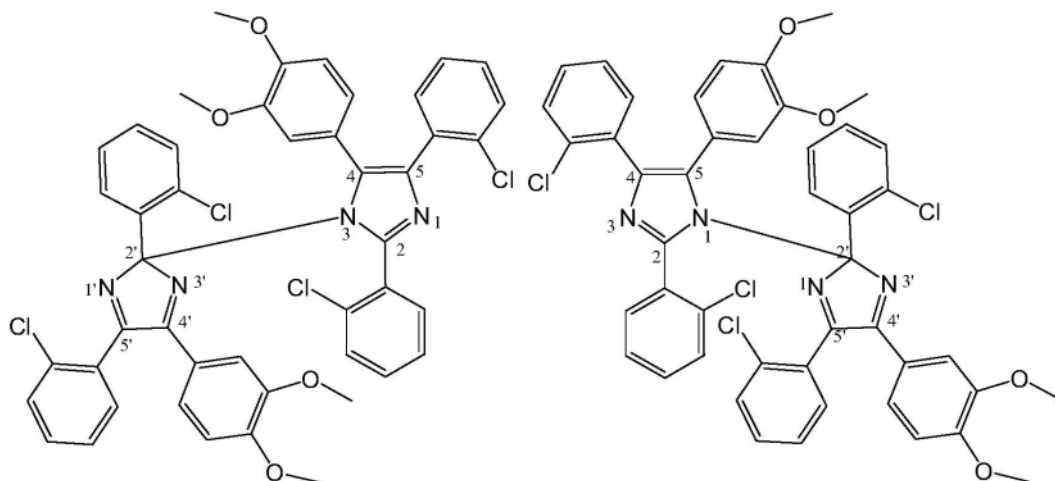


[0108] 同样,对分离得到的纯TCTM进行分析,主结构为四个连接位产品,进行LCMS确认结构。质谱分析借助仪器附带软件得到849与850分子碎片峰,产品的分子量为848,与T+1和T+2吻合,证明这四个产物结构相仿,分子量相同。合成TCTM的单咪唑TAI属于不对称的单咪唑,所以TAI存在两种构型,TAI1和TAI2,如下所示:



[0110] TCTM由不对称的单咪唑偶合合成,理论存在八种1-2和2-3连接位连接的主结构,但对于自身偶合的单咪唑,结构中的2'-1与2-1'结构相同,2'-3与2-3'的结构也相同,所以对于TCTM来说,其实际存在四种1-2和2-3连接位连接的主结构,其组成分别为:

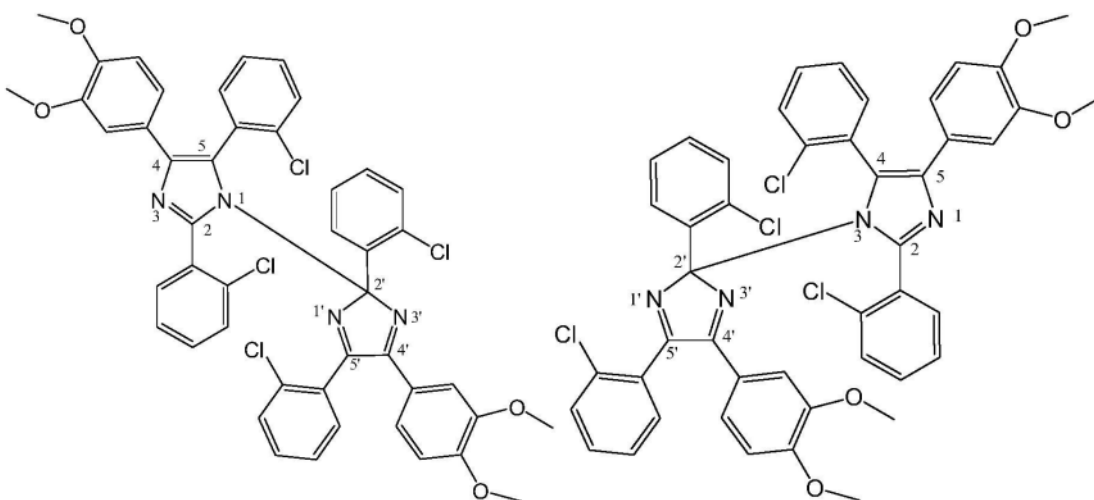
[0111] TCTM1:2,2',5,5'-四(邻氯苯基)-4,4'-双(3,4-二甲氧基苯基)-2',3-二咪唑, TCTM2:2,2',4,5'-四(邻氯苯基)-4',5-双(3,4-二甲氧基苯基)-1,2'-二咪唑, TCTM3:2,2',5,5'-四(邻氯苯基)-4,4'-双(3,4-二甲氧基苯基)-1,2'-二咪唑, TCTM4:2,2',4,5'-四(邻氯苯基)-4',5-双(3,4-二甲氧基苯基)-2',3-二咪唑,结构如下所示:



[0112]

TCTM1

TCTM2



[0113]

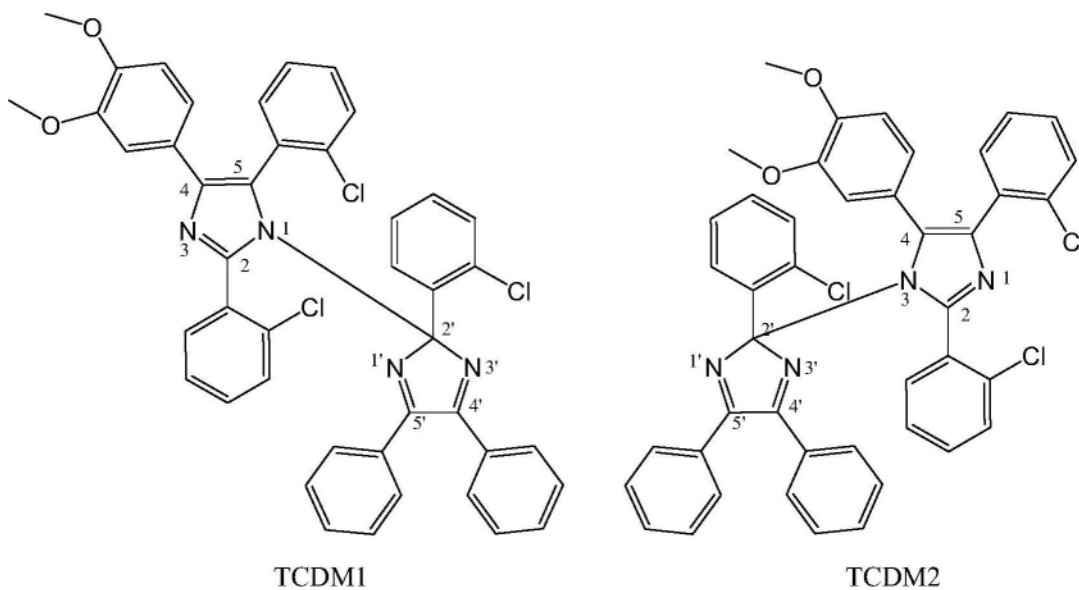
TCTM3

TCTM4

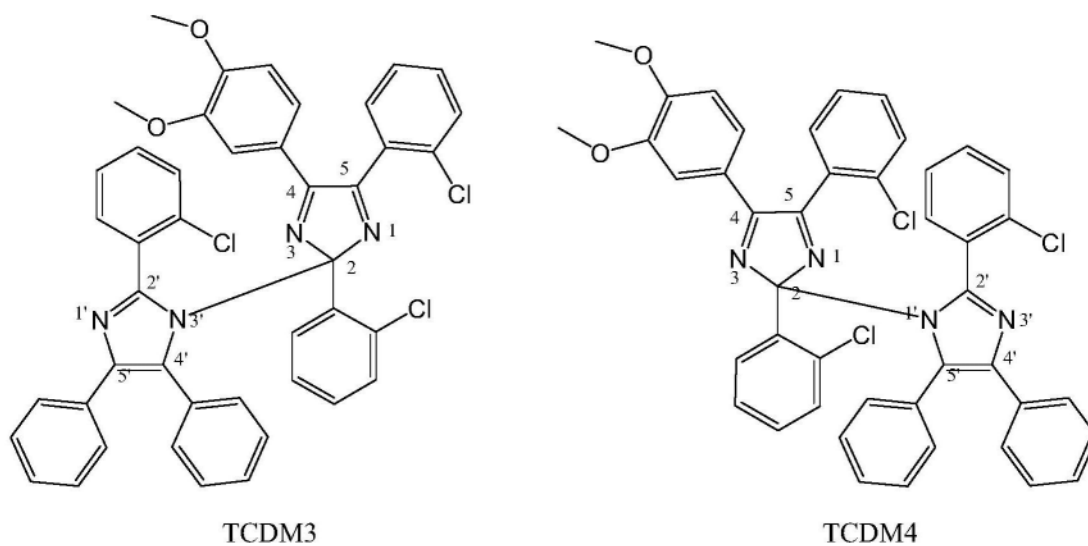
[0114] TCDM是由INC与TAI两两偶合而成,分离得到的纯TCDM在液相中主结构为四种连接位的产品,对四种连接位的产品进行LCMS确认结构。质谱分析借助仪器附带软件得到755与756分子碎片峰,产品的分子量为754,与T+1和T+2吻合,证明这四个产物结构相仿,分子量相同。TCDM由对称的咪唑INC与不对称的咪唑TAI两两连接而成,存在四种1-2和2-3连接位连接的主结构,其组成分别为:

[0115] TCDM1:2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,2'-二咪唑,TCDM2:2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-2',3'-二咪唑,TCDM3:2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-2,3'-二咪唑,TCDM4:2,2',5-三(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1',2'-二咪唑,结构式如下:

[0116]



[0117]



[0118] 综合上述实验分析确定,产物A1是由BCIM (BCIM1、BCIM2)、TCTM (TCTM1、TCTM2、TCTM3、TCTM4) 和TCDM (TCDM1、TCDM2、TCDM3、TCDM4) 组合而成,其中由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成的双咪唑化合物在A1中的含量为92.5%。

[0119] 1.2A2-A8的制备

[0120] 参照A1的制备方法,分别制备得到A2-A8,各产品情况如下表1所示。

[0121] 表1

成分	代号	具体组分	丁酮中的溶解度	摩尔消光系数
[0122] HABI 类混 合光 引发 剂	A1	由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成（BCIM、TCTM和TCDM组成）的双咪唑化合物在A1中的含量为92.5%	154%	7900
	A2	由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成（BCIM、TCTM和TCDM组成）的双咪唑化合物在A2中的含量为95.6%	142%	7965
	A3	由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成（BCIM、TCTM和TCDM组成）的双咪唑化合物在A3中的含量为98.3%	138%	8011
	A4	主成分为TCTM3，含量在A6中的含量为94.5%	1.6%	13200
	A5	主成分为TCDM4，含量在A7中的含量为96.3%	8.4%	14525
	A6	由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成（BCIM、TCTM和TCDM组成）的双咪唑化合物在A8中的含量为88.5%，杂质为除上述4个连接位外其他连接位的杂质	111.7%	7200
	A7	由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成（BCIM、TCTM和TCDM组成）的双咪唑化合物在A9中的含量为83.0%，杂质为除上述4个连接位外其他连接位的杂质	105.3%	7325
	A8	由2-1'、2-3'、2'-1和2'-3四种连接位构成（BCIM、TCTM和TCDM组成）的双咪唑化合物在A10中的含量为76.1%，杂质为除上述4个连接位外其他连接位的杂质	95.8%	7445

[0123] 摩尔消光系数测试方法为：

[0124] 测试产品在0.01%乙腈下的吸光度，根据 $\epsilon = A/Cb$ 计算，其中C为相对浓度(mol/L)，A为吸光度， ϵ 为摩尔吸光系数(L/mol·cm)，b为样品池厚度(cm)。具体本发明的测试条件中，C为 10^{-4} mol/L，b为1cm。

[0125] 2.感光度测试

[0126] 2.1待测样品的制备

[0127] 按重量份99.5:0.5将Ebecryl605和Ebecryl350（赛特工业公司(CytecIndustriesInc.))混匀，再加入3重量份的光引发剂和1重量份的供氢体EsacureEDB（由蓝宝迪有限公司出售），制备成待测组合物。

[0128] 除了上述表1中的光引发剂之外，同时选用本领域中常用的两种光引发剂即异丙基噻吨酮(ITX)和三苯基氧化膦(TPO)作为对比。

[0129] 2.2测试方法

[0130] 将待测组合物样品置于FT-IR(FT-IR430-Jasco)的样品存放室中，并暴露于LED光

源下(365、385、395或405nm),LED光源距离样品65毫米并成30°的角度。

[0131] 在光聚合时,通过傅里叶红外光谱仪采集IR光谱,并用IR软件测定分配给丙烯酸双键的 1408cm^{-1} 和 810cm^{-1} 处峰面积在光照前后的峰面积。计算峰面积的降低程度(%),由此将聚合程度量化,进而定量光引发剂的效率。峰面积的降低程度(%)越大,表示单位时间内的双键转化率越高,引发剂的感度越佳。

[0132] 2.3测试结果

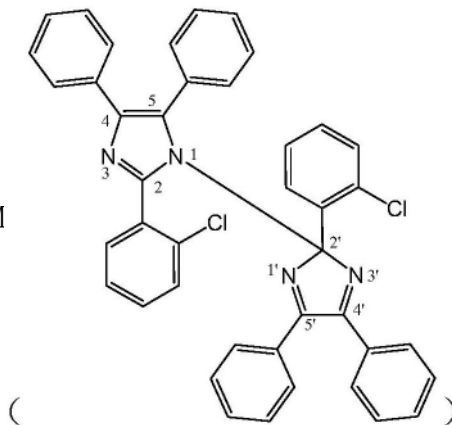
[0133] 测试结果见下表,以3S内峰面积的降低程度(%)来表示。

[0134] 表2

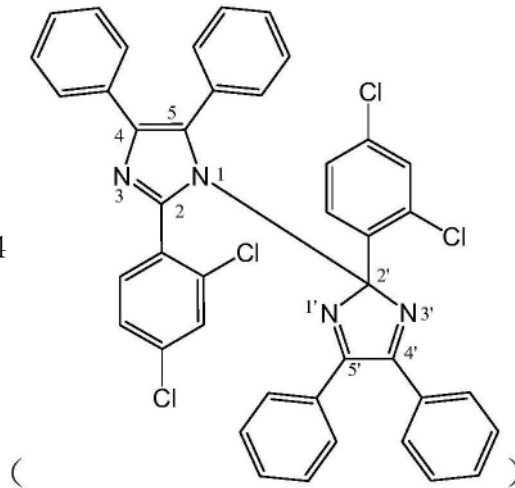
光引发剂	365nm 在 1408cm^{-1} 处	365nm 在 810cm^{-1} 处	385nm 在 1408cm^{-1} 处	385nm 在 810cm^{-1} 处	395nm 在 1408cm^{-1} 处	395nm 在 810cm^{-1} 处	405nm 在 1408cm^{-1} 处	405nm 在 810cm^{-1} 处
ITX	62	65	76	77	71	73	63	67
TPO	50	64	63	67	60	65	48	66
A1	66	71	60	65	56	61	50	65
A2	66	73	62	67	56	62	54	66
A3	68	73	63	67	58	63	55	68
A4	51	58	40	50	41	48	41	45
A5	50	58	41	50	40	48	43	45
A6	50	56	45	52	40	50	42	50
A7	52	58	44	52	42	48	41	50
A8	52	58	45	54	42	50	42	51
A9	40	44	36	40	36	40	38	44
A10	42	42	38	40	36	42	40	46

[0135]

[0136] A9:BCIM



[0137] A10:HABI104



[0138] 从上表可以看出,本发明的上述HABI类混合光引发剂(A1、A2、A3、)具有与TPO、ITX类似的感光度,对比例(A4、A)由于溶解性偏低影响了在配方中的使用,对比例(A6、A7、A8)虽然溶解性与实施例相当,但相比实施例感光度偏低,达不到TPO、ITX的使用效果;对比例(A9、A10)由于取代位不符合本发明所述的取代规则,在UVLED下感度较低,难以应用。

[0139] 结果表明,当以LED为光源,本发明的上述HABI类混合光引发剂在感光性树脂组合物中具有与现有技术相当的感光性能。

[0140] 3.成膜性能测试

[0141] 3.1待测样品的制备

[0142] 以A1、A2、A3、A9为例,根据下面的配方配制样品,并对其成膜性能进行评价:

[0143] 自由基聚合单体TMPTA 94重量份

[0144] 光引发剂 5重量份

[0145] N-PG(供氢体) 1重量份。

[0146] 以商品化的TPO、ITX光引发剂作为对比。

[0147] 3.2测试方法

[0148] 将待测组合物样品避光搅拌均匀,取样于PET基板上,25#线棒涂布,形成厚度为25 μm 的涂膜,然后使用LED光源(辐射波长为385nm,曝光量240 mJ/cm^2)对涂膜进行辐射固化。

[0149] 各配方的固化情况从表干和底干两方面来考察。参照漆膜干燥时间测试标准GB/T 1728-1979中指触法来评价表面固化情况,即用手指轻触涂层,以表面滑爽,不粘手表示表面固化完全;采用指抠法测量底部固化情况,即用指甲轻抠涂层,以无脱落,无露底现象表示底层固化完全。

[0150] 通过肉眼观察固化膜的表面形貌,并通过扇闻法评价固化膜有无刺激性气味。表面越平整,说明与单体相容性越好;气味越低,说明挥发性越小。

[0151] 黄变测试:用UVA(340)灯作为光源,将曝光后的固化膜试板置于温度为(120 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 、辐照度为0.68 W/m^2 、干燥(无凝露)的荧光紫外老化机中,全过程保持连续光照168小时。光照结束后取出,与初始TPO曝光后的试板做对照,用色差仪测量颜色变化,颜色变化值单位 ΔE^* 。实测值越小,颜色越接近。

[0152] 3.3测试结果

[0153] 具体测试结果示于表3中。

[0154] 表3

	光引发剂	表面固化情况	底部固化情况	膜外观	气味	ΔE^*
[0155] 实施例	A1	无指纹	无脱落	无色透明	无气味	0.05
	A2	无指纹	无脱落	无色透明	无气味	0.05
	A3	无指纹	无脱落	无色透明	无气味	0.04
对比例	A9	重指纹	未固化	/	/	/
	TPO	轻指纹	无脱落	无色透明	有气味	0.02
	ITX	轻指纹	无脱落	淡黄色透明瑕疵	有气味	1.10

[0156] 从上述测试中可以看出,本发明的上述HABI类混合光引发剂无论与A9相比,还是与现有技术的TPO和ITX,其表干效果更优,且具有更低的气味和低黄变,使用更为安全。

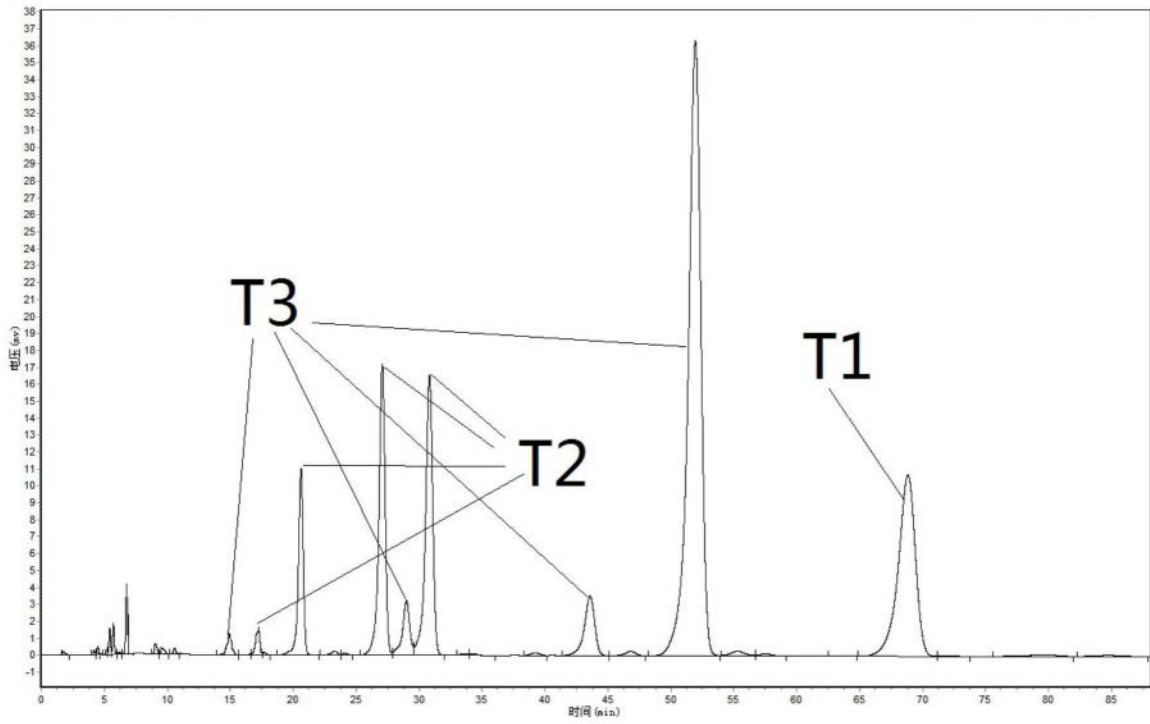


图1

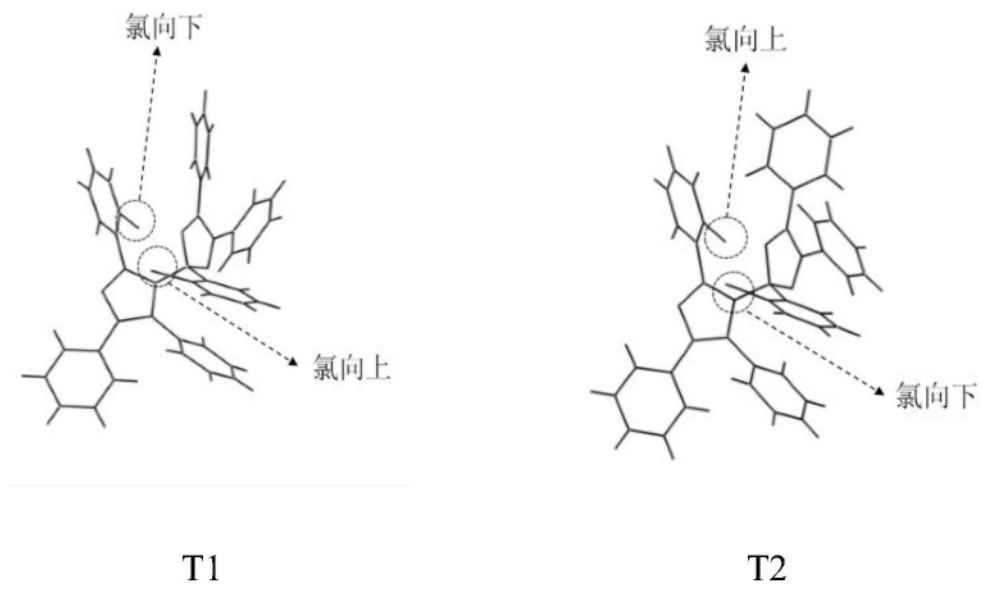


图2