



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106604912 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201580045583.2

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2015.08.13

代理人 刘娜 刘金辉

(30)优先权数据

14182828.5 2014.08.29 EP

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.02.24

G07D 213/59(2006.01)

G07D 265/32(2006.01)

G07D 277/54(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2015/056177 2015.08.13

G07D 291/02(2006.01)

G07D 327/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/030790 EN 2016.03.03

G07C 309/30(2006.01)

G07C 327/58(2006.01)

H01L 21/027(2006.01)

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 国本和彦 鲛岛香织 仓久敏

由己裕征

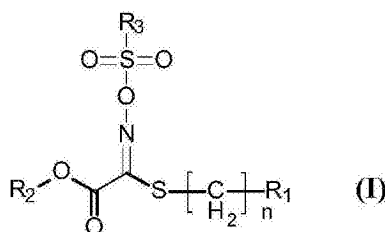
权利要求书4页 说明书45页

(54)发明名称

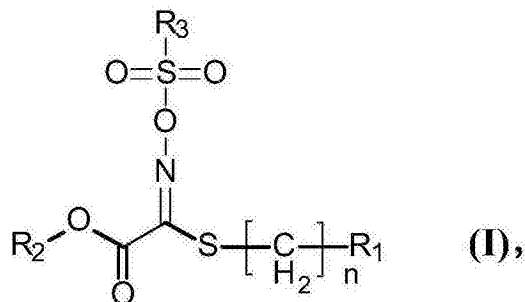
肟磺酸酯衍生物

(57)摘要

式(I)的肟磺酸酯化合物,其中R₁为O(CO)R₄、COOR₅或CONR₆R₇;n为1或2;R₂例如为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基或苄基;R₃例如为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基、C₂-C₈链烯基、苄基、苯基或萘基,其任选地经取代;R₄例如为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基、C₂-C₈链烯基、苄基、苯基或萘基,其任选地经取代;R₅例如为C₃-C₂₀烷基、C₃-C₁₄环烷基、C₂-C₈链烯基、C₁-C₁₂烷基,其例如经一个或多个卤素取代;或R₅为苯基或萘基,其未经取代;R₆和R₇例如各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、苯基-C₁-C₄烷基、C₂-C₈链烯基或C₃-C₆环烷基、苯基或萘基;或R₆和R₇与它们所连接的N-原子一起形成5-或6-员环;适合作为热自由基引发剂。



1. 式I化合物:



其中

R₁为O (CO) R₄、COOR₅或CONR₆R₇;

n为1或2;

R₂为C₁-C₈烷基、经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基或未经间隔或经一个或多个O间隔的C₃-C₆环烷基;

或者R₂为苄基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基或C₁-C₆烷氧基取代;

R₃为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基或者C₂-C₈链烯基;

或者R₃为苄基、苯基或萘基,所述苄基、苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代;

R₄为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基或者C₂-C₈链烯基;

或者R₄为苄基、苯基或萘基,所述苄基、苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、苯基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代;

R₅为C₃-C₂₀烷基、C₃-C₁₄环烷基或C₂-C₈链烯基;

或者R₅为C₁-C₁₂烷基,其经一个或多个卤素、CN、苯基硫基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂、N (苯基)₂、苯二酰亚氨基、苯基或经一个或多个C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、苯基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂、N (苯基)₂取代的苯基取代;

或者R₅为C₂-C₁₂烷基或C₃-C₆环烷基,其各自经一个或多个O或S间隔;

或者R₅为苯基或萘基,所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代;

R₆和R₇各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、苯基-C₁-C₄烷基、C₂-C₈链烯基或C₃-C₆环烷基,

或者R₆和R₇为C₂-C₁₂烷基,其经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔,

或者R₆和R₇为C₂-C₄卤代烷基,其经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔,

或者R₆和R₇彼此独立地为苯基-C₁-C₄烷基,其经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔;

或者R₆和R₇为C₂-C₈链烯基,其经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔,

或者R₆和R₇为C₃-C₆环烷基,其经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔,

或者R₆和R₇彼此独立地为苯基或萘基,所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代;或

R₆和R₇与它们所连接的N-原子经由C₂-C₅亚烷基一起形成5-或6-员环,所述C₂-C₅亚烷基环未经间隔或经一个或多个O、S、N(C₁-C₈烷基)、NH或CO间隔。

2. 根据权利要求1的式(I)化合物,其中

R₁为O(CO)R₄、COOR₅或CONR₆R₇;

n为1或2;

R₂为C₁-C₄烷基或苄基;

R₃为苄基、苯基或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苯基;

R₄为苄基、苯基或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苯基;

R₅为C₃-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基,

或者R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基,

或者R₅为C₁-C₆烷基,其经苯基硫基、苯氧基、N(C₁-C₆烷基)₂、N(苯基)₂、苯二酰亚氨基、苯基或经一个或多个C₁-C₁₂烷基取代的苯基取代;

R₆和R₇各自彼此独立地为氢、C₁-C₆烷基或苯基,或者与它们所连接的N-原子一起形成吗啉环。

3. 根据权利要求1的式(I)化合物,其中

R₁为O(CO)R₄、COOR₅或CONR₆R₇;

n为1或2,

R₂为甲基、乙基或苄基,

R₃为苄基、苯基或经C₁-C₆烷基取代,特别是经甲基取代的苯基;

R₄为苄基、苯基或经一个或多个C₁-C₆烷基取代,特别是经一个或多个甲基取代的苯基;

R₅为C₃-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基,

或者R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基,

或者R₅为经苯基、苯氧基或苯二酰亚氨基取代的C₁-C₆烷基;

R₆和R₇各自彼此独立地为氢或苯基。

4. 一种可聚合组合物,包含:

(a) 具有至少一个烯属不饱和双键的单体、低聚或聚合化合物;和

(b) 至少一种如权利要求1所定义的式I的脲磺酸酯化合物。

5. 根据权利要求4的可聚合组合物,包含至少一种光引发剂(c)。

6. 根据权利要求4或5的可聚合组合物,额外包含粘合剂聚合物(d)。

7. 根据权利要求4-6中任一项的可聚合组合物,包含至少一种选自如下的其他组分(e):

(e1) 颜料,

(e2) 染料,

(e3) 填料,

(e4) 分散剂,

(e5) 增感剂,

(e6) 不同于式(I)化合物和粘合剂聚合物(d)的热固性化合物,其混合物。

8. 根据权利要求7的可聚合组合物,作为其他组分(e5),包含选自二苯甲酮及其衍生

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的化合物。

9. 根据权利要求4的可聚合组合物,包含

- (a) 至少一种丙烯酸酯单体,
- (b) 至少一种如上所定义的式I的脲磺酸酯化合物,
- (c) 至少一种光引发剂,和
- (d) 至少一种碱可显影树脂。

10. 根据权利要求4-9中任一项的可聚合组合物,基于该组合物的总重量以0.01-50重量%,尤其是0.5-30重量%的量包含组分(a)。

11. 一种热聚合含烯属不饱和双键的组合作的方法,包括加热根据权利要求4-10中任一项的组合物。

12. 根据权利要求11的聚合含烯属不饱和双键的化合物的方法,包括在80-260°C范围加热根据权利要求4-10中任一项的组合物。

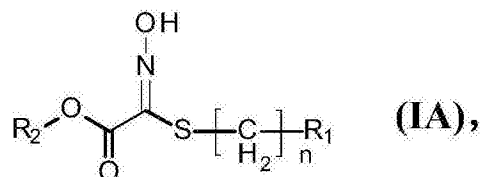
13. 根据权利要求12的方法,用于制造滤色器,LCD用垫片,滤色器和LCD用罩面涂层,LCD和OLED用密封剂,光学膜,LCD用各向异性导电粘合剂,LCD、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板和柔性显示器用绝缘/钝化层,OLED的触排/像素限定层,金属布线用绝缘/触控面板用透明导电膜,触控面板用涂层,例如防指纹,硬涂层和光学涂层,触控面板用装饰性油墨,触控面板用保护膜,触控面板用抗蚀剂,在等离子体显示面板、电致发光显示器、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板、柔性显示器和LCD的制造中产生结构体或层,制造焊接掩模、印刷电路板的顺次构造层中的介电层。

14. 根据权利要求4-10中任一项的组合作的用途,作为抗蚀剂用于制造滤色器,LCD用垫片,滤色器和LCD用罩面涂层,LCD和OLED用密封剂,光学膜,LCD用各向异性导电粘合剂,LCD、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板和柔性显示器用绝缘/钝化层,OLED的触排/像素限定层,金属布线用绝缘/触控面板用透明导电膜,触控面板用涂层,例如防指纹,硬涂层和光学涂层,触控面板用装饰性油墨,触控面板用保护膜,触控面板用抗蚀剂,在等离子体显示面板、电致发光显示器、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板、柔性显示器和LCD的制造方法中产生结构体或层的抗蚀剂或光敏组合物,焊接抗蚀剂,作为用于在印刷电路板的顺次构造层中形成介电层的光致抗蚀剂材料。

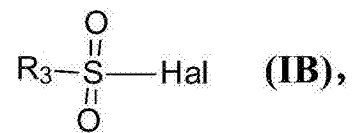
15. 经涂覆的基材,在至少一个表面上涂覆有根据权利要求4-10中任一项的组合物。

16. 一种通过在透明基材上提供红色、绿色和蓝色图像元件以及任选黑色基质—全部包含光敏树脂和颜料—并在基材表面或滤色器层表面上提供透明电极而制备的滤色器,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、光聚合引发剂和至少一种如权利要求1所定义的式I的脲磺酸酯化合物。

17. 一种通过使式(IA)的游离脲与式(IB)的磺酸卤化物反应而制备如权利要求1中所定义的式(I)化合物的方法:



其中 n 、 R_1 和 R_2 如权利要求1中所定义,



其中R₃如权利要求1中所定义且Hal为卤素,特别是Cl。

脲磺酸酯衍生物

[0001] 本发明涉及在S-取代基中具有酰胺官能团的酯的新型S-取代的脲磺酸酯和包含脲磺酸酯且用于制造需要后烘焙的液晶显示器(LCD)或有机发光二极管(OLED)显示器部件如滤色器(CF)、罩面涂层、光垫片和中间层电介质的可自由基聚合的组合物。本发明进一步涉及脲磺酸酯在其他热固性组合物中的用途。

[0002] 对用于LCD或OLED显示器的滤色器的需求增强。目前,用于在玻璃基材上包含黑色基质以及红色、绿色和蓝色像素的LCD或OLED的滤色器使用可自由基光聚合的抗蚀剂通过光刻法制造。在光刻法之后,在约230℃下热固化30分钟以聚合剩余的丙烯酸系双键而在CF/LCD的生产方法中获得所需的耐久性并在LCD中作为永久涂层长期存在。使用LCD的罩面涂层来使滤色器的表面平面化并提高液晶的取向和防止离子由CF析出到液晶中。作为滤色器中着色涂膜的基础材料,通常使用丙烯酸系树脂和/或环氧树脂或聚酰亚胺树脂。该罩面涂层通常通过例如在约220℃下加热30分钟或在后烘焙工艺之前与光刻法结合而制造。对罩面涂层要求热稳定性、耐光性、粘合性、硬度和透明度。

[0003] 控制LCD面板中液晶层的盒间隙的LCD用垫片使用光敏组合物通过光刻法以高位置精度形成。光垫片(photospacer)通过在罩面涂层或滤色器上使用可自由基聚合抗蚀剂由光刻法制造。在光刻法之后,将该光垫片例如在220℃下烘焙60分钟而获得热稳定性、机械强度、粘合性、盒间隙可控性和高形变恢复性。透明柱状垫片已广泛地用于LCD技术,但该透明垫片会干扰偏振光从而减低对比度。一种可行的解决办法是与黑色着色剂混合,不是散射而是吸收偏振光,即,黑色柱状垫片。也在LCD技术中使用黑色柱状垫片。

[0004] 在提供可接受的滤色器、罩面涂层或垫片时,各种包含热固化促进剂的固化组合物要求长固化时间和/或高固化温度。热固化促进剂的高固化反应性对缩短固化时间、降低固化温度和改进作为永久涂层的性质如高硬度、高耐溶剂性、强粘合性和低收缩是理想的。

[0005] 大量属于过氧化物或偶氮化合物类别的有机物质对于作为热固化促进剂使用以实现低固化温度是已知的。然而,包含它们的组合物通常由于其相对低的分解温度就运输过程中的储存稳定性和安全性而言存在困难。因此,一直需要满足工业稳定性要求的热固化促进剂。热固化促进剂应允许固化可低温固化组合物和缩短固化时间。热固化促进剂例如应在光刻法之前在除去溶剂的预烘焙工艺之时显示出良好的稳定性并在光刻法之后的后烘焙工艺中显示出在升高温度下固化的改进。

[0006] JP10010718A公开了成色剂,其包含有机过氧化物作为热聚合引发剂,以及通过在光刻法工艺之后使用后烘焙工艺,优选在100~180℃下的后烘焙工艺而生产具有良好耐溶剂性的滤色器。

[0007] JP2003330184A描述了一种着色的光敏树脂组合物,其即使在该树脂组合物进行较低温的热处理之后也能够形成具有高耐热性、高硬度和高耐溶剂性的滤色器。该树脂由具有噁二唑结构或含有三卤甲基的三嗪结构的聚合引发剂构成。

[0008] JP2003015288A公开了一种辐射敏感性组合物,其包含热聚合引发剂如有机过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物,其即使在塑料基材上形成滤色器时采用不对塑料引起变形或泛黄的该低温处理时也能够形成对塑料基材具有令人满意的粘合性的滤色器。该辐射

敏感性组合物含有(A)着色剂,(B)碱溶性树脂,(C)多官能单体,(D)光聚合引发剂和(E)热聚合引发剂。

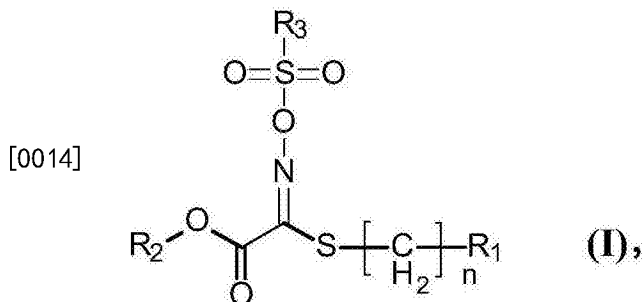
[0009] W02010108835公开了羟胺酯作为热自由基引发剂用于可自由基聚合物组合物以于在光固化工艺之后进行的热固化(后烘焙)工艺中在较低温度下和/或以较短时间制造滤色器。

[0010] W02012101245公开了特定肟磺酸酯作为热固化促进剂用于可自由基聚合组合物而显示出比已知固化促进剂如过氧化物或偶氮化合物高的固化反应性。

[0011] 作为永久涂层的性质可通过加入有效热固化促进剂而改进,但需要在后烘焙过程中降低挥发性物质以降低永久涂层的热收缩和避免由热固化促进剂的挥发性分解碎片沉积而污染炉和所制造的面板。由于热固化促进剂的效率倾向于通过提高分子量而降低,需要在不提高分子量下降低碎片的挥发性。

[0012] 现已惊人地发现在热固化过程中产生挥发性物质可通过在S-取代的肟磺酸酯的S-取代基中引入酯或酰胺官能团显著地降低而不损失固化效率,所述S-取代的肟磺酸酯作为热固化促进剂用于可自由基聚合组合物。

[0013] 因此,本发明的主题为式I化合物:



[0015] 其中

[0016] R₁为O(CO)R₄、COOR₅或CONR₆R₇;

[0017] n为1或2;

[0018] R₂为C₁-C₈烷基、经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基或未经间隔或经一个或多个O间隔的C₃-C₆环烷基;

[0019] 或者R₂为苄基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基或C₁-C₆烷氧基取代;

[0020] R₃为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基或者C₂-C₈链烯基;

[0021] 或者R₃为苄基、苯基或萘基,所述苄基、苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO(C₁-C₆烷基)取代;

[0022] R₄为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基或者C₂-C₈链烯基;

[0023] 或者R₄为苄基、苯基或萘基,所述苄基、苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、苯基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、苯基或COO(C₁-C₆烷基)取代;

[0024] R₅为C₃-C₂₀烷基、C₃-C₁₄环烷基或C₂-C₈链烯基;

[0025] 或者R₅为C₁-C₁₂烷基,其经一个或多个卤素、CN、苯基硫基、苯氧基、N(C₁-C₆烷基)₂、

N(苯基)₂、苯二酰亚氨基、苯基或经一个或多个C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、苯基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、N(C₁-C₆烷基)₂、N(苯基)₂取代的苯基取代；

[0026] 或者R₅为C₂-C₁₂烷基或C₃-C₆环烷基，其各自经一个或多个O或S间隔；

[0027] 或者R₅为苯基或萘基，所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO(C₁-C₆烷基)取代；

[0028] R₆和R₇各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、苯基-C₁-C₄烷基、C₂-C₈链烯基或C₃-C₆环烷基，

[0029] 或者R₆和R₇为C₂-C₁₂烷基，其经O、S、N(C₁-C₈烷基)或CO间隔，

[0030] 或者R₆和R₇为C₂-C₄卤代烷基，其经O、S、N(C₁-C₈烷基)或CO间隔，

[0031] 或者R₆和R₇彼此独立地为苯基-C₁-C₄烷基，其经O、S、N(C₁-C₈烷基)或CO间隔；

[0032] 或者R₆和R₇为C₂-C₈链烯基，其经O、S、N(C₁-C₈烷基)或CO间隔，

[0033] 或者R₆和R₇为C₃-C₆环烷基，其经O、S、N(C₁-C₈烷基)或CO间隔，

[0034] 或者R₆和R₇彼此独立地为苯基或萘基，所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO(C₁-C₆烷基)取代；或

[0035] R₆和R₇与它们所连接的N-原子经由C₂-C₅亚烷基一起形成5-或6-员环，所述C₂-C₅亚烷基环未经间隔或经一个或多个O、S、N(C₁-C₈烷基)、NH或CO间隔。

[0036] C₁-C₁₂烷基为直链或支化的，且例如为C₁-C₈-、C₁-C₆-或C₁-C₄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。

[0037] C₁-C₈烷基、C₁-C₆烷基和C₁-C₄烷基具有与上文就C₁-C₁₂烷基所给相同含义，直至相应C-原子数。

[0038] C₃-C₂₀烷基为直链或支化的，且例如为C₃-C₁₈-、C₃-C₁₄-、C₃-C₁₂-、C₃-C₈-、C₃-C₆-或C₃-C₄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。


[0039] 经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基例如经O间隔1-5次、1-4次或3次或1次或2次。在基团经一个以上O间隔的情况下，所述O-原子通过至少一个亚甲基而彼此隔开，即O-原子为不连续的。在经间隔的烷基中的烷基为直链或支化的。实例为如下结构单元-CH₂-O-CH₃，-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃，-[CH₂CH₂O]_y-CH₃，其中y=1-3，-(CH₂CH₂O)₃CH₂CH₃，-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃或-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂CH₃。

[0040] 经一个或多个S、N(C₁-C₈烷基)或CO间隔的C₂-C₁₂烷基类似于上文关于经间隔的烷基而定义，其中O氧原子被S、N(C₁-C₈烷基)或CO替代。

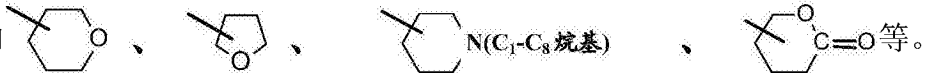
[0041] “混合”间隔也意指被该定义所涵盖，即，C₂-C₁₂烷基经一个或多个O和/或S和/或N(C₁-C₈烷基)和/或CO间隔。

[0042] C₁-C₈卤代烷基和C₁-C₄卤代烷基为经卤素单或多取代的直链或支化C₁-C₈-和C₁-C₄烷基，其中卤素原子位于烷基的不同C-原子上或也位于一个C-原子上。C₁-C₈-和C₁-C₄烷基例如如上所定义。烷基例如为单-或多卤代的，直至所有H原子经卤素交换。实例为氯甲基、三氯甲基、三氟甲基或2-溴丙基，特别是三氟甲基或三氯甲基。

[0043] 经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔的C₂-C₄卤代烷基类似于上文关于经间隔的烷基而定义。很明显间隔原子或基团间隔两个碳-碳键而不是碳-卤键。

[0044] C₃-C₁₄环烷基为单-或多环状脂族环, 例如单-、二-或三环状脂族环, 例如, C₃-C₁₂-、C₃-C₁₀环烷基。单环状环的实例为环丙基、环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基或环十四烷基, 特别是环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基和环十四烷基, 优选环己基和环十四烷基。多环状环的实例为全氢蒎基、全氢苯蒎基、全氢萘基、全氢茛基、金刚烷基、双环[1.1.1]戊基、双环[4.2.2]癸基、双环[2.2.2]辛基、双环[3.3.2]癸基、双环[4.3.2]十一烷基、双环[4.3.3]十二烷基、双环[3.3.3]十一烷基、双环[4.3.1]癸基、双环[4.2.1]壬基、双环[3.3.1]壬基、双环[3.2.1]辛基、等。本发明上下文中的定义C₃-C₁₄环烷基也意欲涵盖“螺”-环烷基化合物, 例如, 螺[5.2]辛基、螺[5.4]癸基、螺[5.5]十一烷基。

[0045] C₃-C₆环烷基具有与上文就C₃-C₁₄环烷基所给相同含义, 直至相应C-原子数。

[0046] 经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔的C₃-C₆环烷基具有上文就C₃-C₆环烷基所给相同含义, 其中环烷基的至少一个CH₂-基团经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO交换。“混合”间隔也意指被该定义所涵盖, 即, C₂-C₁₂烷基经一个或多个O和/或S和/或N (C₁-C₈烷基) 和/或CO间隔。实例为结构如 等。

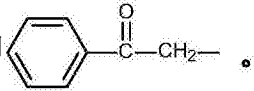
[0047] C₂-C₈链烯基为单或多不饱和直链或支化的且例如为C₂-C₆-或C₂-C₄链烯基。实例为烯丙基、甲代烯丙基、乙烯基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基或7-辛烯基, 特别是烯丙基或乙烯基。

[0048] 经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔的C₂-C₈链烯基在C-C-单键之间经所定义的原子或基团间隔一次或多次, 例如1-3次, 1次或2次。

[0049] C₁-C₆烷氧基为直链或支化的且例如为C₁-C₄-烷氧基。实例为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基或己氧基, 特别是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基, 尤其是甲氧基。

[0050] C₁-C₆烷基硫基(=C₁-C₆烷硫基)为在“基”结构部分带有一个-S-原子的C₁-C₆烷基。C₁-C₆烷基具有与上文就C₁-C₆烷基所给相同含义, 直至相应C-原子数。C₁-C₆烷基硫基为直链或支化的且例如为甲基硫基、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、叔丁基硫基等。

[0051] 苯基-C₁-C₄烷基例如为苄基、苯基乙基、 α -甲基苄基、苯基丁基或 α , α -二甲基苄基, 尤其是苄基。

[0052] 经O、S、N (C₁-C₈烷基) 或CO间隔的苯基-C₁-C₄烷基在烷基链中或在烷基链和苯基环之间经所定义的原子或基团间隔, 例如 。

[0053] 卤素为氟、氯、溴和碘, 特别是氟、氯和碘, 优选氟和氯。

[0054] 经取代的苄基、苯基或萘基例如经一个或多个所定义的基团取代1-5次, 1-4次, 3次, 2次或1次, 尤其是3次, 2次或1次, 特别是1次。

[0055] 如果R₆和R₇与它们所连接的N-原子经由C₂-C₅亚烷基一起形成5-或6-员环, 所述C₂-

C₅亚烷基环未经间隔或经一个或多个O、S、N(C₁-C₈烷基)、NH或CO间隔,则形成饱和环,例如吡咯烷、吡唑烷、哌嗪、哌啶或吗啉,特别是饱和环,例如哌啶或吗啉,优选吗啉。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 上文关于本发明化合物所示优选情形意欲指所有权利要求类别,即指涉及组合物、用途和方法权利要求。

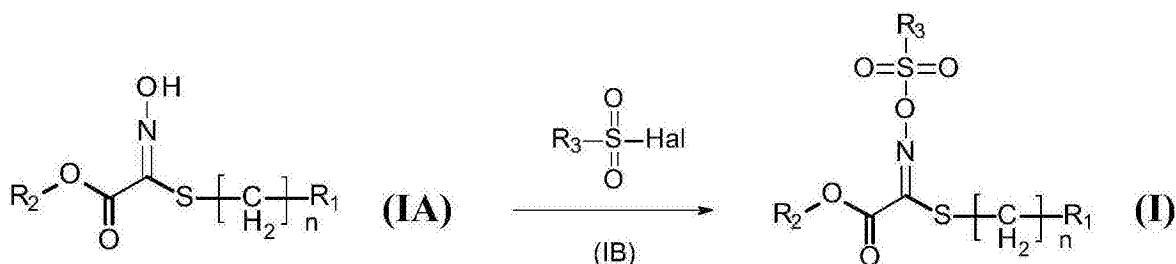
[0061] 应理解,本发明不限于本文中公开的特定化合物、构造、方法步骤、基材和材料,因为这些化合物、构造、方法步骤、基材和材料可稍微变化。还应理解,本文中所用的术语仅用于描述特定实施方案的目的且不希望具限制性,因为本发明的范畴仅由所附权利要求书和其等价物界定。

[0062] 须注意,除非本文此外明确指示,否则如本说明书和所附权利要求书中所用的单数形式“一”、“一个(种)”和“该(所述)”包括多个(种)所指物。

[0063] 若别处未定义,则本文所用的任何术语和科学术语意欲具有本发明所属领域技术人员通常所理解的含义。

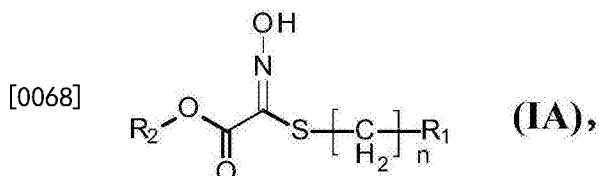
[0064] 式(I)的肟磺酸酯通常可通过文献中或试验部分中描述的方法制备。例如,式(I)的肟磺酸酯通常可通过使式(IA)的合适游离肟与磺酸卤化物(IB)反应而制备:

[0065]

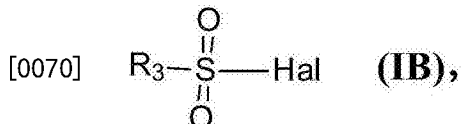


[0066] 这些反应通常在作为溶剂和碱的吡啶中或在惰性溶剂如甲苯、四氢呋喃(THF)或二甲基甲酰胺(DMF)中在碱如叔胺(例如三乙胺和二异丙基乙胺)存在下或通过使肟的盐与所需酰氯反应而进行。这些方法例如描述于EP48615中。肟的钠盐例如可通过使所述肟与醇钠在二甲基甲酰胺中反应而获得。该类反应是本领域熟练技术人员所熟知的且通常在-30至+50°C,优选-10至20°C的温度下进行。

[0067] 因此,本发明的主题还为一种通过使式(IA)的游离肟与式(IB)的磺酸卤化物反应而制备如上所定义的式(I)化合物的方法:



[0069] 其中n、R₁和R₂如上所定义，



[0071] 其中R₃如上所定义且Hal为卤素，特别是Cl。

[0072] 作为起始材料所需的脞例如可通过文献中描述的各种方法获得，例如通过合适的脞酰基卤化物如脞酰基氯化物或脞酰基溴化物与硫醇反应，例如如Synlett, 937 (2001) 或EP64091中所述。这些反应通常在惰性溶剂如甲苯、二噁烷、四氢呋喃(THF)、乙醚、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇或含水甲醇中在碱如叔胺(例如三乙胺)或金属氢氧化物(例如NaOH、LiOH和KOH)存在下进行。

[0073] JP1973015804A例如公开了脞基硫醇衍生物的另一合成，通过使硝基烷烃与硫醇在非酸性γ-氧化铝存在下缩合。

[0074] 脞酰基卤化物例如可通过在HCl水溶液中用亚硝酸钠脞化(oximation)甘氨酸乙酯盐酸盐而获得，例如如J. Org. Chem., 48 (3), 366 (1983)中所述。

[0075] 脞酰基氯化物的另一合成为在醇中用亚硝酸钠和酸如HCl或H₂SO₄脞化2-氯乙酰丙酮化物，例如如WO2012101245中所述。

[0076] Organic Syntheses, Coll. 第3卷, 第191页 (1955) 公开了在HCl存在下使用亚硝酸正丁酯由苯甲酰甲基氯制备氯代脞基苯乙酮。

[0077] n例如为1或2, 特别是2。

[0078] R₁为O (CO) R₄、COOR₅或CONR₆R₇。

[0079] 或者R₁例如为O (CO) R₄或CONR₆R₇。

[0080] 或者R₁例如为COOR₅或CONR₆R₇。

[0081] 或者R₁例如为O (CO) R₄或COOR₅, 特别是O (CO) R₄。

[0082] R₂为C₁-C₈烷基、经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基或未经间隔或经一个或多个O间隔的C₃-C₆环烷基; 或R₂为未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基或C₁-C₆烷氧基取代的苄基。

[0083] 或者R₂为C₁-C₈烷基、经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基或C₃-C₆环烷基、未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苄基。

[0084] 或者R₂为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苄基。

[0085] 或者R₂为C₁-C₈烷基、经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基、未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苄基。

[0086] 或者R₂为C₁-C₈烷基、经一个或多个O间隔的C₂-C₈烷基或苄基。

[0087] 或者R₂为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基或苄基。

[0088] 特别地, R₂为C₁-C₈烷基或苄基。

[0089] R₃为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基、C₂-C₈链烯基、苄基、苯基或萘基,所述苄基、苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代。

[0090] 或者R₃为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代。

[0091] 或者R₃为C₁-C₈烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基或苯基取代。

[0092] 或者R₃为C₁-C₈烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基或C₁-C₄卤代烷基取代。

[0093] 或者R₃为C₁-C₈烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代。

[0094] 优选地,R₃为苄基、苯基或经C₁-C₆烷基,特别是经甲基取代的苯基。

[0095] R₄为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基、C₂-C₈链烯基、苄基、苯基或萘基,所述苄基、苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、苯基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代;

[0096] 或者R₄为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代。

[0097] 或者R₄为C₁-C₈烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基或苯基取代。

[0098] 或者R₄为C₁-C₈烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基或C₁-C₄卤代烷基取代。

[0099] 或者R₄为C₁-C₈烷基、苄基或苯基,所述苄基或苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代。

[0100] 优选地,R₄为苄基、苯基或经C₁-C₆烷基,特别是经甲基取代的苯基。

[0101] R₅为C₃-C₂₀烷基、C₃-C₁₄环烷基、C₂-C₈链烯基、C₁-C₁₂烷基,其经一个或多个选自卤素、CN、苯基硫基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂、N (苯基)₂、苯二酰亚氨基、苯基和经一个或多个C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、苯基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂或N (苯基)₂取代的苯基的基团取代;

[0102] 或者R₅为C₂-C₁₂烷基或C₃-C₆环烷基,其各自经一个或多个O或S间隔;或R₅为苯基或萘基,所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO (C₁-C₆烷基) 取代。

[0103] 或者R₅例如为C₃-C₂₀烷基、C₃-C₁₄环烷基、C₁-C₁₂烷基,其经一个或多个选自卤素、CN、苯基硫基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂、N (苯基)₂、苯二酰亚氨基和苯基的基团取代;

[0104] 或者R₅为经一个或多个O或S间隔的C₂-C₁₂烷基;

[0105] 或者R₅为苯基。

[0106] 或者R₅例如为C₃-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基、苯基、C₁-C₁₂烷基,其经一个或多个苯氧基、苯二酰亚氨基或苯基取代;或R₅为经一个或多个O或S间隔的C₂-C₁₂烷基。

[0107] 或者R₅例如为C₃-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基、苯基、C₁-C₁₂烷基,其经一个或多个苯氧基、苯二酰亚氨基或苯基取代;或R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基。

[0108] 优选地,R₅为C₃-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₂-C₁₂烷基,其经一个或多个O间隔,或R₅为经苯基、苯氧基或苯二酰亚氨基取代的C₁-C₆烷基。

[0109] R₆和R₇例如各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、苯基-C₁-C₄烷基、C₂-C₈链烯基或C₃-C₆环烷基,

[0110] 或者R₆和R₇彼此独立地为苯基或萘基,所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基、C₁-C₄卤代烷基、卤素、CN、NO₂、C₁-C₆烷基硫基、C₁-C₆烷氧基、苯基或COO(C₁-C₆烷基)取代;或R₆和R₇与它们所连接的N-原子经由C₂-C₅亚烷基一起形成5-或6-员环,所述C₂-C₅亚烷基环未经间隔或经一个或多个O、S、N(C₁-C₈烷基)、NH或CO间隔。

[0111] 或者R₆和R₇例如各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₄卤代烷基、苯基-C₁-C₄烷基、C₂-C₈链烯基或C₃-C₆环烷基,

[0112] 或者R₆和R₇彼此独立地为苯基,所述苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;或R₆和R₇与它们所连接的N-原子经由C₂-C₅亚烷基一起形成5-或6-员环,所述C₂-C₅亚烷基环未经间隔或经一个或多个O间隔。

[0113] 或者R₆和R₇例如各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基,苯基-C₁-C₄烷基、C₃-C₆环烷基或苯基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;或R₆和R₇与它们所连接的N-原子一起形成吗啉环。

[0114] 或者R₆和R₇例如各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基或苯基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代。

[0115] 或者R₆和R₇例如各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基或苯基。

[0116] 优选地,R₆和R₇为氢或苯基。

[0117] 优选如上所定义的式(I)化合物,其中

[0118] R₁为O(CO)R₄、COOR₅或CONR₆R₇;

[0119] n为1或2;

[0120] R₂为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、苯基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;

[0121] R₃为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基或C₂-C₈链烯基;

[0122] 或者R₃为苯基或萘基,所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;

[0123] R₄为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、C₁-C₈卤代烷基或C₂-C₈链烯基;

[0124] 或者R₄为苯基或萘基,所述苯基或萘基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;

[0125] R₅为C₃-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基;

[0126] 或者R₅为C₁-C₆烷基,其经一个或多个苯基硫基、苯氧基、N(C₁-C₆烷基)₂、N(苯基)₂、苯二酰亚氨基、苯基或经一个或多个C₁-C₁₂烷基取代的苯基取代;

[0127] 或者R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基;

[0128] 或者R₅为苯基;

[0129] R₆和R₇各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₃-C₆环烷基,

[0130] 或者R₆和R₇彼此独立地为苯基,所述苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代。

[0131] 其他有意思的为如上所定义的式(I)化合物,其中

- [0132] R₁为O (CO) R₄、COOR₅或CONR₆R₇;
- [0133] n为1或2;
- [0134] R₂为C₁-C₈烷基或苄基,其未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;
- [0135] R₃为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、苄基或苯基,所述苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;
- [0136] R₄为C₁-C₈烷基、C₃-C₆环烷基、苄基或苯基,所述苯基未经取代或经一个或多个C₁-C₆烷基取代;
- [0137] R₅为C₃-C₁₈烷基、C₃-C₁₂环烷基;
- [0138] 或者R₅为C₁-C₆烷基,其经一个或多个苯基硫基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂、N (苯基)₂、苯二酰亚氨基、苄基或经一个或多个C₁-C₁₂烷基取代的苯基取代;
- [0139] 或者R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基;
- [0140] R₆和R₇各自彼此独立地为氢、C₁-C₁₂烷基、C₃-C₆环烷基,
- [0141] 或者R₆和R₇彼此独立地为苯基。
- [0142] 有意思的为如上所定义的式 (I) 化合物,其中
- [0143] R₁为O (CO) R₄、COOR₅或CONR₆R₇;
- [0144] n为1或2;
- [0145] R₂为C₁-C₄烷基或苄基;
- [0146] R₃为苄基、苯基或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苯基;
- [0147] R₄为苄基、苯基或经一个或多个C₁-C₆烷基取代的苯基;
- [0148] R₅为C₃-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基,
- [0149] 或者R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基,
- [0150] 或者R₅为C₁-C₆烷基,其经苯基硫基、苯氧基、N (C₁-C₆烷基)₂、N (苯基)₂、苯二酰亚氨基、苄基或经一个或多个C₁-C₁₂烷基取代的苯基取代;
- [0151] R₆和R₇各自彼此独立地为氢、C₁-C₆烷基或苯基,或者与它们所连接的N-原子一起形成吗啉环。
- [0152] 需强调如上所定义的式 (I) 化合物,其中
- [0153] R₁为O (CO) R₄、COOR₅或CONR₆R₇;
- [0154] n为1或2,
- [0155] R₂为甲基、乙基或苄基,
- [0156] R₃为苄基、苯基或经C₁-C₆烷基取代,特别是经甲基取代的苯基;
- [0157] R₄为苄基、苯基或经一个或多个C₁-C₆烷基取代,特别是经一个或多个甲基取代的苯基;
- [0158] R₅为C₃-C₁₈烷基或C₃-C₁₂环烷基,
- [0159] 或者R₅为经一个或多个O间隔的C₂-C₁₂烷基,
- [0160] 或者R₅为经苯基、苯氧基或苯二酰亚氨基取代的C₁-C₆烷基;
- [0161] R₆和R₇各自彼此独立地为氢或苯基
- [0162] 特别有意思的为下文实施例所示出的化合物OS1-OS18。
- [0163] 如上所定义的式 (I) 化合物原则上可用于聚合所有类型的烯属不饱和化合物。
- [0164] 特别地,式 (I) 化合物可用作热自由基引发剂。因此,本发明的主题为包含如下组

分的可聚合组合物:

[0165] (a) 具有至少一个烯属不饱和双键的单体、低聚或聚合化合物;和

[0166] (b) 至少一种如上所定义的式I的胍磺酸酯化合物。

[0167] 合适的烯属不饱和化合物 (a) 为可使用自由基聚合方法以本身已知的方式聚合的单体或低聚物。

[0168] 术语“(甲基)丙烯酸酯”在本申请上下文中是指丙烯酸酯以及相应的甲基丙烯酸酯。

[0169] 优选化合物 (a) 选自 α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯, 乙烯基芳烃, 乙烯醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯, 烯属不饱和腈, 卤乙烯, 偏二卤乙烯, 单烯属不饱和羧酸和磺酸, α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与 C_2 - C_{30} 链烷二醇的酯, α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与含有伯或仲氨基的 C_2 - C_{30} 氨基醇的酰胺, α, β -烯属不饱和单羧酸的伯酰胺及其 N -烷基和 N, N -二烷基衍生物, N -乙烯基内酰胺, 开链 N -乙烯基酰胺化合物, 烯丙醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯, α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与氨基醇的酯, α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与含有至少一个伯或仲氨基的二胺的酰胺, N, N -二烯丙基胺, N, N -二烯丙基- N -烷基胺, 乙烯基-和烯丙基-取代的氮杂环, 乙烯基醚, C_2 - C_8 单烯烃, 具有至少两个共轭双键的非芳族烃, 聚醚(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸杂环基- (C_2 - C_4 烷基) 酯, 含甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

[0170] 合适的烯属不饱和羧酸和磺酸或其衍生物是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸, α -氯丙烯酸, 巴豆酸, 马来酸, 马来酸酐, 衣康酸, 柠康酸, 中康酸, 戊烯二酸, 乌头酸, 富马酸, 具有4-10个, 优选4-6个碳原子的单烯属不饱和二羧酸的单酯, 例如马来酸单甲酯, 乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 丙烯酸磺基乙酯, 甲基丙烯酸磺基乙酯, 丙烯酸磺基丙酯, 甲基丙烯酸磺基丙酯, 2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基磺酸, 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸, 苯乙烯磺酸和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸。

[0171] 烯属不饱和羧酸和磺酸的合适衍生物是其盐。丙烯酸或甲基丙烯酸的合适盐例如是(C_1 - C_4 烷基) $_4$ 铵或(C_1 - C_4 烷基) $_3$ NH盐, 例如四甲基铵、四乙基铵、三甲基铵或三乙基铵盐、三甲基-2-羟基乙基铵或三乙基-2-羟基乙基铵盐、二甲基-2-羟基乙基铵或二乙基-2-羟基乙基铵盐。

[0172] α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 链烷醇的合适酯为(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(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、乙基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、(甲基)丙烯酸乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸蜂蜡基酯、(甲基)丙烯酸棕榈油基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸亚油基酯、(甲基)丙烯酸亚麻基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯及其混合物。

[0173] 优选的乙烯基芳烃为苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-正丁基苯乙烯、4-

正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯,特别优选苯乙烯。

[0174] 乙烯醇与C₁-C₃₀单羧酸的合适酯例如为甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、支链烷烃羧酸乙烯酯及其混合物。

[0175] 合适的烯属不饱和腈为丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物。

[0176] 合适的卤乙烯和偏二卤乙烯是氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯及其混合物。

[0177] α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与C₂-C₃₀链烷二醇的合适酯例如为丙烯酸2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸2-羟基乙基酯、乙基丙烯酸2-羟基乙基酯、丙烯酸2-羟基丙基酯、甲基丙烯酸2-羟基丙基酯、丙烯酸3-羟基丙基酯、甲基丙烯酸3-羟基丙基酯、丙烯酸3-羟基丁基酯、甲基丙烯酸3-羟基丁基酯、丙烯酸4-羟基丁基酯、甲基丙烯酸4-羟基丁基酯、丙烯酸6-羟基己基酯、甲基丙烯酸6-羟基己基酯、丙烯酸3-羟基-2-乙基己基酯、甲基丙烯酸3-羟基-2-乙基己基酯等。

[0178] α, β -烯属不饱和单羧酸的合适伯酰胺及其N-烷基和N,N-二烷基衍生物为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(正丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(叔丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正辛基)(甲基)丙烯酰胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N-(正壬基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正癸基)(甲基)丙烯酰胺、N-(正十一烷基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、吗啉基(甲基)丙烯酰胺等。

[0179] 合适的N-乙烯基内酰胺及其衍生物例如为N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基己内酰胺等。

[0180] 合适的开链N-乙烯基酰胺化合物例如为N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基丁酰胺等。

[0181] α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与氨基醇的合适酯为(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基甲基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基乙基酯、丙烯酸N,N-二乙氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙氨基丙基酯和(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基环己基酯。

[0182] α, β -烯属不饱和单羧酸和二羧酸与含有至少一个伯或仲氨基的二胺的合适酰胺为N-[2-(二甲氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[2-(二甲氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-[4-(二甲氨基)丁基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲氨基)丁基]甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲氨基)环己基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲氨基)环己基]甲基丙烯酰胺等。

[0183] 此外,合适的单体(a)还有N,N-二烯丙基胺和N,N-二烯丙基-N-烷基胺及其酸加成盐和季化产物。烷基在这里优选为C₁-C₂₄烷基。优选N,N-二烯丙基-N-甲基胺和N,N-二烯丙基-N,N-二甲基铵化合物,如氯化物和溴化物。

[0184] 其他合适的单体(a)是乙烯基-和烯丙基取代的氮杂环,如N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-2-甲基咪唑,以及乙烯基-和烯丙基取代的杂芳族化合物,如2-和4-乙烯基吡啶,2-和4-烯丙基吡啶及其盐。

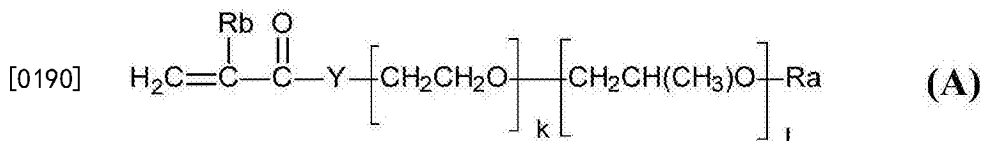
[0185] 合适的C₂-C₈单烯烃和具有至少两个共轭双键的非芳族烃例如为乙烯、丙烯、异丁烯、异戊二烯、丁二烯等。

[0186] 含甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯的实例为(甲基)丙烯酸甲硅烷氧基-C₂-C₄烷基酯,例如丙烯酸或甲基丙烯酸的2-三甲基甲硅烷氧基乙基酯(TMS-HEA, TMS-HEMA)。(甲基)丙烯酸(C₁-C₄烷基)₃甲硅烷基-C₂-C₄烷基酯的实例为丙烯酸或甲基丙烯酸的2-三甲基甲硅烷基乙基酯以及丙烯酸或甲基丙烯酸的3-三甲基甲硅烷基正丙基酯。

[0187] 化合物(a)尤其选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸衍生物、苯乙烯、乙酸乙烯酯、卤乙烯和偏二卤乙烯、丙烯醛、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、链烯烃、共轭二烯烃及其混合物。

[0188] (甲基)丙烯酸杂环基-(C₂-C₄烷基)酯的实例是丙烯酸或甲基丙烯酸的2-(N-吗啉基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-氧代-1-吡咯烷基、4-甲基哌啶-1-基或2-氧代咪唑烷-1-基)乙基酯。

[0189] 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯(a)为通式(A)的化合物:



[0191] 其中

[0192] 氧化烯单元的顺序是任意的,

[0193] k和l相互独立地为0-100的整数,k和l的总和为至少3,

[0194] R^a为氢、C₁-C₃₀烷基、C₅-C₈环烷基或C₆-C₁₄芳基,

[0195] R^b为氢或C₁-C₈烷基,

[0196] Y为O或NR^c,其中R^c为氢、C₁-C₃₀烷基或C₅-C₈环烷基。

[0197] 优选k为3-50,更具体为4-25的整数。优选l为3-50,更具体为4-25的整数。

[0198] 优选式(A)中的R^a为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、正戊基、正己基、辛基、2-乙基己基、癸基、月桂基、棕榈基或硬脂基。

[0199] 优选R^b为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基或正己基,更具体为氢、甲基或乙基。特别优选R^b为氢或甲基。

[0200] 优选式(A)中的Y为O。

[0201] 本发明可聚合组合物优选基于该组合物的总重量以0.01-50重量%,更优选0.1-40重量%,尤其是0.5-30重量%的量包含组分(a)。

[0202] 本发明组合物优选包含至少一种光引发剂(c)作为其他组分。

[0203] 本发明组合物优选包含至少一种粘合剂聚合物(d)作为其他组分。

[0204] 本发明组合物优选包含至少一种选自如下的其他组分(e):

[0205] (e1) 颜料,

[0206] (e2) 染料,

[0207] (e3) 填料,

[0208] (e4) 分散剂,

[0209] (e5) 增感剂,

[0210] (e6) 不同于式(I)化合物和粘合剂聚合物(d)的热固性化合物,

[0211] 其混合物。

[0212] 本发明组合物优选包含至少一种选自如下的添加剂(f):溶剂、增强材料、流动控

制助剂、UV稳定剂、热稳定剂、耐候性改进剂,流变改性剂,阻燃剂、抗氧化剂、褪色抑制剂、生物杀伤剂、抗静电剂、增塑剂、润滑剂、滑爽添加剂、润湿剂、成膜助剂、促粘剂、缓蚀剂、防冻剂、消泡剂、脱模剂等及其混合物。

[0213] 合适的光引发剂(c)在下文就包含碱可显影树脂(d)的可聚合组合物进行描述。该公开内容在此对本发明的所有可聚合组合物引入。

[0214] 光引发剂(c)优选基于本发明的可聚合组合物的总重量以0.001-15重量%,更优选0.01-10重量%的量使用。

[0215] 合适的粘合剂聚合物(d)例如是物理干燥聚合物组合物、自交联聚合物组合物、可UV固化的聚合物组合物、热固性聚合物组合物、可通过加入交联剂交联的聚合物组合物(双组分分散体)或双固化体系。合适的热固性聚合物组合物在下文作为组分(e6)描述。

[0216] 在优选实施方案中,该粘合剂聚合物组分(d)包含至少一种碱可显影树脂。合适的碱可显影树脂(d)详细描述于下文中。

[0217] 粘合剂聚合物(d)优选基于本发明可聚合组合物的总重量以0.5-98重量%,更优选1-95重量%,尤其是2-90重量%的量使用。

[0218] 合适的着色剂,即颜料(e1)和染料(e2)在下文就包含碱可显影树脂(d)的可聚合组合物进行描述。该公开内容在此对本发明的所有可聚合组合物引入。

[0219] 合适的填料(e3)是有机和无机填料,实例是硅铝酸盐,如长石,硅酸盐,如高岭土、滑石、云母、菱镁矿,碱土金属碳酸盐,如呈方解石或白垩形式的碳酸钙,例如碳酸镁、白云石、碱土金属硫酸盐,如硫酸钙,二氧化硅等。合适的有机填料例如为纺织纤维、纤维素纤维、聚乙烯纤维或木粉。在涂料中,当然优选细碎填料。填料可以作为单独组分使用。在实践中,也已证明填料混合物是特别合适的,实例是碳酸钙/高岭土、碳酸钙/滑石。其他详情参见**Römpf-Lexikon**, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, 第250页及随后各页,“填料”。

[0220] 填料(e3)优选基于本发明可聚合组合物的总重量以0-95重量%,更优选0.5-90重量%,特别是1-80重量%,尤其是4-75重量%的量使用。

[0221] 本文所用术语分散剂(=组分e4)以宽范围理解。分散剂为分散性试剂(包括聚合物分散剂)、表面活性剂、结构改进剂等。合适的分散剂(e4)在下文就包含碱可显影树脂(d)的可聚合组合物进行描述。该公开内容在此对本发明的所有可聚合组合物引入。

[0222] 当本发明的可聚合组合物包含至少一种分散剂(e4)时,其优选基于该可聚合组合物的总重量以0.01-50重量%,优选0.1-30重量%的量使用。

[0223] 合适的(光)增感剂(e5)在下文就包含碱可显影树脂(d)的可聚合组合物进行描述。该公开内容在此对本发明的所有可聚合组合物引入。

[0224] 增感剂(e5)优选基于本发明可聚合组合物的总重量以0.001-15重量%,更优选0.01-10重量%的量使用。

[0225] 合适的热固性化合物(e6)具有至少一个选自环氧基、氧杂环丁烷基团和乙烯基醚基团的基团。

[0226] 合适的化合物(e6)为:

[0227] -包含含氧或硫的饱和杂环的化合物,

[0228] -可通过阳离子机理聚合的烯属不饱和化合物,

[0229] -含有可热固化官能基团的苯酚-甲醛树脂、丙烯酸系树脂、醇酸树脂或聚酯树脂的预聚物，

[0230] -可热固化化合物和可通过不同机理，例如自由基或UV辐射聚合的化合物的混合物，

[0231] -它们的混合物。

[0232] 包含含氧或硫的饱和杂环的化合物(e6) 优选包含至少一个具有3、4、5或6个环成员的杂环。

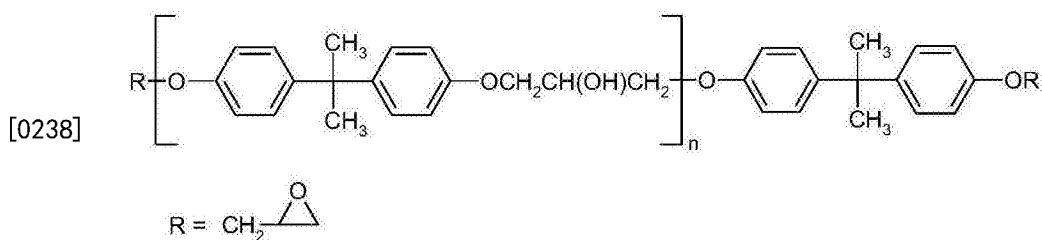
[0233] 优选的包含含氧或硫的饱和杂环的化合物(e6) 选自含有至少一个环氧基、氧杂环丁烷、氧杂戊环、环状缩醛、环状内酯、硫杂丙环、硫杂环丁烷及其混合物的化合物。

[0234] 合适的含有一个环氧基的化合物(e6) 是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化苯乙烯、苯基缩水甘油基醚、丁基缩水甘油基醚等。

[0235] 在本发明的优选实施方案中，化合物(e6) 选自环氧树脂。本发明可固化组合物的描述中所用术语“环氧树脂”应以宽范围理解且包括任何含有多个(2、3、4、5、6或多于6个) 环氧基的单体、二聚、低聚或聚合环氧材料。术语“环氧树脂”还包括包含两个或更多个环氧基的预聚物，其中一些环氧基(环氧乙烷环) 也可能已经打开成羟基。该术语还表示部分固化的环氧树脂，即已经借助合适硬化剂交联的环氧树脂。若组分(a) 为部分固化的环氧树脂，则它仍含有仍能够发生阳离子聚合的可热固化环氧基。术语“环氧树脂”还包括改性环氧树脂，如酯化或醚化的环氧树脂，其例如可通过与羧酸或醇反应而得到。用于本发明组合物中的改性环氧树脂再次仍含有仍能够发生阳离子聚合的可热固化环氧基。术语“环氧树脂”的完整定义例如参见Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, CD-ROM, 1997, Wiley-VCH, “环氧树脂” 章节。

[0236] 大多数市售环氧树脂通过使表氯醇偶联到具有至少两个反应性氢原子的化合物，如多酚、单胺和二胺、氨基酚、杂环酰亚胺和酰胺、脂族二醇或多元醇或二聚脂肪酸上而制备。衍生自表氯醇的环氧树脂称为缩水甘油基树脂。

[0237] 大多数目前可市购的环氧树脂衍生自双酚A的缩水甘油基醚(DGEBA树脂) 且具有如下通式：



[0239] 其中n表示0至约40。

[0240] 其他重要的环氧树脂是苯酚基和甲酚基环氧线性酚醛清漆，实例是衍生自双酚F的二缩水甘油基醚的环氧树脂。线性酚醛清漆通过甲醛和苯酚或甲酚的酸催化缩合而制备。线性酚醛清漆的环氧化得到环氧线性酚醛清漆。

[0241] 其他类别的缩水甘油基环氧树脂衍生自脂族二醇如1,4-丁二醇、1,6-己二醇、季戊四醇或氢化双酚A的缩水甘油基醚；芳族缩水甘油基胺，实例是对氨基苯酚的三缩水甘油基加合物或亚甲基双酰替苯胺的四缩水甘油基胺；杂环缩水甘油基酰亚胺和酰胺，例如异氰脲酸三缩水甘油酯；以及缩水甘油酯，例如二聚亚油酸的二缩水甘油酯。

[0242] 环氧树脂 (e6) 还可衍生自其他环氧化物 (非缩水甘油基醚环氧树脂)。实例是脂环族二烯的二环氧化物, 如 3,4-环氧基环己烷甲酸 3,4-环氧基环己基甲基酯和 4-环氧乙基-1,2-环氧环己烷。

[0243] 合适的氧杂环丁烷 (e6) 是三亚甲基氧化物、3,3-二甲基氧杂环丁烷、3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷。

[0244] 合适的氧杂戊环 (e6) 是四氢呋喃、2,3-二甲基四氢呋喃等。

[0245] 合适的环状缩醛 (e6) 是三噁烷、1,3-二氧戊环、1,3,6-三氧杂环辛烷等。

[0246] 合适的环状内酯 (e6) 是 β -丙内酯、 ϵ -己内酯、 β -丙内酯和 ϵ -己内酯的烷基衍生物等。

[0247] 合适的硫杂丙环 (e6) 是硫化乙烯、1,2-硫化丙烯、硫代表氯醇等。

[0248] 合适的硫杂环丁烷 (e6) 是 1,3-硫化丙烯、3,3-二甲基硫杂环丁烷等。

[0249] 热固性化合物 (e6) 可通过热固化促进剂固化。合适的热固化促进剂可由本领域技术人员通过粘合剂中反应性官能基团的性质选择。合适的热固化促进剂催化剂例如为铈和有机或无机酸的盐, 咪唑和咪唑衍生物, 季铵化合物以及胺类。需要的话, 热固化促进剂优选基于本发明可聚合组合物的总重量以 0.001 重量% 至约 10 重量% 的量使用。

[0250] 已经发现上述式 (I) 化合物作为可自由基聚合组合物用热固化促进剂尤其有利。在特殊实施方案中, 将它们用作抗蚀剂配制剂来制造用于各种显示器应用和图像传感器如电荷耦合器件 (CCD) 和互补金属氧化物半导体 (CMOS) 的滤色器。本发明的可聚合组合物可进一步用于制造控制液晶显示板中液晶部件的盒间隙的垫片, 例如透明柱状垫片和黑色柱状垫片。本发明的可聚合组合物还适合作为滤色器和 LCD 用罩面涂层, LCD 用密封剂, LCD、OLED、触控面板和柔性显示器用绝缘/钝化层, OLED 的触排 (bank) / 像素限定层, 金属布线用绝缘/触控面板用透明导电膜, 触控面板用涂层, 例如防指纹, 硬涂层和光学涂层, 触控面板用装饰性油墨, 触控面板用保护膜, 触控面板用抗蚀剂, 在等离子体显示面板、电致发光显示器和 LCD 的制造方法中产生结构体或层的抗蚀剂或光敏组合物, 焊接抗蚀剂, 以及作为用于在印刷电路板的顺次构造层中形成介电层的光致抗蚀剂材料。与不含这些化合物 (I) 的相应组合物和包含由现有技术已知的其他热固化促进剂 (TCP) 的相应组合物二者相比, 使用式 (I) 化合物令人惊讶地在光固化工艺之后进行的热固化 (后烘焙) 工艺中在更低温度下和/或在更短时间内导致足够高的 C=C 转化率。

[0251] 根据特殊实施方案, 本发明的可聚合组合物包含至少一种粘合剂聚合物 (d), 其中组分 (d) 选自碱可显影树脂。碱可显影树脂包含对该树脂提供良好碱溶性的官能基团。它们适合包括显影步骤的所有类型应用, 其中未固化树脂溶于碱性显影剂溶液中。

[0252] 因此, 本发明涉及一种可聚合组合物, 其包含:

[0253] (a) 至少一种丙烯酸酯单体,

[0254] (b) 至少一种如上所定义的式 I 的膦酸酯化合物,

[0255] (c) 至少一种光引发剂, 和

[0256] (d) 至少一种碱可显影树脂。

[0257] 丙烯酸酯单体 (a)

[0258] 本发明的可聚合组合物优选基于该可聚合组合物的整个固体含量 (即不含溶剂的所有组分的量) 以约 2-80 重量%, 更优选约 5-70 重量% 的量包含组分 (a)。

[0259] 丙烯酸酯单体 (a) 优选选自含有一个或多个 (例如1、2、3或4个) 丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基结构部分的化合物。

[0260] 术语“丙烯酸酯单体”还包括丙烯酸酯含有一个或多个 (例如1、2、3或4个) 丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基结构部分的低聚物。

[0261] 含有双键的化合物 (a) 的实例是 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸烷基酯、(甲基) 丙烯酸羟烷基酯或 (甲基) 丙烯酸氨基烷基酯。优选的化合物 (a) 例如为 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸环己基酯、(甲基) 丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸苄基酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基) 丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸乙氧基乙酯、甘油 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸苯氧基乙酯、甲氧基二甘醇 (甲基) 丙烯酸酯、乙氧基二甘醇 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、聚丙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸N,N-二甲氨基乙基酯、(甲基) 丙烯酸N,N-二乙氨基乙基酯及其混合物。

[0262] 化合物 (a) 的其他实例是 (甲基) 丙烯腈、(甲基) 丙烯酰胺、N-取代的 (甲基) 丙烯酰胺、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯、烷基苯乙烯、羟基苯乙烯类、卤代苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、氯乙烯、偏二氯乙烯及其混合物。

[0263] 合适的N-取代 (甲基) 丙烯酰胺例如为N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二丁基 (甲基) 丙烯酰胺、N-甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N-乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-丁基 (甲基) 丙烯酰胺、N-(甲基) 丙烯酰基吗啉及其混合物。

[0264] 合适的乙烯基酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及其混合物。

[0265] 合适的乙烯基醚为异丁基乙烯基醚。

[0266] 具有较高分子量 (低聚物) 的多不饱和化合物 (a) 的实例是含有烯属不饱和羧酸化物基团的聚酯、聚氨酯、聚醚和聚酰胺。特别合适的实例是烯属不饱和羧酸与多元醇和/或聚环氧化物的酯。

[0267] 不饱和羧酸的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸, 衣康酸、肉桂酸以及不饱和脂肪酸, 如亚麻酸或油酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0268] 合适的多元醇是芳族多元醇, 尤其是脂族和脂环族多元醇。芳族多元醇的实例是氢醌, 4,4'-二羟基联苯, 2,2-二(4-羟基苯基) 甲烷, 2,2-二(4-羟基苯基) 丙烷, 2,2-二(4-羟基苯基) 六氟丙烷, 9,9-二(4-羟基苯基) 芴, 线性酚醛清漆和可熔酚醛树脂。脂族和脂环族多元醇的实例是优选具有2-12个碳原子的亚烷基二醇, 如乙二醇, 1,2-或1,3-丙二醇, 1,2-、1,3-或1,4-丁二醇, 戊二醇, 己二醇, 辛二醇, 十二烷二醇, 二甘醇, 三甘醇, 分子量优选为200-1500的聚乙二醇, 1,3-环戊烷二醇, 1,2-、1,3-或1,4-环己烷二醇, 1,4-二羟甲基环己烷, 甘油, 三乙醇胺, 三羟甲基乙烷, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 季戊四醇单草酸酯, 二季戊四醇, 季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚, 二季戊四醇与乙二醇或丙二醇的醚, 山梨醇, 2,2-二[4-(2-羟基乙氧基) 苯基] 甲烷, 2,2-二[4-(2-羟基乙氧基) 苯基] 丙烷和9,9-二[4-(2-羟基乙氧基) 苯基] 芴。

[0269] 其他合适的多元醇是在聚合物链中或在侧基中含有羟基的聚合物和共聚物, 实例

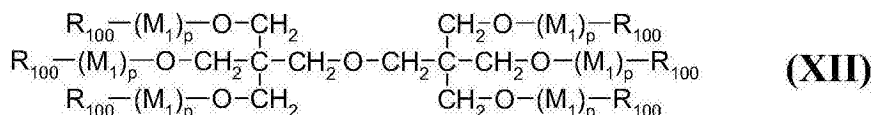
是包含乙烯醇或包含(甲基)丙烯酸羟烷基酯的均聚物或共聚物。

[0270] 其他合适的多元醇是具有羟基端基的酯和尿烷。

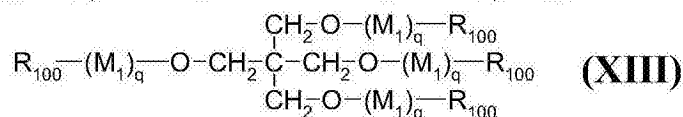
[0271] 多元醇可部分或完全被一种不饱和羧酸或不同的不饱和羧酸酯化。在偏酯中,游离羟基可被改性,例如被醚化或用其他羧酸酯化。

[0272] 基于多元醇的酯实例是三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酸氧丙基)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、己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二醇二(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、三甘醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨醇四马来酸酯或其混合物。

[0273] 其他实例是下式(XII)和(XIII)中所示的季戊四醇和二季戊四醇衍生物:



[0274]



[0275] 其中

[0276] M_1 为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O]}-$,

[0277] R_{100} 为 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,

[0278] p 各自独立地为0-6,

[0279] 所有变量 p 的总和为3-24,

[0280] q 各自独立地为0-6,和

[0281] 所有变量 q 的总和为2-16。

[0282] 多环氧化物的实例是基于上述多元醇和表氯醇的那些。典型实例是二(4-缩水甘油氧基苯基)甲烷、2,2-二(4-缩水甘油氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-缩水甘油氧基苯基)六氟丙烷、9,9-二(4-缩水甘油氧基苯基)芴、二[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]甲烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-二[4-(2-缩水甘油氧基乙氧基)苯基]芴、二[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]甲烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]丙烷。

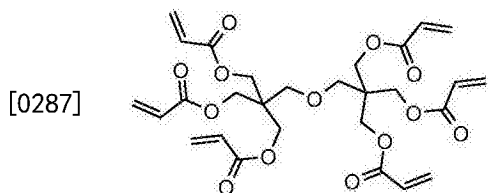
基]六氟丙烷、9,9-二[4-(2-缩水甘油氧基丙氧基)苯基]芴、甘油二缩水甘油醚以及苯酚和甲酚线性酚醛清漆的缩水甘油醚。

[0283] 基于多环氧化物的典型实例是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]芴、甘油1,3-二甘油化物(diglycerolate)二丙烯酸酯以及基于线性酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

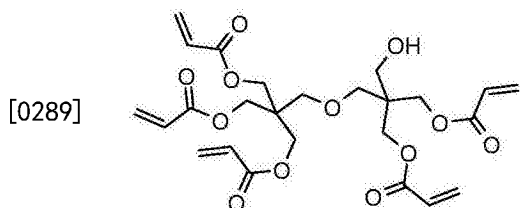
[0284] 优选的多官能(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物包括季戊四醇四丙烯酸酯, 二季戊四醇五丙烯酸酯, 二季戊四醇六丙烯酸酯, 二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯, 季戊四醇三丙烯酸酯, 异氰脲酸三(2-羟基乙基)酯三丙烯酸酯。

[0285] 特别优选的丙烯酸酯单体(a)是二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)。另一特别优选的丙烯酸酯单体(a)是二季戊四醇五丙烯酸酯(DPPA)。

[0286] 二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)



[0288] 二季戊四醇五丙烯酸酯(DPPA)



[0290] 市售的具有两个丙烯酰基或甲基丙烯酰基结构部分的化合物(a)的实例是 **Aronix**[®]M-210, **Aronix**[®]M-240, **Aronix**[®]M-6200 (TOAGOSEI Co., LDT.), KAYARAD HDDA, KAYARAD HX-220, KAYARAD HX-620, KAYARAD R-526, KAYARAD UX-2201, KAYARAD MU-2100 (NIPPON KAYAKU Co., Ltd.), VISCOAT-260, VISCOAT-355HP (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.)。

[0291] 市售的具有三个或更多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基结构部分的化合物(a)的实例是 **Aronix**[®]M-309, **Aronix**[®]M-400, **Aronix**[®]M-1310, **Aronix**[®]M-1960, **Aronix**[®]M-7100, **Aronix**[®]M-8530, **Aronix**[®]T0-1450 (TOAGOSEI Co., LDT.), KAYARAD TMPTA, KAYARAD DPHA, KAYARAD DPCA-20, KAYARAD MAX-3510 (NIPPON KAYAKU Co., Ltd.), VISCOAT-295, VISCOAT-300, VISCOAT-GPT, VISCOAT-3PA, VISCOAT-400 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.)。

[0292] 市售的具有两个或更多个丙烯酰基或甲基丙烯酰基结构部分的化合物(a)的实例是 NEW FRONTIER R-1150 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), KAYARAD DPHA-40H, KAYARAD UX-5000 (NIPPON KAYAKU Co., Ltd.), UN-9000H (Negami Chemical Industrial Co., Ltd.)。

[0293] 光引发剂(c)

[0294] 合适光引发剂(c)的选择通常并不重要。光引发剂(c)例如选自二苯甲酮类、二苯甲酮衍生物、二咪唑类、二咪唑衍生物、芳族 α -羟基酮类、苄基缩酮、芳族 α -氨基酮类、苯基乙醛酸酯、单酰基氧化膦、二酰基氧化膦、三酰基氧化膦、衍生自芳族酮的脲酯和/或咪唑类型的脲酯。

[0295] 光引发剂(c)的实例是：

[0296] 樟脑醌(1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮)；

[0297] 二苯甲酮类和二苯甲酮衍生物，如2,4,6-三甲基二苯甲酮，2-甲基二苯甲酮，3-甲基二苯甲酮，4-甲基二苯甲酮，2-甲氧羰基二苯甲酮，4,4'-二(氯甲基)二苯甲酮，4-氯二苯甲酮，4-苄基二苯甲酮，3,3'-二甲基-4-甲氧基-二苯甲酮，[4-(4-甲基苯硫基)苄基]苄基甲酮，2-苄基酰基苯甲酸甲酯，3-甲基-4'-苄基二苯甲酮，2,4,6-三甲基-4'-苄基二苯甲酮，4,4'-二

[0298] (二甲氨基)二苯甲酮，4,4'-二(二乙氨基)二苯甲酮；

[0299] 噻吨酮类和噻吨酮衍生物，例如聚合噻吨酮类如OMNIPOL TX(2-羧基甲氧基噻吨酮和聚四亚甲基二醇250的二酯)；

[0300] 缩酮化合物，例如苯偶酰二甲基缩酮(**Irgacure**[®]651)；

[0301] 苯乙酮类和苯乙酮衍生物，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(**Irgacure**[®]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)苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(**Irgacure**[®]2959)；2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苄基]-2-甲基丙烷-1-酮(**Irgacure**[®]127)；2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苄基]-2-甲基丙烷-1-酮；

[0302] 二烷氧基苯乙酮类， α -羟基苯乙酮类或 α -氨基苯乙酮类，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-1-二甲氨基丙烷(**Irgacure**[®]369)，(4-吗啉代苯甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲氨基丙烷(**Irgacure**[®]379)，(4-(2-羟基乙基)氨基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷)，(3,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲氨基丙烷；

[0303] 4-芳酰基-1,3-二氧戊环类，苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮，例如二甲基苯偶酰缩酮；

[0304] 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-苄基乙酰氧基)丙氧基]乙基酯(**Irgacure**[®]754)；

[0305] 酮基砜类，例如ESACURE KIP 1001M；

[0306] 脲酯，例如1,2-辛二酮1-[4-苯硫基苄基]-2-(0-苯甲酰脲)，乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰脲)，乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环基)甲氧基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰脲)，甲酮，[8-[[乙

酰氧基)亚氨基][2-(2,2,3,3-四氟丙氧基)苯基]甲基]-11-(2-乙基己基)-11H-苯并[a]咪唑-5-基](2,4,6-三甲基苯基),N-乙酰氧基-N-{3-[9-乙基-6-(萘-1-羰基)-9H-咪唑-3-基]-1-甲基-3-乙酰氧基亚氨基丙基}乙酰胺,9H-噻吨-2-甲醛9-氧代-2-(0-乙酰肟),[(E)-[1-(环己基甲基)-2-氧代-2-(4-苯基硫基苯基)亚乙基]氨基]环丙烷甲酸酯),[(E)-[1-(环己基甲基)-2-氧代-2-(4-苯基硫基苯基)亚乙基]氨基]乙酸酯),[(E)-[1-(邻甲苯基)-2-氧代-2-(4-苯基硫基苯基)亚乙基]氨基]乙酸酯),[(E)-1-[9-乙基-6-(噻吩-2-羰基)咪唑-3-基]亚乙基氨基]乙酸酯),[(E)-1-[9-乙基-6-(噻吩-2-羰基)咪唑-3-基]亚丙基]乙酸酯,WO 07/062963、WO 07/071797、WO 07/071497、WO 05/080337、JP 2010-049238、WO 2008078678、JP 2010-15025和JP 2010-49238中所述的脲酯;

[0307] 过酯,例如EP 126541中所述的二苯甲酮四羧酸过酯;

[0308] 单酰基氧化膦,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(**Irgacure**[®]TPO)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基)次膦酸乙酯;

[0309] 双酰基氧化膦,例如双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(**Irgacure**[®]819),二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基氧化膦;

[0310] 三酰氧化膦;

[0311] 卤甲基三嗪类,例如2-[2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(3,4-二甲氧基苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-甲基-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪;

[0312] 六芳基双咪唑/共引发剂体系,例如与2-巯基苯并噻唑、二茂铁~~鎓~~化合物或二茂钛类如二(环戊二烯基)-二(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛(**Irgacure**[®]784)组合的邻氯六苯基双咪唑。此外,硼酸酯化合物可用作共引发剂。

[0313] 作为额外的光引发剂,还可使用低聚化合物如低聚 α -羟基酮,例如2-羟基-1-[1-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苯基]-1,3,3-三甲基-1,2-二氢化茛-5-基]-2-甲基丙烷-1-酮,Fratelli Lamberti提供的ESACURE KIP,或低聚 α -氨基酮类。

[0314] 市购脲酯的实例为TR-TBG-304、TR-TBG-305、TR-TBG-309、TR-TBG-311、TR-TBG-313、TR-TBG-314、TR-TBG-316、TR-TBG-317、(常州强力电子新材料股份有限公司)。

[0315] 市购脲酯的实例为TR-

[0316] 光引发剂(c)的具体实例是:(2-苄基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮),(2-(4-甲基苄基)-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮,1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰肟),乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰肟)。

[0317] 碱可显影树脂(d)

[0318] 本发明的可聚合组合物优选基于该可聚合组合物的全部固体含量(即没有溶剂的所有组分的量)以2-98重量%,更优选5-90重量%,尤其是10-80重量%的量包含组分(d)。

[0319] 优选该可碱显影树脂具有游离羧基。酸值优选为50-600mg KOH/g,更优选100-300mg KOH/g。这里所述的酸值为根据DIN EN 12634的酸值。

[0320] 可碱显影树脂的实例是具有羧酸官能团作为侧基的丙烯酸系聚合物,如通过将烯属不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羧基乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羧基丙基酯、衣康酸、柠康酸、中康酸、富马酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸酐、柠康酸、中康酸、衣康酸、马来酸的半酯、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)丙烯酰氧丙基]酯、己二酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、六氢邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]酯、马来酸单[2-(甲基)丙烯酰氧丙基]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、柠康酸和 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯与一种或多种选自如下的单体共聚而得到的共聚物:(甲基)丙烯酸的酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二羟基丙酯、(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、(甲基)丙烯酸甲氧基二甘醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基三甘醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二丙二醇酯、(甲基)丙烯酸(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基酯、(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯、(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-二甲氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基丙基酯、(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,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对氯苯乙烯、多氯苯乙烯、氟苯乙烯、溴苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯、乙烯基苄基甲基醚、乙烯基苄基缩水甘油基醚、茛、1-甲基茛、1-乙烯基-4-甲硅烷基苯、1-乙烯基-4-三甲基甲硅烷基苯、叔丁基二甲基甲硅烷基对乙烯基苯基醚;酰胺类不饱和化合物,如(甲基)丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二环己基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二苯基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基-N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-庚基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺环己基、N-苄基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-甲苯基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基苯基(甲基)丙烯酰胺、N-萘基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基磺酰基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基苯基磺酰基(甲基)丙烯酰胺和N-(甲基)丙烯酰基吗啉;缩醛酯或缩酮酯化合物,如降冰片烯、2,3-二-三甲基硅烷氧基羰基-5-降冰片烯、3-二-三乙基硅烷氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-

叔丁基二甲基硅烷氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-三甲基甲锆烷基氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-三乙基甲锆烷基氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二叔丁基二甲基甲锆烷基氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二叔丁氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二苄氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二四氢呋喃-2-基氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二环戊氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二环己氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二环庚氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-1-甲氧基乙氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-1-叔丁氧基乙氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-1-苄氧基乙氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-(环己基)(乙氧基)甲氧基羰基降冰片烯、2,3-二-1-甲基-1-甲氧基乙氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-1-甲基-1-异丁氧基乙氧基羰基-5-降冰片烯、2,3-二-(苄基)(乙氧基)甲氧基羰基-5-降冰片烯;1-烷基环烷基酯化合物,如(甲基)丙烯酸1-甲基环丙基酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环丁基酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己基酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环庚基酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环壬基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环癸基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环丙基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环丁基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环己基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环庚基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环壬基酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环癸基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环丙基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环丁基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环己基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环庚基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环壬基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丙基环癸基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环丙基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环丁基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环己基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环壬基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)丁基环癸基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环丙基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环己基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环庚基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环壬基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)戊基环癸基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环丙基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环丁基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环庚基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环庚基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环辛基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环壬基酯、(甲基)丙烯酸1-(异)辛基环癸基酯;甲基丙烯酰基酸,如3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-五氟乙基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2,2-二氟氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2,2,4-三氟氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2,2,4,4-四氟氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)-3-乙基氧杂环丁烷、2-乙基-3-(甲基丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)-2-五氟乙基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)-2-苯基氧杂环丁烷、2,2-二氟-3-(甲基丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2,4-三氟氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2,4,4-四氟氧杂环丁烷;多环化合物或酸酐,如5-羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-5-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、

5-羧基-6-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-甲基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-羧基-6-乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二羧基双环[2.2.1]庚-2-烯酸酐;乙烯基或烯丙基酯,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、二甲基乙酸乙烯酯、硼酸乙烯酯(vinyl borate)、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、氯代苯甲酸乙烯酯、四氯苯甲酸乙烯酯、萘甲酸乙烯酯、乙烯基三乙氧基硅烷、乙酸烯丙基酯、丙酸烯丙基酯、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,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、乙烯基二甲氨基乙基醚、乙烯基二乙氨基乙基醚、乙烯基丁基氨基乙基醚、乙烯氧基甲基硅烷、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、烯丙基缩水甘油醚;巴豆酸酯,如巴豆酸丁酯、巴豆酸己酯、甘油单巴豆酸酯;衣康酸酯,如衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯;以及马来酸酯或富马酸酯,如马来酸二甲酯、富马酸二丁酯;多烯炔类化合物,如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等;甲基丙烯腈、甲基异丙烯基酮、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、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、聚苯乙烯大分子单体、聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体、聚(甲基)丙烯酸丁酯大分子单体。共聚物的实例是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与丙烯酸或甲基丙烯酸以及与苯乙烯或取代苯乙烯的共聚物,酚醛树脂,例如线性酚醛清漆,(多)羟基苯乙烯,以及羟基苯乙烯与丙烯酸烷基酯、丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物。共聚物的优选实例是(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸乙酯/(甲基)丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸羟乙基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷的共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸丁酯/(甲基)丙烯酸/苯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸羟基苯基酯的共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸/聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯/苯乙烯/(甲基)丙烯酸的共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸/聚苯乙烯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/聚苯乙烯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯/聚苯乙烯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯/聚苯乙烯大分子单体的共聚物、(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/聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯/聚苯乙烯大分子单体的共聚物、(甲基)丙烯酸苄基酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯/聚(甲基)丙烯酸甲酯大分子单体的共聚

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/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/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/甘油单(甲基)丙烯酸酯/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/甘油单(甲基)丙烯酸酯/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/苯乙烯的共聚物。市售产品的实例是由Showa Highpolymer提供的Ripoxy SPC-2000。

[0321] 如上所述,该碱可显影树脂(d)优选具有游离羧基,从而提供具有良好碱溶性的化合物。然而,还可使用不同于羧基的官能团,以获得具有良好碱溶性的树脂。该类基团的实例是酚基、磺酸基团、酸酐基团及其组合。

[0322] 上述酸酐的典型实例是二元酸酐如马来酸酐、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、甲基六氢邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基-桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、氯菌酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐。还合适的是芳族多羧酸酐,例如偏苯三酸酐、均苯四酸酐和二苯甲酮四羧酸酐。还合适的是多羧酸酐衍生物如5-(2,5-二氧代四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐。

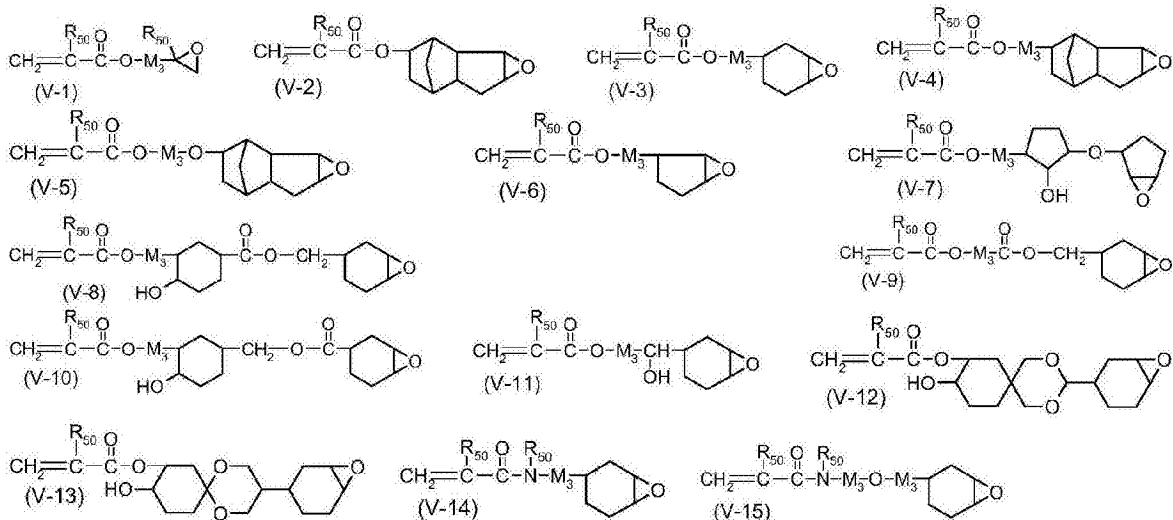
[0323] 碱可显影树脂(d)的其他实例是在分子结构内具有至少两个烯属不饱和基团和至少一个羧基官能团的聚合物或低聚物,如通过使饱和或不饱和多元酸酐与环氧化合物和不饱和单羧酸的反应产物反应得到的树脂(例如获自UCB Chemicals的EB9696;获自Nippon Kayaku Co.LTD.的KAYARAD TCR1025;获自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.的NK OLIGO EA-6340,EA-7440)。该类粘合剂的其他实例描述于JP2002-206014A,JP2004-69754A,JP2004-302245A,JP2005-77451A,JP2005-316449A,JP2005-338328A和JP3754065B2中。

[0324] 碱可显影树脂(d)的其他实例是具有至少一个烯属不饱和基团的上述聚合物或低聚物。

[0325] 碱可显影树脂(d)的其他实例是通过将含有环氧基的不饱和化合物加成于含有羧酸基团的聚合物的部分羧基上而得到的反应产物(例如获自Daicel Chemical Industries,Ltd.的ACA200,ACA200M,ACA210P,ACA230AA,ACA250,ACA300,ACA320和由Showa Highpolymer提供的Ripoxy SPC-1000)。作为含羧酸的聚合物的是由不饱和羧酸化合物与一种或多种可聚合化合物反应得到的上述粘合剂聚合物,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。

[0326] 具有环氧基的不饱和化合物的实例在下文以式(V-1)-(V-15)给出:

[0327]



[0328] 其中R₅₀为氢或甲基,以及M₃为具有1-10个碳原子的取代或未取代亚烷基。

[0329] 在这些化合物中,特别优选具有脂环族环氧基的化合物,因为这些化合物对含羧基的树脂具有高反应性,因此可以缩短反应时间。这些化合物进一步不在反应过程中引起胶凝且使得可以稳定进行该反应。另一方面,从敏感性和耐热性的角度看丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯是有利的,因为它们具有低分子量且可获得高酯化转化率。

[0330] 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。

[0331] 其他实例为通过含环氧基的不饱和化合物与含羧酸基团的聚合物的部分或所有羧基的加成反应以及随后进一步与多元酸酐反应而得到的产物(例如Showa Highpolymer提供的Ripoxy SPC-3000)。

[0332] 具有羟基的不饱和化合物如(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯和甘油单(甲基)丙烯酸酯可代替上述含有环氧基的不饱和化合物作为反应物用于含羧酸基团的聚合物。

[0333] 其他实例为含酸酐的聚合物的半酯,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)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯或具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯如式(V-1)-(V-15)中描述的化合物的反应产物。

[0334] 也可使用具有醇羟基的聚合物如(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。

[0335] 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,该聚酯通过使二元酸酐和具有至少两个环氧基的化合物反应并随后进一步与不饱和化合物反应而得到。

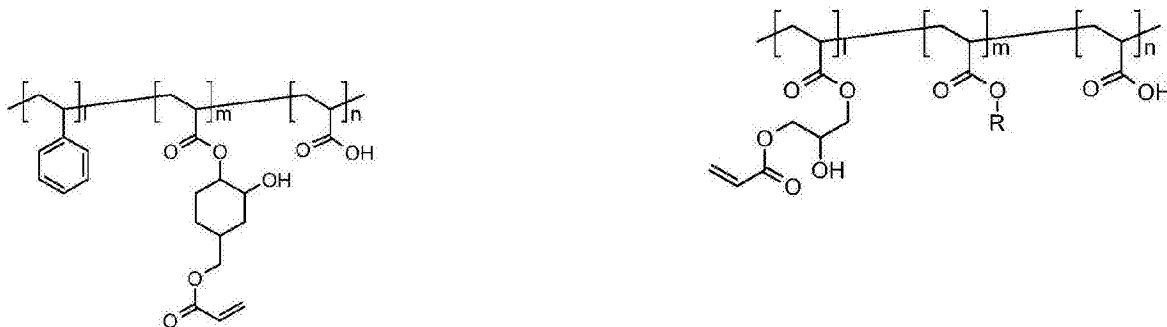
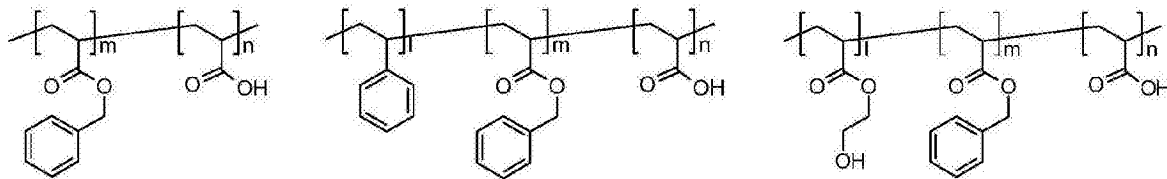
[0336] 其他实例为通过使饱和或不饱和多元酸酐与如上所述通过将含有环氧基的(甲基)丙烯酸系化合物加成至含有羧酸的聚合物的所有羧基上而得到的反应产物反应得到的树脂。

[0337] 其他实例为具有烯属不饱和基团和至少一个羧基官能团的聚酰亚胺树脂。聚酰亚胺粘合剂树脂在本发明中可为聚酰亚胺前体,例如聚(酰胺酸)。

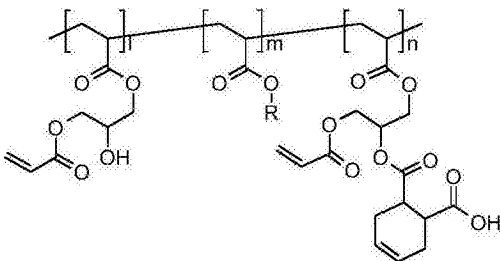
[0338] 碱可溶性树脂(d)的具体实例为:

[0339] 丙烯酰聚合物型树脂,如

[0340]

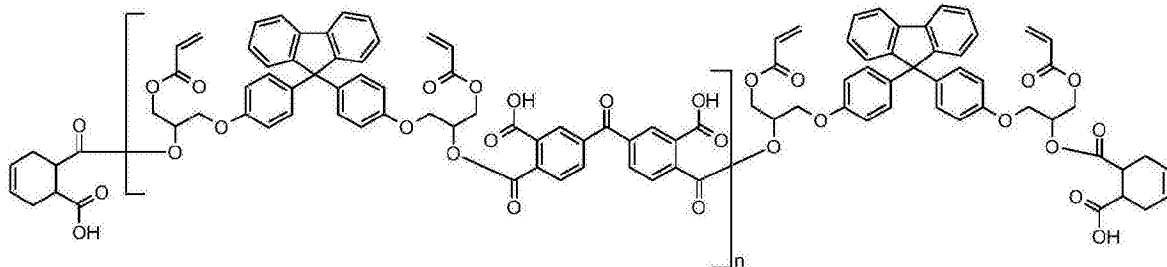


[0341]



[0342] Cardo型树脂 (苄环氧丙烯酸酯基树脂)

[0343]



[0344] 本发明的可聚合组合物以及尤其是包含至少一种碱可显影树脂作为组分 (d) 的可聚合组合物可含有如下文所述的其他组分 (e) 和/或 (f) :

[0345] 着色剂:

[0346] 可存在颜料 (e1) 和/或染料 (e2)。可包括在本发明组合物—包括着色的滤色器抗蚀剂组合物—中的颜料优选为经加工的颜料。

[0347] 红色颜料 (e1) 例如包括单独的蒽醌类颜料, 单独的二酮基吡咯并吡咯类颜料, 它们的混合物或由它们中至少一种和双偶氮类黄色颜料或异吲哚啉类黄色颜料构成的混合物, 尤其是单独的C.I. 颜料红177, 单独的C.I. 颜料红254, C.I. 颜料红177和C.I. 颜料红254的混合物或由C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红242和C.I. 颜料红254中至少一种与C.I. 颜料黄83或C.I. 颜料黄139构成的混合物 (“C.I.”是指本领域本领域技术人员已知且可公开获得的《色素索引》)。

[0348] 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、244、255、264、272, 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以及 C. I. 颜料橙43和71。

[0349] 用于红色的染料实例是 C. I. 溶剂红25、27、30、35、49、83、89、100、122、138、149、150、160、179、218、230, C. I. 直接红20、37、39、44, 以及 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。

[0350] 绿色颜料(e1)例如包括单独的卤代酞菁类颜料或其与双偶氮类黄色颜料、喹酞酮类黄色颜料或金属配合物的混合物,尤其是单独的 C. I. 颜料绿7、单独的 C. I. 颜料绿36、单独的 C. I. 颜料58,或由 C. I. 颜料绿7、C. I. 颜料绿36、颜料绿58中至少一种以及 C. I. 颜料黄83、C. I. 颜料黄138或 C. I. 颜料黄150构成的混合物。其他合适的绿色颜料是 C. I. 颜料绿15、25和37。合适的绿色染料实例是 C. I. 酸性绿3、9、16, C. I. 碱性绿1和4。

[0351] 合适蓝色颜料(e1)的实例是单独使用或者与二噁嗪类紫色颜料组合使用的酞菁类颜料,例如单独的 C. I. 颜料蓝15:6, C. I. 颜料蓝15:6和 C. I. 颜料紫23的组合。蓝色颜料的其他实例是 C. I. 颜料蓝15:3、15:4、16、22、28和60。其他合适的颜料是 C. I. 颜料紫14、19、23、29、32、37、177以及 C. I. 橙73。

[0352] 蓝色染料(e2)例如包括次甲基类染料、蒽醌类染料、偶氮类染料、金属配合物偶氮类染料、三芳基甲烷类染料或酞菁类染料。

[0353] 用于合适蓝色染料的实例是 C. I. 溶剂蓝11、25、37、45、49、68、78、94, C. I. 直接蓝25、86、90、108, C. I. 酸性蓝1、3、7、9、15、83、90、103、104、158、161, C. I. 碱性蓝1、3、7、9、25、105, C. I. 分散蓝198和媒染蓝1。

[0354] 用于黑色基质的该光聚合组合物的颜料(e1)优选包括选自碳黑、钛黑、铁氧化物、内酯、内酰胺和茛中的至少一种。优选实例为碳黑。然而,还可使用总体给出黑色外观的其他颜料的混合物。例如,还可单独或组合使用 C. I. 颜料黑1、7、31和32, **Irgaphor**[®]黑S0100 (BASF SE)。

[0355] 用于滤色器的染料(e2)的其他实例是 C. I. 溶剂黄2、5、14、15、16、19、21、33、56、62、77、83、93、162、104、105、114、129、130、162, C. I. 分散黄3、4、7、31、54、61、201, C. I. 直接黄1、11、12、28, C. I. 酸性黄1、3、11、17、23、38、40、42、76、98, C. I. 碱性黄1, C. I. 溶剂紫13、33、45、46, C. I. 分散紫22、24、26、28、31, 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。

[0356] 在制造滤色器的一些特殊情况下,使用互补色—黄色、品红色、青色和任选绿色代替红色、绿色和蓝色。作为该类滤色器用黄色,可使用上述黄色颜料和染料。适合品红色的着色剂的实例是 C. I. 颜料红122、144、146、169、177, C. I. 颜料紫19和23。青色的实例是铝酞菁颜料、钛酞菁颜料、钴酞菁颜料和锡酞菁颜料。

[0357] 滤色器抗蚀剂组合物中的颜料(e1)优选具有的平均粒径小于可见光的波长(400–700nm)。特别优选平均颜料直径<100nm。

[0358] 颜料(e1)在整个固体组分(各种颜色的颜料和树脂)中的浓度例如为5–80重量%,

尤其是20-65重量%。

[0359] 染料(e2)在整个固体组分(各种颜色的染料和树脂)中的浓度例如为0.5-95重量%,尤其是0.5-70重量%。

[0360] 必要的话,颜料可通过用分散剂预处理颜料而在光敏组合物中稳定化,以改善颜料在液体配制剂中的分散稳定性。合适的添加剂如下所述。

[0361] 添加剂:

[0362] 任选存在添加剂,如分散剂(e4)、表面活性剂、促粘剂、光敏剂等。

[0363] 优选对颜料进行表面处理以使该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、通用结构改进剂、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/或至少一种颜料衍生物。

[0364] 合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂如烷基苯-或烷基萘-磺酸盐,磺基琥珀酸烷基酯或萘/甲醛磺酸盐;阳离子表面活性剂,例如包括季盐如苄基三丁基氯化铵;或非离子或两性表面活性剂,分别如聚氧乙烯表面活性剂和烷基-或酰胺基丙基甜菜碱。

[0365] 表面活性剂的说明性实例包括聚氧乙烯烷基醚如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚和聚氧乙烯油基醚;聚氧乙烯烷基苯基醚如聚氧乙烯辛基苯基醚和聚氧乙烯壬基苯基醚;聚乙二醇二酯如聚乙二醇二月桂酸酯和聚乙二醇二硬脂酸酯;脱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;可以以商标名KP(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd的产品),Polyflow(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd的产品),F-Top(Tochem Products Co.,Ltd的产品),MEGAFAC(Dainippon Ink&Chemicals,Inc.的产品),Fluorad(Sumitomo 3M Ltd的产品),Asahi Guard和Surflon(Asahi Glass Co.,Ltd的产品)得到的那些;等等。

[0366] 这些表面活性剂可单独使用或者以两种或更多种的混合物使用。

[0367] 该表面活性剂基于100重量份该着色剂组合物通常以50重量份或更低,优选0-30重量份的量使用。

[0368] 聚合物分散剂(e4)包括具有颜料亲合性基团的高分子量聚合物。实例是例如由苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺构成的统计共聚物以及通过后改性而改性的该类统计共聚物;例如由苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺构成的嵌段共聚物和/或梳状聚合物以及通过后改性而改性的该类嵌段共聚物和/或梳状聚合物;聚乙烯亚胺,其例如用聚酯接枝;聚胺,其例如用聚酯接枝;以及许多种类的(改性)聚氨酯。

[0369] 还可使用聚合物分散剂。合适的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、2090、2091、2095、2096、2150,BASF的**EFKA**[®] 4008、4009、4010、4015、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4310、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4500、4510、4520、4530、4540、4550、4560,Ajinomoto Fine Techno的**PB**[®] 711、821、822、823、824、827,Lubrizol的**SOLSPERSE**[®] 1320、13940、17000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095及其组合。

[0370] 优选使用[®] **EFKA**[®] 4046、4047、4060、4300、4310、4330、4340,

DISPERBYK[®] 161、162、163、164、165、166、168、169、170、2000、2001、2020、2050、2090、2091、2095、2096、2105、2150, **PB**[®] 711、821、822、823、824、827, **SOLSPERSE**[®] 24000、31845、32500、32550、32600、33500、34750、36000、36600、37500、39000、41090、44000、53095 及其组合作为分散剂。

[0371] 合适的结构改进剂例如为脂肪酸如硬脂酸或山萘酸, 以及脂肪胺如月桂基胺和硬脂基胺。此外, 可将脂肪醇或乙氧基化脂肪醇, 多元醇如脂族1,2-二醇或环氧化大豆油, 蜡类, 树脂酸和树脂酸盐用于该目的。

[0372] 合适的颜料衍生物例如为铜酞菁衍生物如BASF的 **EFKA**[®] 6745, Lubrizol的 **SOLSPERSE**[®] 5000、12000, BYK的SYNERGIST 2100以及偶氮衍生物如**EFKA**[®] 6750、**SOLSPERSE**[®] 22000和SYNERGIST 2105。

[0373] 用于颜料的上述分散剂和表面活性剂例如用于用作抗蚀剂配制剂的本发明组合中, 尤其是用于滤色器配制剂中。

[0374] 本发明的主题还有一种如上所定义的可光聚合组合物, 其包含分散剂或分散剂混合物作为其他添加剂, 以及如上所定义的可光聚合组合物, 其包含作为其他添加剂的颜料, 颜料混合物, 染料, 染料混合物或至少一种染料和至少一种颜料的混合物。

[0375] 在本发明中, 分散剂的含量基于颜料的质量优选为1-80质量%, 更优选5-70质量%, 甚至更优选10-60质量%。

[0376] 粘附改进剂:

[0377] 本发明的可固化组合物可以含有粘附改进剂以提高对硬表面, 如载体的硬表面的粘附。该粘附改进剂可为硅烷偶联剂、钛偶联剂等等。

[0378] 光敏剂:

[0379] 光聚合还可通过加入偏移或拓宽光谱敏感度的其他光敏剂或共引发剂而加速。这些尤其为芳族化合物, 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, 还有3-(芳酰基亚甲基) 噻唑啉类, 绕丹宁, 樟脑醌, 还有曙红, 若丹明, 赤藓红, 咕吨, 噻吨, 吡啶, 例如9-苯基吡啶、1,7-二(9-吡啶基) 庚烷、1,5-二(9-吡啶基) 戊烷、花青和部花青染料。

[0380] 该类化合物的具体实例为:

[0381] 1. 噻吨酮类

[0382] 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-甲氧羰基噻吨酮, 2-乙氧羰基噻吨酮, 3-(2-甲氧基乙氧羰基) 噻吨酮, 4-丁氧羰基噻吨酮, 3-丁氧羰基-7-甲基噻吨酮, 1-氰基-3-氯噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-氯噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-乙氧基噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-氨基噻吨酮, 1-乙氧羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮, 3,4-二-[2-(2-甲氧基乙氧基) 乙氧羰基]-噻吨酮, 1,3-二甲基-2-羟基-9H-噻吨-9-酮2-乙基己基醚, 1-乙氧羰基-3-(1-甲基-1-吗啉代乙基) 噻吨酮, 2-甲基-6-二甲氧基甲基噻吨酮, 2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基) 噻吨酮, 2-吗啉代甲基噻吨酮, 2-甲基-6-吗啉代甲基噻吨酮, N-烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺, 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-

乙氧羰基-2-甲氧基噻吨酮,6-乙氧羰基-2-甲基噻吨酮,噻吨酮-2-甲酸聚乙二醇酯,2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物;

[0383] 2. 二苯甲酮类

[0384] 二苯甲酮,4-苯基二苯甲酮,4-甲氧基二苯甲酮,4,4'-二甲氧基二苯甲酮,4,4'-二甲基二苯甲酮,4,4'-二氯二苯甲酮,4,4'-二(二甲氨基)二苯甲酮,4,4'-二(二乙氨基)二苯甲酮,4,4'-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-苯甲酰基苯甲酸甲酯,4-(2-羟基乙硫基)二苯甲酮,4-(4-甲苯硫基)二苯甲酮,1-[4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺酰基)丙烷-1-酮,4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲铵氯化物,一水合2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物,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;

[0385] 3. 香豆素类

[0386] 香豆素1,香豆素2,香豆素6,香豆素7,香豆素30,香豆素102,香豆素106,香豆素138,香豆素152,香豆素153,香豆素307,香豆素314,香豆素314T,香豆素334,香豆素337,香豆素500,3-苯甲酰基香豆素,3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二丙氧基香豆素,3-苯甲酰基-6,8-二氯香豆素,3-苯甲酰基-6-氯香豆素,3,3'-羰基二[5,7-二丙氧基香豆素],3,3'-羰基二(7-甲氧基香豆素),3,3'-羰基二(7-二乙氨基香豆素),3-异丁酰基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二乙氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二丁氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二(甲氧基乙氧基)香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二烯丙氧基香豆素,3-苯甲酰基-7-二甲氨基香豆素,3-苯甲酰基-7-二乙氨基香豆素,3-异丁酰基-7-二甲氨基香豆素,5,7-二甲氧基-3-(1-萘甲酰基)香豆素,5,7-二乙氧基-3-(1-萘甲酰基)香豆素,3-苯甲酰基苯并[f]香豆素,7-二乙氨基-3-噻吩甲酰基香豆素,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,7-二甲氨基-3-苯基香豆素,7-二乙氨基-3-苯基香豆素,JP 09-179299-A和JP 09-325209-A中公开的香豆素衍生物,例如7-[{4-氯-6-(二乙基氨基)-S-三嗪-2-基} 氨基]-3-苯基香豆素;

[0387] 4. 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉类

[0388] 3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基- β -萘噻唑啉,3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基苯并噻唑啉,3-乙基-2-丙酰基亚甲基- β -萘噻唑啉;

[0389] 5. 绕丹宁类

[0390] 4-二甲氨基亚苄基绕丹宁,4-二乙氨基亚苄基绕丹宁,3-乙基-5-(3-辛基-2-苯并噻唑啉亚基)绕丹宁,绕丹宁衍生物,公开于JP 08-305019A中的式[1]、[2]、[7];

[0391] 6. 其他化合物

[0392] 苯乙酮,3-甲氧基苯乙酮,4-苯基苯乙酮,苯偶酰,4,4'-二(二甲氨基)苯偶酰,2-乙酰基萘,2-萘甲醛,丹磺酸衍生物,9,10-蒽醌,蒽,芘,氨基芘,芘,菲,菲醌,9-芴酮,二苯并环庚酮,姜黄素,咕吨酮,硫代米蚩酮, α -(4-二甲氨基亚苄基)酮,例如2,5-二(4-二乙氨基亚苄基)环戊酮、2-(4-二甲氨基亚苄基)-1,2-二氢化茛-1-酮、3-(4-二甲氨基苯基)-1-1,2-二氢化茛-5-基丙烯酮、3-苯硫基邻苯二甲酰亚胺,N-甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲

酰亚胺, N-甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲酰亚胺, 吩噻嗪, 甲基吩噻嗪, 胺类, 例如N-苯基甘氨酸、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸丁氧基乙基酯、4-二甲氨基苯乙酮、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲氨基乙醇、苯甲酸2-(二甲氨基)乙基己基酯、4-(二甲氨基)苯甲酸聚(丙二醇)酯。

[0393] 光敏剂可选自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。

[0394] 促进剂:

[0395] 为了加速光聚合, 可以加入胺类, 例如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、对二甲氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸2-(二甲氨基)乙酯、对二甲氨基苯甲酸2-乙基己基酯、对-N,N-二甲氨基苯甲酸辛酯、N-(2-羟基乙基)-N-甲基对甲苯胺或米蚩酮。胺的作用可通过加入二苯甲酮类型的芳族酮强化。可用作氧清除剂的胺的实例是如EP339841所述的取代的N,N-二烷基苯胺。其他促进剂、共引发剂和自动氧化剂是例如如EP438123、GB2180358和JP开平6-68309中所述的硫醇、硫醚、二硫化物、~~磷~~盐、氧化磷或磷。

[0396] 添加剂的选择取决于应用领域和该领域所要求的性能而进行。上述添加剂在本领域中是常规的且因此以相应应用中常规的量加入。

[0397] 热抑制剂:

[0398] 热抑制剂用来防止早期聚合, 实例是氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、β-萘酚或位阻酚, 如2,6-二叔丁基对甲酚。为了提高在黑暗中的储存稳定性, 例如可使用铜化合物, 如环烷酸铜、硬脂酸铜或辛酸铜, 磷化合物, 例如三苯基磷、三丁基磷、三乙基磷、磷酸三苯酯或磷酸三苄基酯, 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-二乙基羟基胺。为了在聚合过程中排除大气氧, 可加入石蜡或由于在该聚合物中的溶解性不足而在聚合开始时迁移到表面并形成防止空气进入的透明表面层的类似蜡状物质。还可施加不透氧层。可少量加入的光稳定剂是UV吸收剂, 例如羟苯基苯并三唑, 羟苯基二苯甲酮, 草酰胺或羟苯基-s-三嗪类型的那些。这些化合物可以单独或以混合物使用, 含或不含量阻胺 (HALS)。

[0399] 溶剂:

[0400] 合适溶剂的实例是酮类、醚类和酯类, 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、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、乙酸2-甲氧基丁基酯、乙酸3-甲氧基丁基酯、乙酸4-甲氧基丁基酯、乙酸2-甲基-3-甲氧基丁基酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁基酯、乙酸3-乙基-3-甲氧基丁基酯、乙酸2-乙氧基丁基酯、乙酸4-乙氧基丁基酯、乙酸4-丙氧基丁基酯、乙酸2-甲氧基戊基酯、乙酸3-甲氧基戊基酯、乙酸4-甲氧基戊基酯、乙酸2-甲基-3-甲氧基戊基酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基戊基酯、乙酸3-甲基-4-甲氧基戊基酯、乙酸4-甲基-4-甲氧基戊基酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基3-甲氧基丙酸酯、2-庚酮、2-戊酮和乳酸乙酯。

[0401] 混杂体系:

[0402] 本发明组合物可额外包含例如如JP 10 221843-A所述通过酸或碱活化的交联剂以及以热方式或通过光化辐射产生酸或碱且活化交联反应的化合物。除了游离基硬化剂外还使用阳离子性光或热引发剂如铈-、磷-或碘铈盐,例如IRGACURE[®] 250, Sanshin Chemical生产的San-Aid SI系列,SI-60L,SI-80L,SI-100L,SI-110L,SI-145,SI-150,SI-160,SI-180L,环戊二烯基-芳烃-铁(II)配合物盐,例如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)铁(II)六氟磷酸盐,以及例如EP 780729中所述的胍磺酸酯。也可将例如如EP 497531和EP 441232中所述的吡啶铈和(异)喹啉铈盐与所述新型式(I)化合物组合使用。碱的实例是咪唑及其衍生物,例如Shikoku Chemicals提供的Curezole OR系列和CN系列。

[0403] 可以由酸或碱活化的交联剂包括具有环氧基或氧杂环丁烷基团的化合物。可使用固态或液态的已知环氧或氧杂环丁烷化合物且所述化合物取决于所要求的特性使用。优选的环氧树脂是双酚S型环氧树脂如Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产的BPS-200,ACR Co.生产的EPX-30,Dainippon Ink&Chemicals Inc.生产的Epiculon EXA-1514等;双酚A型环氧树脂如Dai-nippon Ink&Chemicals Inc.生产的Epiculon N-3050、N-7050、N-9050,XAC-5005,GT-7004,6484T,6099;双酚F型环氧树脂如Tohto Kasei Co.生产的YDF-2004,YDF2007等;双酚芴型环氧树脂如Osaka Gas Chemicals生产的OGSOL PG,PG-100,EG,EG-210;邻苯二甲酸二缩水甘油酯树脂如Nippon Oil and Fats Co.,Ltd.生产的Blemmer DGT等;杂环环氧树脂如Nissan Chemical Industries,Ltd.生产的TEPIC,Ciba Specialty Chemicals Inc.生产的Araldite PT810等;联二甲苯酚型环氧树脂如Yuka Shell Co.生产的YX-4000等;联苯酚型环氧树脂如Yuka Shell Co.生产的YL-6056等;四缩水甘油基二甲苯甲酰基乙烷树脂如Tohto Kasei Co.生产的ZX-1063等;线性酚醛清漆型环氧树脂如Nippon Kayaku Co.,Ltd.生产的EPPN-201,ECCN-103,ECCN-1020,ECCN-1025和BRRN,Asahi Chemical Industry Co.,Ltd.生产的ECN-278,ECN-292和ECN-299,Ciba Specialty Chemicals Inc.生产的GY-1180,ECN-1273和ECN-1299,Tohto Kasei Co.生产的YDCN-220L,YDCN-220HH,YDCN-702,YDCN-704,YDPN-601和YDPN-602,Dainippon Ink&Chemicals Inc.生产的Epiculon-673,N-680,N-695,N-770和N-775等;双酚A的线性酚醛清漆型环氧树脂如Asahi Chemical Industry Co.,Ltd.生产的EPX-8001,EPX-8002,EPPX-8060和EPPX-8061,Dainippon Ink&Chemicals Inc.生产的Epiculon N-880等;螯合物型环氧树脂如Asahi Denka Kogyo K.K.生产的EPX-49-69和EPX-49-30等;乙二醛型环氧树脂如Tohto Kasei Co.生产的YDG-414等;含氨基的环氧树脂如Tohto Kasei Co.生产的YH-1402和ST-110,Yuka Shell Co.生产的YL-931和YL-933等;橡胶改性的环氧树脂如Dainippon Ink&Chemicals Inc.生产的Epiculon TSR-601,Asahi Den-ka Kogyo K.K.生产的EPX-84-2和EPX-4061等;二聚环戊二烯酚型环氧树脂如Sanyo-Kokusaku Pulp Co.,Ltd.生产的DCE-400等;聚硅氧烷改性的环氧树脂如Asahi Denka Kogyo K.K.生产的X-1359等; ϵ -己内酯改性的环氧树脂如Dicel Chemical Industries,Ltd.生产的Plaque G-402和G-710等以及其他。此外,这些环氧化合物的部分酯化化合物(例如被(甲基)丙烯酸酯酯化)可组合使用。氧杂环丁烷化合物的实例是Toagosei提供的3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷(氧杂环丁烷醇)、2-乙基己基氧杂环丁烷、二甲苯双氧杂环丁烷、3-乙基-3-[[(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基]甲基]氧杂环丁烷(Aron氧杂环丁烷系列)。

- [0404] 包含至少一种式(I)化合物的本发明可聚合组合物尤其适合下列应用：
- [0405] -制造用于各种显示器应用的滤色器的抗蚀剂，
- [0406] -LCD用垫片，
- [0407] -滤色器或LCD用罩面涂层，
- [0408] -LCD和OLED用密封剂，
- [0409] -LCD、OLED、触控面板和柔性显示器用绝缘/钝化层。
- [0410] -OLED的触排/像素限定层
- [0411] -金属布线用绝缘/触控面板用透明导电膜
- [0412] -触控面板用涂层，例如防指纹，硬涂层和光学涂层
- [0413] -触控面板用装饰性油墨
- [0414] -触控面板用保护膜
- [0415] -触控面板用抗蚀剂
- [0416] 包含至少一种式(I)化合物的本发明可聚合组合物例如还适合下列应用：
- [0417] -用于各种显示器应用的光学薄膜，如硬涂层、防反射薄膜、防眩薄膜、阻滞薄膜(retardation film)、NIR吸收性薄膜、棱镜板、亮度提高薄膜等，
- [0418] -在等离子体显示面板、电致发光显示器、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板、柔性显示器和LCD的制造方法中产生结构体或层的其他抗蚀剂、光敏组合物或热固性组合物，
- [0419] -焊接抗蚀剂，
- [0420] -用于在印刷电路板的顺次构造层中形成介电层的光致抗蚀剂材料，
- [0421] -用于电子器件的光致抗蚀剂、电镀抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂，均呈液体和干膜，
- [0422] -各向异性导电粘合剂(各向异性导电粘合剂含有分散在树脂组合物中的导电性颗粒且可用于电子或电气部件的电连接。其可用于连接精细电路，例如液晶显示器(LCD)以及带式载体封装(TCP)或TCP和印刷电路板(PCB)，等等)，
- [0423] -形成低聚物、共低聚物、聚合物和共聚物，例如无规嵌段、多嵌段、星形或梯度共聚物的聚合，
- [0424] -聚合物的受控降解和分子量或交联的受控累积，
- [0425] -建筑物、建筑材料、汽车部件、电气设备、精密设备的涂布剂等，
- [0426] -压敏粘合剂光学薄膜，包括光学薄膜和压敏粘合剂层，例如用于LCD和有机电致发光(EL)显示器，
- [0427] -粘合剂和具有粘合剂层的印刷电路板，例如用作汽车部件、电气设备等，
- [0428] -牙科材料，
- [0429] -建筑物和建筑材料用密封剂。
- [0430] 本发明进一步涉及该光致抗蚀剂组合物制造用于各种显示器应用和图像传感器如电荷耦合器件(CCD)和互补金属氧化物半导体(CMOS)的滤色器，LCD用垫片，滤色器和LCD用罩面涂层，LCD和OLED用密封剂，用于各种显示器应用的光学薄膜，LCD、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板和柔性显示器用绝缘/钝化层，OLED的触排/像素限定层，金属布线用绝缘/触控面板用透明导电膜，触控面板用涂层，例如防指纹，硬涂层和光学涂层，触控面板用装饰性油墨，触控面板用保护膜，触控面板用抗蚀剂，在等离子体显示面板、电致发光

显示器OLED、触控面板、柔性显示器和LCD的制造方法中产生结构体或层的抗蚀剂或光敏组合剂,焊接抗蚀剂,作为用于在印刷电路板的顺次构造层中形成介电层的光致抗蚀剂材料的用途。

[0431] 本发明组合剂特别适合生产滤色器或色彩镶嵌系统,例如如EP 320 264所述。该滤色器例如可用于平板显示器技术如LCD、电致发光显示器和等离子体显示器,用于图像传感器如CCD和CMOS等。

[0432] 本发明的主题还为滤色器。

[0433] 滤色器通常通过在玻璃基材上形成红色、绿色和蓝色像素和任选黑色基质而制备。在这些方法中可使用本发明的可光固化组合剂。特别优选的使用方法包括将着色物质—红色、绿色和蓝色的染料和颜料加入本发明的光敏树脂组合剂中,用该组合剂涂覆该基材,用短时热处理干燥该涂层,将该涂层图像式曝光(即通过合适的掩模)于光化辐射并随后在合适的碱性显影剂水溶液中显影该图案和热处理。因此,通过随后用该方法以任何所需顺序相互叠加地施加着色成红色、绿色、蓝色和黑色涂层,可生产具有红色、绿色和蓝色像素以及黑色基质的滤色器层。

[0434] 在进行光刻法时,例如在阳光或来自人工光源的光中选择约150-600nm,例如190-600nm(UV-VIS区域)的合适辐射。因此,使用大量极为不同类型的光源。点光源和阵列(“灯毯”)均是合适的。实例是碳弧灯,氙弧灯,超高压、高压、中压和低压汞灯,可能的话具有金属卤化物掺杂物(金属-卤素灯),微波激发的金属蒸气灯,准分子灯,超级光化的荧光灯管,荧光灯,氙白炽灯,电子闪光灯,照相泛光灯,发光二极管(LED),电子束和X射线。灯与待根据本发明曝光的基材之间的距离可根据意欲的应用以及灯的类型和输出而变化,并且例如可为2-150cm。激光光源,例如准分子激光,例如248nm的KrF激光、例如193nm的ArF激光和157nm的F₂激光也是合适的。还可使用在可见光区中的激光。

[0435] 除了其中将该光敏树脂组合剂涂覆在基材上并干燥的方法外,本发明的光敏树脂组合剂也可用于层转印材料。即,将该光敏树脂组合剂逐层直接提供在临时支撑体,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜或其上提供有氧气阻隔层和剥离层或剥离层和该氧气阻隔层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上。通常在其上层压由合成树脂制成的可除去型覆盖片以在处理时提供保护。此外,还可使用其中在临时支撑体上提供碱可溶热塑性树脂层和中间层并且进一步在其上提供光敏树脂组合剂层的层结构(JP 5-173320-A)。

[0436] 在使用时除去上述覆盖片并将所述光敏树脂组合剂层层压至永久支撑体上。然后,当提供氧气阻隔层和剥离层时在那些层和临时支撑体之间进行剥离,当提供剥离层和氧气阻隔层时在剥离层和氧气阻隔层之间进行剥离,以及当不提供剥离层或氧气阻隔层时在临时支撑体和光敏树脂组合剂层之间进行剥离并除去临时支撑体。

[0437] 显影剂溶液可以以本领域技术人员所已知的所有形式使用,例如以溶液、浆或喷雾溶液形式使用。为了除去光敏树脂组合剂层的未固化部分,可组合使用诸如用旋转刷擦拭和用湿海绵擦拭的方法。显影溶液的温度通常优选为大致室温至40℃。显影时间可根据光敏树脂组合剂的具体种类、显影溶液的碱度和温度以及在加入有机溶剂的情况下有机溶剂的种类和浓度而变化。通常为10秒至2分钟。可以显影加工之后进行漂洗步骤。

[0438] 最终热处理优选在显影加工之后进行。因此,将具有通过曝光而光聚合的层(下文称为光固化层)的支撑体在电炉和干燥器中加热,或者将该光固化的层用红外灯辐照或在

热板上加热。加热温度和时间取决于所用的组合物和形成的层厚度。加热通常优选在约120-250℃下进行约2-60分钟。

[0439] 滤色器抗蚀剂的实例、该类抗蚀剂的组成和加工条件由T.Kudo等, Jpn.J.Appl.Phys., 第37卷(1998), 3594; T.Kudo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; JP 06-230212-A; EP320264; JP 09-269410-A; JP 10-221843-A; JP 01-090516-A; JP 10-171119-A, US5821016, US5847015, US5882843, US5719008, EP881541或EP902327给出。

[0440] 代替使用光敏组合物形成黑色基质和通过图像式曝光以光刻法使该黑色光敏组合物图案化而形成在透明基材上将红色、绿色和蓝色区域分开的黑色图案, 还可使用无机黑色基质。该无机黑色基质可通过合适的成像方法, 例如利用借助抗蚀剂的光刻图案化、在未被抗蚀剂保护的区域蚀刻无机层以及随后除去剩下的抗蚀剂由沉积(即溅射)在透明基材上的金属(即铬)薄膜形成。

[0441] 本发明的光敏或热固性组合物还可用于形成该类罩面涂层, 这是因为该组合物的固化薄膜具有优异的平整度、硬度、耐化学品性和耐热性、尤其是在可见区中的透明度、对基材的粘附性和在其上形成透明导电薄膜如ITO薄膜的适合性。在保护层的制备中, 一直要求从基材上除去例如在切割基材的划痕线上和在固体图像传感器的结合区上的保护层的不必要部分, 如JP57-42009-A、JP1-130103-A和JP1-134306-A所述。就此而言, 难以使用上述热固性树脂以良好精度选择性形成保护层。然而, 该光敏组合物允许通过光刻法容易地除去保护层的不必要部分。

[0442] 本发明的光敏组合物可进一步用于制造控制液晶显示板中液晶部分的盒间隙的垫片。因为通过液晶显示器中的液晶层透射或反射的光的性能取决于盒间隙, 所以在像素阵列上的厚度精度和均匀性是液晶显示器单元性能的关键参数。通过使用光刻法, 可以在像素阵列区域和对电极之间的区域中作为垫片形成树脂柱, 以形成规定的盒间隙。对光刻法具有粘合剂性能的光敏材料例如通常用于滤色器的制造方法中。该方法与使用垫片珠粒的常规方法相比是有利的, 因为垫片的位置、数目和高度可以自由控制。在彩色液晶显示面板中, 该类垫片在滤色器元件的黑色基质之下的非成像区中形成。因此, 使用光敏组合物形成的垫片不会降低亮度和光学孔径。透明柱状垫片已广泛地用于LCD技术, 但该透明垫片会干扰偏振光从而减低对比度。一种可行的解决办法是与黑色着色剂混合, 不是散射而是吸收偏振光, 即, 黑色柱状垫片。也在LCD技术中使用黑色柱状垫片。在黑色柱状垫片的情况下, 使用一种或多种其他黑色着色剂或其他着色剂上述着色剂(e1)(e2)的混合物。

[0443] 生产具有用于滤色器的垫片的保护层的光敏组合物公开于JP2000-81701-A中, 而用于垫片材料的干膜型光致抗蚀剂也公开于JP 11-174459-A和JP 11-174464-A中。如所述文献所述, 该光敏组合物、液体和干膜光致抗蚀剂至少包含碱或酸可溶性粘合剂聚合物、可自由基聚合的单体和固化促进剂。在一些情况下, 可额外包含可热交联组分如环氧化物和羧酸。

[0444] 使用光敏组合物形成垫片的步骤如下:

[0445] 将光敏组合物施加至基材上, 例如滤色器面板上并在预烘焙基材之后将其通过掩模曝光。然后用将该基材用显影剂显影并图案化以形成所需的垫片。当该组合物含有一些

热固性组分时,通常实施后焙烘以热固化该组合物。

[0446] 本发明的可光固化组合物适于生产用于液晶显示器(如上所述)的垫片。

[0447] 本发明组合物还适于制造液晶显示器中的中间绝缘层或介电层,更具体的是在特殊LCD结构如阵列型和反射型LCD上的滤色器中的中间绝缘层或介电层。

[0448] 本发明组合物还适于绝缘性电气机械以涂覆绕组并密封导电器件如马达的定子绕组,用具有搪瓷或其他与环境绝缘的涂层的磁导线缠绕。

[0449] 该光敏热固性树脂组合物和一种通过其使用而形成焊接抗蚀剂的方法,更具体涉及一种可以用作生产印刷电路板、金属制品的精密制造、玻璃和石头制品的刻蚀、塑料制品的浮雕以及制备印版的材料的新型光敏热固性树脂组合物,特别是用作印刷电路板的焊接抗蚀剂的新型光敏热固性树脂组合物,以及一种通过将树脂组合物层经具有图案的光掩模选择性曝光于光化射线并将该层的未曝光部分显影而形成焊接抗蚀剂图案的方法。

[0450] 该焊接抗蚀剂为一种在将给定部分焊接于印刷电路板的过程中使用的物质,其目的是为了阻止熔融焊料粘附于不相关部分并保护电路。因此要求它具有高粘附性、耐绝缘性、耐焊接温度性、耐溶剂性、耐溶剂性、耐碱性、耐酸性和耐镀覆性的性能。本发明主题还有一种包含如上所述组合物的焊接抗蚀剂。

[0451] 优选包含作为本发明化合物描述的热固性要素的组合物在成像方法中的用途,例如在制备焊接掩模的方法中的用途,其中:

[0452] 1.) 将如上所述组合物的各组分混合,

[0453] 2.) 将所得组合物施加至基材上(“涂覆基材”),

[0454] 3.) 若存在的话,在升高的温度下,例如在80-90°C的温度下蒸发溶剂,

[0455] 4.) 通过负掩模将涂覆的基材图像式曝光于电磁辐射(由此引发丙烯酸酯的反应),

[0456] 5.) 通过用碱性水溶液洗涤并由此除去未固化区域而使被辐照样品显影,以及

[0457] 6.) 例如在约150°C的温度下热固化该样品。

[0458] 该方法是本发明的另一目的。

[0459] 加热步骤(6)通常在至少100°C且不高于200°C的温度下,优选在130-170°C的温度下,例如在150°C下进行。

[0460] 本发明的光敏或热固性涂料组合物还可用于形成该类涂层,其要求粘附性能、耐热性、柔韧性、粘合性、电绝缘性能和防潮性能以用于建筑物、建筑材料、汽车部件、电气设备、精密仪器等。

[0461] 本发明组合物还适于也公开于US6410612和JP60011409中的牙科材料。如所述文献所述,该光敏或热固性组合物包含一些种类的丙烯酸系树脂和聚合引发剂。

[0462] 各向异性导电粘合剂是电路连接材料,其中导电性颗粒分散在绝缘性粘合剂组分中,该粘合剂组分将以相反方向设置的电路机械粘附并且同时将导电性颗粒置于电路电极之间以产生电连接。作为绝缘性粘合剂组分,可使用热塑性树脂和热固性树脂,就连接可靠性而言更优选使用热固性树脂。

[0463] 在使用热固性树脂作为粘合剂组分的情况下,通过将各向异性导电粘合剂置于待连接的元件之间并随后热压而产生连接。

[0464] 如上所述,本发明提供了用于如下用途的组合物:生产着色和未着色油漆和清漆,

粉末涂料,印刷油墨,印版,粘合剂,牙科组合物,用于电子器件的光致抗蚀剂如电镀抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂—均为液体和干膜,焊接抗蚀剂,作为制造用于各种显示器应用的滤色器或在等离子体显示面板的制造方法中产生结构体(例如障壁、荧光体层、电极)的抗蚀剂,电致发光、显示器和LCD(例如中间绝缘层、垫片、微透镜阵列),作为包封电气和电子组件的组合物,用于生产磁性记录材料、微机械部件、波导、光开关、镀覆掩模、蚀刻掩模、颜色校验系统、玻璃纤维电缆涂料、丝网印刷模版,用于借助立体光刻术生产三维物品的组合物,以及作为图像记录材料,尤其是用于全息记录,微电子电路,脱色材料,图像记录材料用脱色材料,用于使用微胶囊的图像记录材料用脱色材料。

[0465] 有趣的为一种热聚合含烯属不饱和双键的组合物的方法,包括加热如上所述的组合物。

[0466] 特别的为一种方法,包括在80-260℃范围加热如上所述的组合物。

[0467] 本发明的主题还为如上所述的组合物作为抗蚀剂的用途,用于制造滤色器,LCD用垫片,滤色器和LCD用罩面涂层,LCD和OLED用密封剂,光学膜,LCD用各向异性导电粘合剂,LCD、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板和柔性显示器用绝缘/钝化层,OLED的触排/像素限定层,金属布线用绝缘/触控面板用透明导电膜,触控面板用涂层,例如防指纹,硬涂层和光学涂层,触控面板用装饰性油墨,触控面板用保护膜,触控面板用抗蚀剂,在等离子体显示面板、电致发光显示器、有机发光二极管显示器(OLED)、触控面板、柔性显示器和LCD的制造方法中产生结构体或层的抗蚀剂或光敏组合物,焊接抗蚀剂,以及作为用于在印刷电路板的顺次构造层中形成介电层的光致抗蚀剂材料。

[0468] 通式I化合物具有至少一个如下有利性质:

[0469] -能够降低固化时间;

[0470] -能够降低固化温度;

[0471] -热稳定性,

[0472] -与待聚合组合物的高相容性,

[0473] -高交联密度

[0474] -高固化速度

[0475] -低收缩

[0476] -储存稳定性,和

[0477] -长储存期。

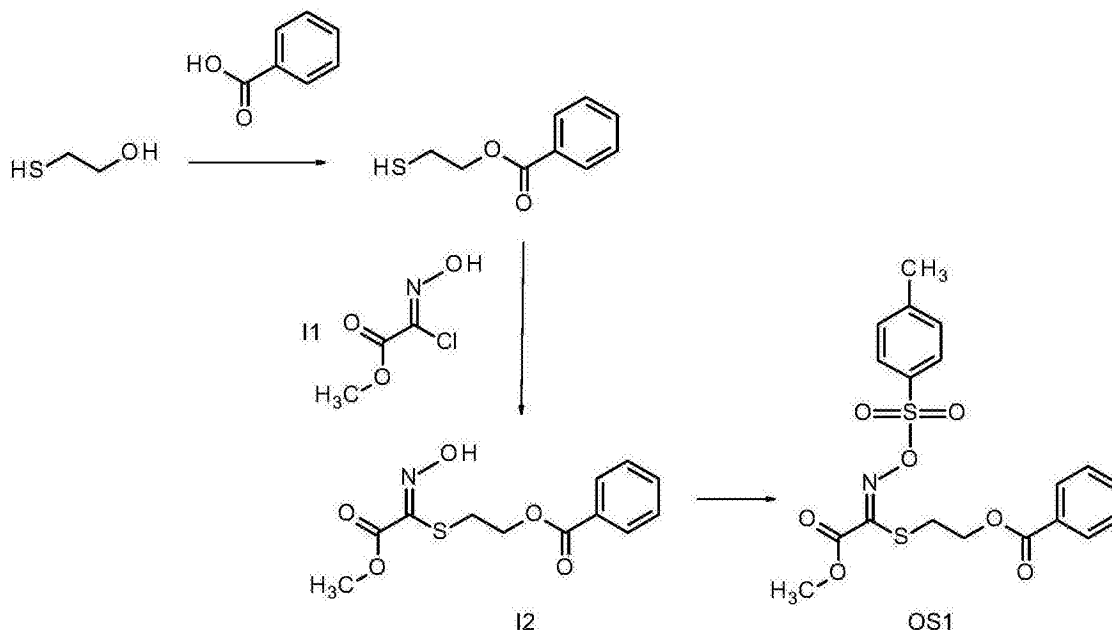
[0478] 下列实施例更详细说明本发明,而不限范围,所述实施例仅。除非另有说明,如在说明书其余部分和权利要求书中那样,份数和百分数以重量计。若在实施例中涉及具有超过3个碳原子的烷基但未提及特定异构体,则在每种情况下是指正异构体。

[0479] 制备实施例

[0480] 制备OS1

[0481] OS1如在如下方案中所述而制备。

[0482]



[0483] (1.1) 制备2-苯甲酰氧基乙基硫醇

[0484] 在50mL二甲苯中混合11.8g 2-巯基乙醇和12.2g苯甲酸。向该溶液中加入0.36g Ti(OⁿBu)₄,将混合物加热至回流,保持18小时。在回流期间通过迪安-斯达克榻分水器除去所得水。在冷却之后,将水和乙酸乙酯加入反应混合物中。将有机层与含水层分离并用水洗涤两次,然后用盐水洗涤,然后在无水MgSO₄上干燥。得到18.4g无色油,不经进一步纯化而用于下一反应。

[0485] (1.2) 制备中间体I2

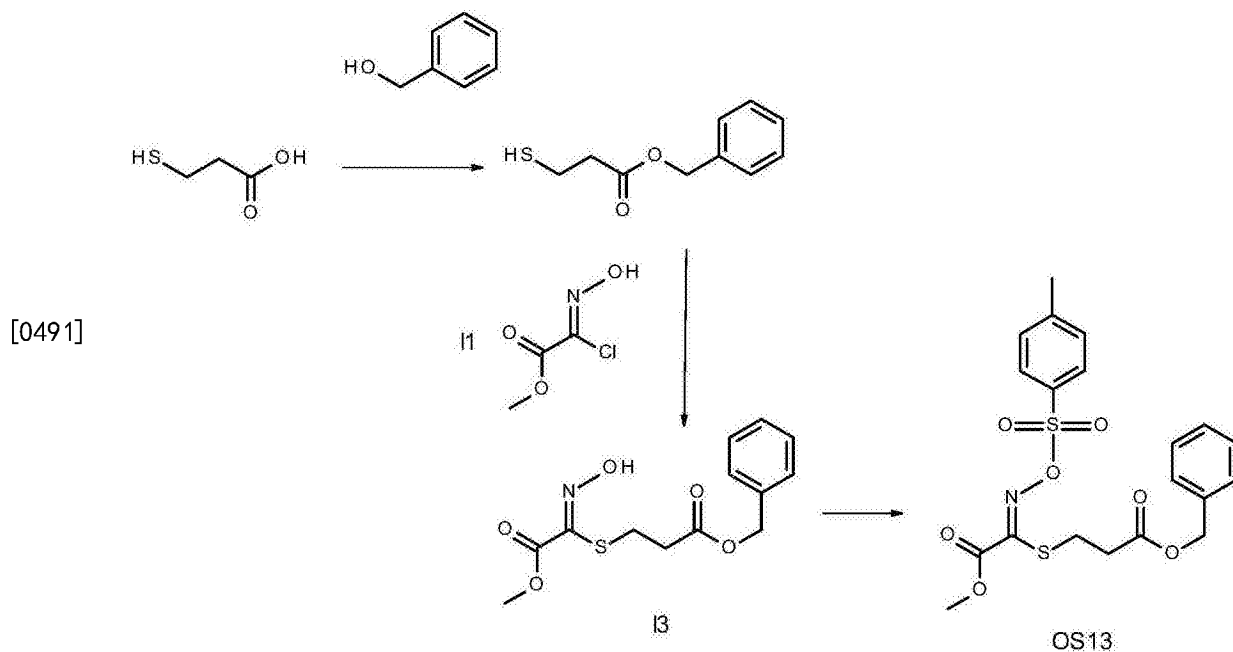
[0486] 将根据W02012101245中描述的程序制备的6.87g中间体I1和11.4g 2-苯甲酰氧基乙基硫醇溶解于40mL乙酸乙酯中。在用冰浴冷却下,在20分钟内向该溶液中滴加10mL乙酸乙酯中的6.38g三乙胺。在加料完成之后,在室温下进一步搅拌反应混合物15小时。在加入水之后,将有机层与含水层分离并用水洗涤两次,然后用盐水洗涤,然后在无水MgSO₄上干燥。在浓缩有机层之后,将所得淡褐色固体用甲基叔丁基醚和己烷的混合物洗涤,得到8.54g白色固体。

[0487] (1.3) 制备OS1

[0488] 将8.36g中间体I2和5.94g对甲苯磺酰氯溶解于60mL乙酸乙酯中。在用冰浴冷却下,在10分钟内向该溶液中滴加5mL乙酸乙酯中的3.29g三乙胺。在加料完成之后,在室温下进一步搅拌反应混合物14小时。在加入水之后,将有机层与含水层分离并用水洗涤两次,然后用盐水洗涤,然后在无水MgSO₄上干燥。在浓缩有机层之后,将所得固体在CH₂Cl₂和己烷的混合物中重结晶,得到7.88g白色固体。

[0489] 制备OS13

[0490] OS13如在如下方案中所述而制备。



[0492] (13.1) 制备2-巯基丙酸苄酯

[0493] 在10mL甲苯中混合2.19g 2-巯基丙酸和2.28g苄醇。向该溶液中加入3滴浓H₂SO₄，并将混合物加热至回流，保持100分钟。在回流期间通过迪安-斯达克榻分水器除去所得水。在冷却之后，将水和乙酸乙酯加入反应混合物中。将有机层与含水层分离并用水洗涤两次，用NaHCO₃水溶液洗涤，然后用盐水洗涤，然后在无水MgSO₄上干燥。得到3.95g无色油，不经进一步纯化而用于下一反应。

[0494] (13.2) 制备中间体I3

[0495] 中间体I3通过就实施例1.2所给程序制备，以淡黄色油得到。

[0496] (13.3) 制备中间体OS13

[0497] 标题化合物通过就实施例1.3所给程序制备。标题化合物以无色树脂得到。

[0498] 如下新型脲磺酸酯化合物以类似方式制备。

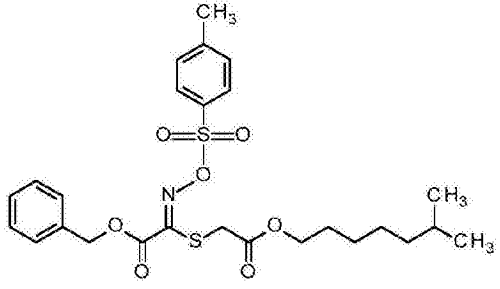
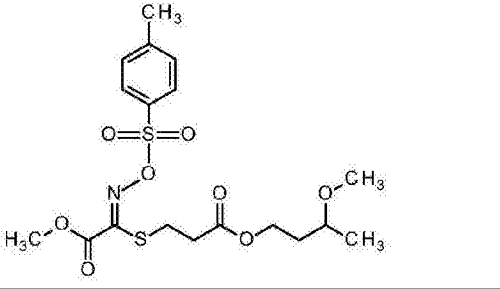
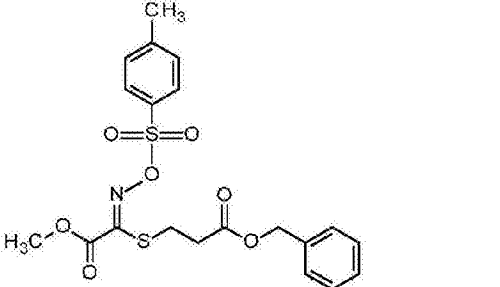
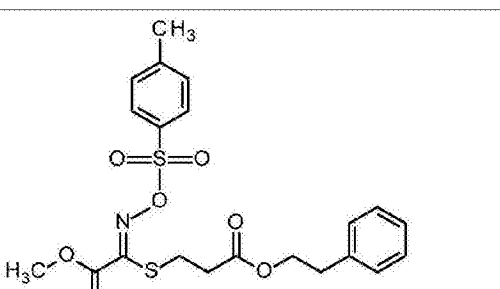
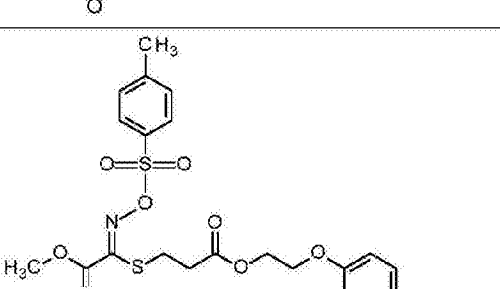
[0499]

胍磺酸酯 (OS)	结构	¹ H NMR, 在 CDCl ₃ 中
OS1		2.44 (s, 3H), 3.35 (t, 2H), 3.84 (s, 3H), 4.45 (t, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.59 (t, 1H), 7.86 (d, 2H), 8.02 (d, 2H)
OS2		2.45 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 3.35 (t, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.42 (t, 2H), 7.20-7.30 (m, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.42 (t, 1H), 7.83-7.90 (m, 3H)
OS3		2.20 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.36 (t, 2H), 3.58 (s, 3H), 4.41 (t, 2H), 6.83 (s, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.87 (d, 2H)
OS4		2.44 (s, 3H), 3.22 (t, 2H), 3.58 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 4.21 (t, 2H), 7.22-7.37 (m, 7H), 7.87 (d, 2H)
OS5		1.14 (d, 3H), 1.73-1.76 (m, 2H), 2.46 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.31-3.41 (m, 1H), 3.82 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 4.20 (t, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.87 (d, 2H)

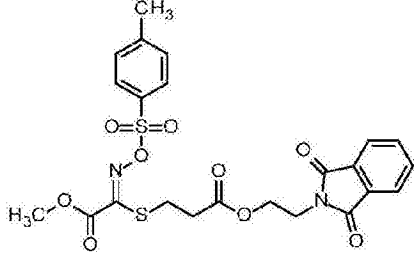
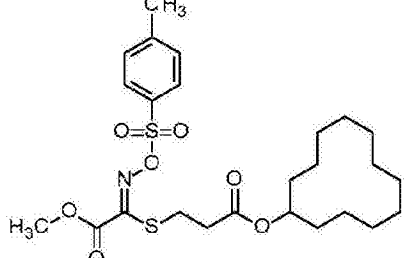
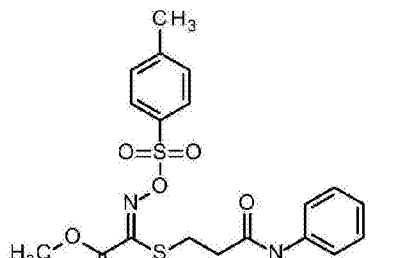
[0500]

脲磺酸酯 (OS)	结构	¹ H NMR, 在 CDCl ₃ 中
OS6		0.76-1.62 (m, 15H), 2.46 (s, 3H), 3.83 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 4.06-4.13 (m, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.87 (d, 2H)
OS7		1.17 (d, 3H), 1.74-1.84 (m, 2H), 3.31 (s, 2H), 3.36-3.44 (m, 1H), 3.87 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 4.25 (t, 2H), 4.59 (s, 2H), 7.49 (br, 5H)
OS8		1.13(d, 3H), 1.70-1.79 (m, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.32-3.41 (m, 1H), 4.20 (t, 2H), 7.57 (t, 2H), 7.69 (t, 1H), 7.99 (d, 2H)
OS9		0.83-1.66 (m, 15H), 2.46 (s, 3H), 3.82 (s, 2H), 4.06-4.14 (m, 2H), 4.29 (q, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.87 (d, 2H)
OS10		0.88 (t, 3H), 1.26-1.66 (m, 35H), 2.46 (s, 3H), 3.82 (s, 2H), 4.08 (t, 2H), 4.29 (q, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.87 (d, 2H)

[0501]

脞磺酸酯 (OS)	结构	¹ H NMR, 在 CDCl ₃ 中
OS11		0.82-1.66 (m, 15H), 2.44 (s, 3H), 3.79 (s, 2H), 3.97-4.07 (m, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.37 (br, 5H), 7.85 (d, 2H)
OS12		1.16 (d, 3H), 1.74-1.83 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.64 (t, 2H), 3.19 (t, 2H), 3.31 (s, 3H), 3.38-3.42 (m, 1H), 4.20 (t, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.85 (d, 2H)
OS13		2.44 (s, 3H), 2.69 (t, 2H), 3.20 (t, 2H), 3.85 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 7.30-7.41 (m, 7H), 7.85 (d, 2H)
OS14		2.44 (s, 3H), 2.62 (t, 2H), 2.93 (t, 2H), 3.14 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 4.31 (t, 2H), 7.17-7.27 (m, 3H), 7.28-7.36 (m, 4H), 7.85 (d, 2H)
OS15		2.45 (s, 3H), 2.70 (t, 2H), 3.19 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 4.17 (dd, 2H), 4.45 (dd, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.98 (t, 1H), 7.30 (t, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.85 (d, 2H)

[0502]

脲磺酸酯 (OS)	结构	¹ H NMR, 在 CDCl ₃ 中
OS16		2.45 (s, 3H), 2.62 (t, 2H), 3.14 (t, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.95 (t, 2H), 4.34 (t, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.72-7.78 (m, 2H), 7.82-7.90 (m, 4H)
OS17		1.25-1.50 (m, 20H), 1.63-1.76 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.61 (t, 2H), 3.17 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.98-5.07 (m, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.86 (d, 2H)
OS18		2.45 (s, 3H), 2.73 (t, 2H), 3.31 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 7.13 (t, 1H), 7.30-7.37 (m, 4H), 7.50 (d, 2H), 7.85 (d, 2H)

[0503] 应用实施例

[0504] 制备丙烯酸酯配制剂(透明)

[0505] 3.8重量份 溶剂(PGMEA)

[0506] 2.6重量份 可碱显影粘合剂,37.8%溶液(Showa Highpolymer提供的Ripoxy SPC-2000)

[0507] 1.0重量份 多官能丙烯酸酯(UCB Chemicals提供的DPHA)

[0508] 丙烯酸酯配制剂的热固化测试

[0509] 含有脲磺酸酯的干膜的热解重量分析法:测试A

[0510] 将待测试的脲磺酸酯和额外的Irgacure[®] 369 (12.5重量%,以固体计,由BASF提供)作为光引发剂加入上述透明抗蚀剂组合物中并混合。使用旋涂机(1H-DX2,MIKASA)将该混合物施加至玻璃基材上。通过在对流烘箱中在80℃下加热2分钟而除去溶剂。然后使用250W超高压汞灯(USHIO,USH-250BY)以15cm的距离进行曝光。通过用光功率计(具有UV-35检测器的ORC UV Light Measure Model UV-M02)测量光强度而测定的总曝光剂量为150mJ/cm²。干膜厚度为约2.5μm。将涂膜剥落并用约5mg填充铝槽。热失重通过热解重量分析法(岛津,DTAG-60/60H)测量。升温速率为10℃/分钟,将铝槽中剥落膜在230℃下烘焙30分钟。需要较低重量损失以降低在使用中烘焙设备或基材的污染。

[0511] 测试结果示于表1中。

[0512] 光固化后丙烯酸酯配制剂的热固化测试:测试B

[0513] 将待测试的肟磺酸酯和额外的Irgacure[®] 369 (12.5重量%,以固体计)作为光引发剂加入上述透明抗蚀剂组合物中并混合。使用旋涂机(1H-DX2,MIKASA)将该混合物施加至Si晶片上。通过在对流烘箱中在80℃下加热2分钟而除去溶剂。然后使用250W超高压汞灯(USHIO,USH-250BY)以15cm的距离进行曝光。通过用光功率计(具有UV-35检测器的ORC UV Light Measure Model UV-M02)测量光强度而测定的总曝光剂量为150mJ/cm²。干膜厚度为约2.5μm。将涂层在180℃下进一步烘焙30分钟。烘焙中丙烯酸基团的转化率通过在烘焙前后用FT-IR光谱仪(FT-720,HORIBA)测量810cm⁻¹处的IR吸收而测定。测试结果示于表1中。

[0514] 表1:

[0515]

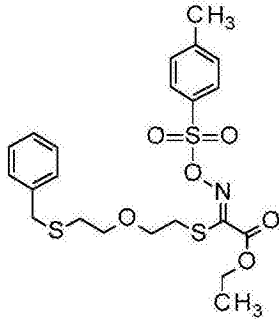
肟磺酸酯(OS)	OS的浓度(重量%,以组合物的固体含量计)	分子量	重量损失百分数/%	丙烯酸酯的转化率/%
OS1	5	437.5	7.9	69.5
OS2	5	451.5	7.6	70.1
OS3	5	479.6	7.9	70.2
OS4	5	451.5	7.3	68.3
OS5	5	433.5	7.7	67.8
OS6	5	459.9	7.1	69.2
OS8	5	419.5	7.4	70.0
OS9	5	473.6	7.3	66.3
OS10	5	613.9	7.6	66.0
OS11	5	535.7	8.2	67.9
OS12	5	447.5	7.7	68.3
OS13	5	451.5	6.9	69.7
OS14	5	465.6	6.9	70.1
OS15	5	481.6	7.2	68.9

[0516]

肟磺酸酯(OS)	OS的浓度(重量%,以组合物的固体含量计)	分子量	重量损失百分数/%	丙烯酸酯的转化率/%
OS16	5	534.6	8.2	70.1
OS17	5	527.7	5.9	67.8
OS18	5	436.5	7.4	69.9
无OS	0	0	7.7	64.6
对比例1	5	497.7	10.4	62.8
对比例2	5	377.4	8.8	69.8

对比例1

[0517]



对比例2

