

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522613 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200780037274. 6

代理人 吕彩霞 李炳爱

(22) 申请日 2007. 09. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 381/12 (2006. 01)

06121699. 0 2006. 10. 04 EP

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/039 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 03

(56) 对比文件

US 5705702 A, 1998. 01. 06, 说明书第 1-6

栏.

CN 1302799 A, 2001. 07. 11, 权利要求书.

US 2002/0102491 A1, 2002. 08. 01, 说明书第

1-5 页.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/060074 2007. 09. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02008/040648 EN 2008. 04. 10

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 官方斌

(72) 发明人 P·哈约茨 J·-L·伯鲍姆

S·伊尔格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

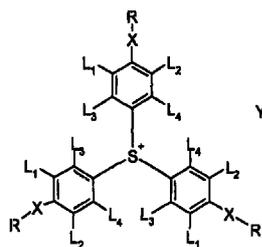
权利要求书 2 页 说明书 42 页

(54) 发明名称

铈盐光引发剂

(57) 摘要

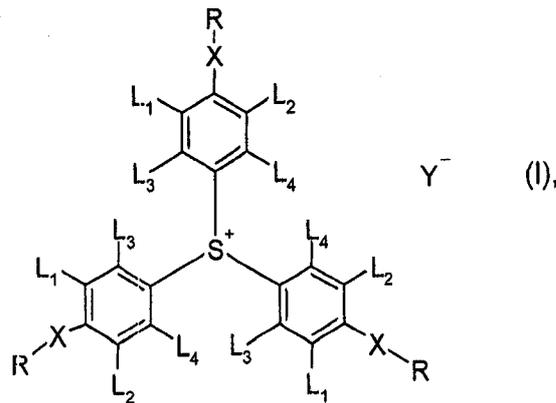
适于作为光潜酸发生剂的式 (I) 的化合物,



(I), 其中 L₁、L₂、L₃和 L₄彼

此独立的是氢或者有机取代基 ;R 是例如 C₁-C₂₀ 烷基、C₅-C₁₂ 环烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、取代的 C₁-C₂₀ 烷基 ;X 是 O、S、NR_a 或者 NCOR_a;R_a 是例如氢或者 C₁-C₂₀ 烷基 ;和 Y 是无机或者有机阴离子。

1. 一种式 I 的化合物：



其中

L_1 和 L_2 是甲基、苯基或环己基；和

L_3 和 L_4 是氢；

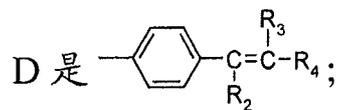
R 是 T_1 、 T_2 或 $A-T_1$ ，并且如果 L_1 和 L_2 二者都是苯基或环己基，R 另外的表示氢；

T_1 是 C_1-C_{20} 烷基

T_2 是 C_2-C_{20} 链烯基或用一或多个 D 取代的 C_1-C_{20} 烷基；

X 是 O；

A 是 CO；

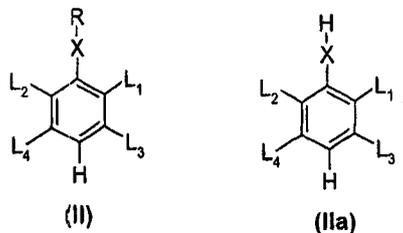


R_2 、 R_3 和 R_4 是氢；和

作为无机或者有机阴离子的 Y 是 Cl^- 、 Br^- 、 PF_6^- 、 $OSO_3C_4F_9^-$ 、 $OSO_3CH_3^-$ 或者是式 $R_d-SO_2-C(SO_2R_e)(SO_2R_f)^-$ 的全氟烷基磺酰基甲基化物；其中

R_d 、 R_e 和 R_f 是全氟甲基。

2. 一种制备权利要求 1 所述的式 I 的化合物的方法，其通过在弗瑞德 - 克来福特催化剂存在下，将下式 II 或者 IIa 的化合物与亚硫酸氯进行反应，随后在式 (IIa) 的情况中通过取代反应用 R 取代氢，以及任选的随后交换阴离子 Y 来进行：



其中 R、X、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 定义同权利要求 1。

3. 一种辐射敏感组合物，其包含：

(a1) 阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物，或者

(a2) 在酸作用下提高其在显影剂中的溶解度的化合物；和

(b) 至少一种根据权利要求 1 的式 I 的化合物。

4. 根据权利要求 3 的辐射敏感组合物,除了组分 (a1) 或者 (a2) 和 (b) 之外,其包含另外的添加剂 (c) 和 / 或敏化剂化合物 (d) 以及任选的另外的光引发剂 (e)。

5. 根据权利要求 1 的式 I 的化合物的用途,其用作在阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物的聚合或者交联中的光潜酸给体,或者用于提高化合物的溶解度,该化合物在酸作用下提高它们在显影剂中的溶解性。

6. 根据权利要求 1 的式 I 的化合物的用途,其用作下述物质制造中的辐射敏感酸给体: 表面涂料组合物,耐刮擦涂料,抗污染涂料,防雾涂料,防腐蚀涂料,粉末涂料组合物,印刷油墨,印刷板,牙齿化合物,复合材料,立体平版印刷树脂,粘合剂,防粘涂料,保形涂料,光纤涂料,彩色滤光片,抗蚀剂材料或者图像记录材料,全息法树脂。

7. 一种涂覆的基底,其在至少一个表面上涂覆有根据权利要求 3 的组合物。

8. 一种在电磁辐射或者电子束作用下光聚合或者交联阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物的方法,在该方法中根据权利要求 1 的式 I 的化合物用作光潜酸给体。

9. 根据权利要求 8 的方法,其用于制造表面涂料组合物,耐刮擦涂料,抗污染涂料,防雾涂料,防腐蚀涂料,粉末涂料组合物,印刷油墨,印刷板,牙齿化合物,复合材料,立体平版印刷树脂,粘合剂,防粘涂料,保形涂料,光纤涂料,彩色滤光片,抗蚀剂材料或者图像记录材料,全息法树脂。

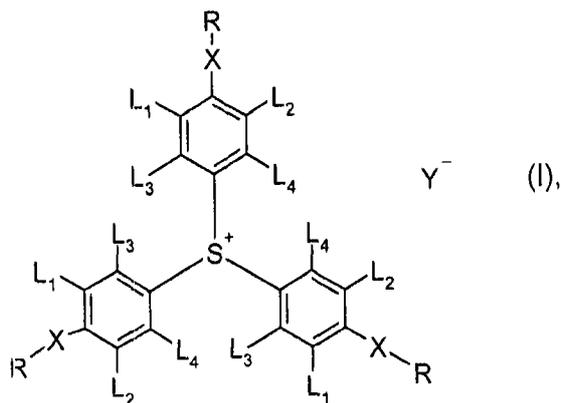
铈盐光引发剂

[0001] 本发明涉及新颖的铈盐 (sulphonium salt) 光引发剂和它们在可光固化组合物中的应用。

[0002] 铈盐是本领域已知的光引发剂。在 GB2061280 中公开了含有苯硫部分的三芳基铈盐。这种类型的其它化合物 (特别是带有苯氧基基团) 从 US4451409, US4694029 和 EP 申请 No. 06112602.5 中是已知的, 例如六氟磷酸三 (4-苯氧基苯基) 铈。W003/072567 和 W003/008404 公开了铈盐, 其中铈离子处于稠环系中, 例如在噻吨基部分中。在 JP08-311018-A 中公开了一种制备铈盐的方法以及三 (4-丁氧基苯基) 铈和三 [4-(二甲基氨基) 苯基] 铈阳离子。US2003/0235782 和 US2005/0100819 提供了在光致抗蚀剂应用中的铈盐。市售的铈盐光引发剂的一个主要的问题是形成有毒的和 / 或有气味的分解产物如二苯硫噻吨酮或者苯。技术上需要有效的阳离子性光引发剂, 其是反应性的, 特别是在透明的和着色涂料中, 薄的和厚的涂层二者中, 加入和不加入作为共引发剂的敏化剂, 无毒, 并且其产生无毒和无味的分解产物, 其另外是低黄变的。

[0003] 现在已经发现了式 I 的化合物是有效的低黄变光潜铈盐:

[0004]



[0005] 其中

[0006] L_1, L_2, L_3 和 L_4 彼此独立的是氢或者有机取代基;

[0007] R 是 $T_1, T_2, T_3, A-T_1$ 或者 $A-T_3$; 和如果作为有机取代基的 L_1 和 L_2 二者都是苯基或者环己基, 则 R 另外的表示氢;

[0008] X 是 O, S, NR_a 或者 $NCOR_a$;

[0009] 条件是:

[0010] (i) 如果 X 是 O, 且 L_1 和 L_2 是氢, 则 R 表示 $A-T_3$ 或者 T_3 ; 和

[0011] (ii) 如果 X 是 O, L_1 是氢和 L_2 不是氢, 则 R 表示 $A-T_1$ 或者 T_2 ;

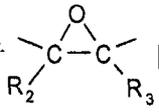
[0012] (iii) 如果 X 是 S, 且 L_1 和 L_2 是氢, 则 R 表示 $A-T_1$ 或者 T_2 ; 和

[0013] (iv) 如果 X 是 NR_a , R_a 是烷基以及 L_1 和 L_2 是氢, 则 R 表示 $A-T_1$ 或者 T_3 ;

[0014] T_2 是 C_5-C_{12} 环烷基, C_2-C_{20} 链烯基, C_5-C_{12} 环烯基, 用一个或多个 D 取代的 C_1-C_{20} 烷基, 用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基, 用一个或多个 D 取代的 C_5-C_{12} 环烷基, 用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{12} 环烷基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{12} 环烷基, 用一个或多个 D 取代的 C_2-C_{20}

链烯基, 用一个或多个 E 间隔的 C₃-C₂₀ 链烯基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C₃-C₂₀ 链烯基, 用一个或多个 D 取代的 C₅-C₁₂ 环烯基, 用一个或多个 E 间隔的 C₃-C₁₂ 环烯基或者用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C₃-C₁₂ 环烯基;

[0015] T₃ 是 C₅-C₁₂ 环烯基, 用一个或多个 D₃ 取代的 C₁-C₂₀ 烷基, 用一个或多个 O, S 或者 OCO 间隔的 C₃-C₂₀ 烷基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C₂-C₂₀ 烷基, 用一

个或多个 D 取代的 C₅-C₁₂ 环烷基, 用一个或多个 CO, COO, OCO 或者  间隔的 C₃-C₁₂

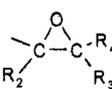
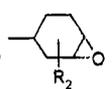
环烷基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C₂-C₁₂ 环烷基, 用一个或多个 D₃ 取代的 C₂-C₂₀ 链烯基, 用一个或多个 D 取代的 C₅-C₁₂ 环烯基, 用一个或多个 E 间隔的 C₃-C₁₂ 环烯基或者用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C₃-C₁₂ 环烯基;

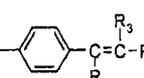
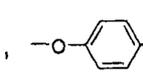
[0016] T₁ 具有上面给出的 T₂ 的一种含义或者是 C₁-C₂₀ 烷基;

[0017] R_a 是氢或者 T₁;

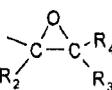
[0018] A 是 CO, COO 或者 CONR₂;

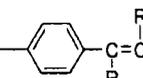
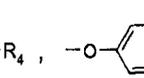
[0019] D 是氢, R₂, OR₂, SR₂, NR₂R₃, 卤素, NO₂, CN, O- 缩水甘油基, O- 乙烯基, O- 烯丙基, COR₂,

NR₂COR₃, COOR₂, OCOR₂, , , CONR₂R₃, OCOOR₂, OCONR₂R₃, NR₂COOR₃, SO₃H, ,

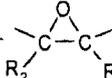
C₆-C₁₈ 芳基, O-C₆-C₁₈ 芳基, , , O-CR₂ = CR₃R₄, CR₂ = CR₃R₄, COCR₂

= CR₃R₄, OCOCR₂ = CR₃R₄, NR₅COCR₂ = CR₃R₄ 或者 SO₃M;

[0020] D₃ 是 OH, SR₂, 卤素, NO₂, CN, O- 缩水甘油基, O- 烯丙基, , , SO₃H,

, ,  或者 SO₃M;

[0021] E 是 O, S, COO, OCO, CO, NR₂, NCOR₂, NR₂CO, CONR₂, OCOO, OCONR₂, NR₂COO, SO₂, SO, 亚

苯基, 或者是用 R₂, OR₂, SR₂, C₄-C₆ 环亚烷基, CR₂ = CR₃ 或者  中的一种或多种取代的

亚苯基;

[0022] R₂, R₃, R₄ 和 R₅ 彼此独立的是氢, C₁-C₁₂ 烷基, C₅-C₁₂ 环烷基或者苯基;

[0023] M 是无机或者有机阳离子; 和

[0024] Y 是无机或者有机阴离子。

[0025] 所述的化合物具有突出的良好的反应性以及低黄变, 低气味和在可光固化配料中良好的溶解性。式 I 的光潜酸铈盐化合物表现出非常令人满意的反应性以及良好的溶解性和低的黄变性能。在环境方面一种非常重要的优点是根据本发明的化合物不释放苯或者噻吨酮这样的事实。

[0026] 作为有机取代基的 L₁, L₂, L₃, L₄ 是例如氢, R₁, OR₁, SR₁, NR₁R₂, 卤素, NO₂, CN, COR₁, NR₁COR₂, COOR₁, OCOR₁, CONR₁R₂, OCOOR₁, OCONR₁R₂, NR₁COOR₂, SO₃H, SO₃M, SOR₁ 或者 SO₂R₁;

[0027] R₁ 具有所给出的 T₁ 的含义的一种或者是氢; R₂ 定义同上。

[0028] 优选 L₁, L₂, L₃, L₄ 彼此独立的是氢, R₁, OR₁, SR₁, 卤素, NO₂, CN 或者 COR₁。特别优选

的 L_1, L_2, L_3, L_4 彼此独立的是氢, R_1, OR_1 或者卤素。甚至更优选的是化合物, 在其中 L_1, L_2 彼此独立的是氢, R_1, OR_1 或者卤素; 和 L_3 和 L_4 是氢。最优选的是化合物, 在其中 L_1, L_2 彼此独立的是氢, C_1-C_6 烷基, C_5-C_6 环烷基, C_1-C_6 烷氧基或者苯基; 和 L_3 和 L_4 是氢。在其它优选的化合物中, L_1, L_2 彼此独立的是 C_1-C_6 烷基, C_5-C_6 环烷基, C_1-C_6 烷氧基或者苯基; 和 L_3 和 L_4 是氢。

[0029] L_3 和 L_4 优选是氢。

[0030] T_3 优选是 C_5-C_{12} 环烯基, 用一个或多个 D_3 取代的 C_1-C_{20} 烷基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基, 用一个或多个 D_3 取代的 C_5-C_{12} 环烷基, 用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{12} 环烷基, 用一个或多个 D 取代的 C_5-C_{12} 环烯基, 用一个或多个 E 间隔的 C_3-C_{12} 环烯基或者用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_3-C_{12} 环烯基。

[0031] X 优选是 O 或者 S , 特别是 O 。

[0032] D 例如是氢, R_2, OR_2, SR_2 , 卤素, O - 缩水甘油基, 乙烯基, O - 乙烯基, O - 烯丙基, COR_2 ,

$COOR_2, OCOR_2, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, SO_3H, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \text{苯基}, COCH = CH_2, OCOCH = CH_2, NR_2COCH = CH_2, COC(CH_3)$

$= CH_3, OCOC(CH_3) = CH_3, NR_2COC(CH_3) = CH_3, \begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - R_4 \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - R_4 \\ | \\ R_2 \end{array}$ 或者 SO_3M ;

特别的 D 是氢, R_2, OR_2, O - 缩水甘油基, 乙烯基, O - 乙烯基, O - 烯丙基, $COR_2, COOR_2, OCOR_2,$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \text{苯基}, OCOCH = CH_2, OCOC(CH_3) = CH_3, \begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - R_4 \\ | \\ R_2 \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - R_4 \\ | \\ R_2 \end{array}$ 。特

别优选的 D 是 OH, O - 缩水甘油基, O - 乙烯基, 乙烯基, O - 烯丙基, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \text{苯基},$

$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - R_4 \\ | \\ R_2 \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - R_4 \\ | \\ R_2 \end{array}$ 。

[0033] 或者优选的 D 是 $COCH = CH_2, OCOCH = CH_2, NR_2COCH = CH_2, COC(CH_3) = CH_3, OCOC(CH_3) = CH_3, NR_2COC(CH_3) = CH_3, O$ - 缩水甘油基, O - 乙烯基, 乙

烯基, O - 烯丙基, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 特别是

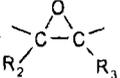
$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。

[0034] 优选的 D_3 是 OH, SR_2, O - 缩水甘油基, O - 烯丙基, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

或者是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。最优选的 D_3 是 O - 缩水甘油基, O - 烯丙基,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ R_2 \end{array}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。

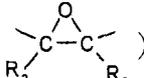
[0035] E 例如是 $O, S, COO, OCO, CO, NCOR_2, NR_2CO, CONR_2, OCOO, OCONR_2, NR_2COO, SO_2, SO$, 亚

苯基, C₄-C₆ 环亚烷基, CR₂ = CR₃ 或者 。E 特别是 O, S, COO, OCO, CO, 亚苯基, C₄-C₆ 环亚烷基或者 CR₂ = CR₃。特别优选的 E 是 O, S, COO, OCO 或者 CO。最优选的 E 是 O, COO, OCO 或者 CO。

[0036] C₁-C₂₀ 烷基是线性或者支化的并且是例如 C₁-C₁₈-, C₁-C₁₄-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- 或者 C₁-C₄ 烷基。实例是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 2,4,4-三甲基戊基, 2-乙基己基, 辛基, 壬基, 癸基, 十二烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十八烷基和二十烷基。

[0037] C₁-C₁₈ 烷基, C₁-C₁₄ 烷基, C₁-C₁₂ 烷基, C₁-C₈ 烷基, C₁-C₆ 烷基和 C₁-C₄ 烷基具有与上面给出的高到相应的 C 原子数的 C₁-C₂₀ 烷基相同的含义。

[0038] 用一个或多个 E 间隔的 C₂-C₂₀ 烷基 (并且 E 定义为 O, S, COO, OCO, CO, NR₂, NCO₂,

NR₂CO, CONR₂, OCOO, OCONR₂, NR₂COO, SO₂, SO, 亚苯基, C₄-C₆ 环亚烷基, CR₂ = CR₃, )

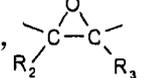
例如是用 E 间隔 1-9 次, 1-7 次或者 1 次或者 2 次。在所述的基团是用大于 1 个 E 间隔的情况下, 特别是如果 E 表示 O 时的情况中, 所述的 E 优选是彼此通过至少一个碳原子分隔开的, 即 E 优选是不连续的。实例是下面的结构单元 -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_y-CH₃, 并且 y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂CH₃, -CH₂-S-CH₃, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₃, -CH₂-(CO)O-CH₃, -CH₂-(CO)-CH₃, -CH₂-NR₅-CH₃, -CH₂CH₂-NR₅-CH₂CH₃, -CH₂-COO-CH₂-CH₂-O-CH₃ 等等。

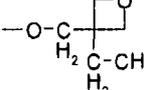
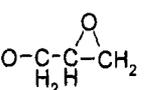
[0039] C₂-C₁₂ 烯基是单或者多不饱和的、线性或者支化的, 并且是例如 C₂-C₈-, C₂-C₆- 或者 C₂-C₄ 烯基。实例是烯丙基, 甲基烯丙基, 乙烯基, 1,1-二甲基烯丙基, 1-丁烯基, 3-丁烯基, 2-丁烯基, 1,3-戊二烯基, 5-己烯基或者 7-辛烯基, 特别是烯丙基或者乙烯基。

[0040] C₅-C₁₂ 环烷基是例如环戊基, 环己基, 环辛基, 环十二烷基, 特别是环戊基和环己基, 优选环己基。在本申请上下文中的 C₃-C₁₂ 环烷基被理解为至少包含一个环的烷基。例如甲基环戊基, 环戊基, 环己基, 甲基-或者二甲基环己基, 环辛基, 尤其是环戊基和环己基, 优选还表示环己基。进一步的实例是结构如 , ,  例如

 或  烷基, 以及桥联或者稠合的环体系列如 ,  烷基-,  等同样包含在所述的术语中。

[0041] 用一个或多个 E 间隔的 C₂-C₁₂ 环烷基 (并且 E 定义为 O, S, COO, OCO, CO, NR₂, NCO₂,

NR₂CO, CONR₂, OCOO, OCONR₂, NR₂COO, SO₂, SO, 亚苯基, C₄-C₆ 环亚烷基, CR₂ = CR₃, ) 是

例如 , , , , , ,  等等。

[0042] C₅-C₁₂ 环烯基具有一个或者多个双键并且是例如 C₄-C₆ 环烯基或者 C₆-C₈ 环烯基。实例为环戊烯基, 环己烯基或者环辛烯基, 尤其是环戊烯基和环己烯基, 优选环己烯基。在

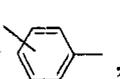
本申请上下文中的 C₅-C₁₂ 环烯基被理解为至少包含一个环的烯基。例如还表示甲基环戊烯基, 二甲基环己烯基等。

[0043] C₆-C₁₈ 芳基是例如苯基, 1-萘基, 2-萘基, 蒽基或者菲基, 特别是苯基。

[0044] 取代的 C₆-C₁₄ 芳基是例如被取代了 1-4 次, 例如 1, 2 或者 3 次, 尤其是 1 或者 2 次。苯环上的取代基处于苯环的位置 2-, 3- 或者 4- 上, 或者处于位置 2, 4-, 2, 6-, 2, 3-, 3, 4-, 3, 5-, 2, 4, 6- 上, 尤其是处于位置 2- 或者 4- 上。取代的萘基, 蒽基或者菲基是例如被取代了 1-4 次, 例如 1, 2 或者 3 次, 优选 1 次。

[0045] 缩水甘油基是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \end{array}$, 0- 缩水甘油基表示 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \end{array}$, 0- 乙烯基是 $\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2$, 0- 烯丙基表示 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。

[0046] 卤素是氟、氯、溴或者碘, 尤其是氯或者氟, 优选氟。

[0047] 亚苯基是 , 0- 亚苯基表示邻亚苯基 .

[0048] 作为有机或者无机阴离子的 Y 的实例是卤离子, ClO₄⁻, CN⁻, 硫酸氢根, 三氟醋酸根; 或者例如非亲核性阴离子, 选自 (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻, (B(C₆Z_nH_m)₄)⁻, 并且 Z 表示卤素, 特别是 F 或者 Cl, 优选 F, n 和 m 彼此独立的是 0-5 的整数, 条件是 n+m 之和是 5, 例如 (B(C₆Z₅)₄)⁻; 磺酸 C₁-C₂₀ 烷基酯, 磺酸 C₁-C₂₀ 卤代烷基酯, 磺酸 C₁-C₂₀ 全氟烷基酯, 未被取代的磺酸 C₆-C₁₀ 芳基酯, 樟脑磺酸酯, C₁-C₂₀- 全氟烷基磺酰基甲基化物, C₁-C₂₀- 全氟烷基磺酰基酰亚胺, 和磺酸 C₆-C₁₀ 芳基酯, 该磺酸 C₆-C₁₀ 芳基酯是未被取代的或者是用卤素, NO₂, SO₃M, C₁-C₁₂ 烷基, C₁-C₁₂ 卤代烷基, C₁-C₁₂ 烷氧基, 苯基磺酰氧基, C₁-C₄ 烷基苯基磺酰氧基取代的或者是用 COOR₁₀₀ 取代的; 其中 R₁₀₀ 是 C₁-C₂₀ 烷基, 苯基, 苄基或者用 C₁-C₁₂ 烷基, C₁-C₁₂ 烷氧基或者用卤素单- 或者多- 取代的苯基; M 定义同上; 或者 Y 是例如由 CA. Reed 在 Accounts of Chemical Research (1998), 31 (3), 133-139 中公开的或者 US5278119 公开的碳硼烷。

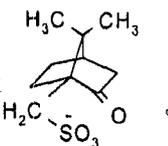
[0049] 磺酸 C₁-C₂₀ 烷基酯是 R_xSO₃⁻, 其中 R_x 是上述的线性或者支化的 C₁-C₂₀ 烷基。其的实例包括磺酸甲酯, 磺酸乙酯, 磺酸丙酯, 磺酸戊酯和磺酸己酯。

[0050] 磺酸 C₂-C₂₀ 卤代烷基酯是 R_xSO₃⁻, 其中 R_x 是卤代 C₂-C₂₀ 烷基, C₂-C₁₀-, C₂-C₈- 或者 C₄-C₈- 烷基。其实例包括 C₂F₅SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻ 和 C₈F₁₇SO₃⁻。

[0051] 磺酸 C₆-C₁₀ 芳基酯是 R_xSO₃⁻, 其中 R_x 是 C₆-C₁₀ 芳基, 例如苯基或者萘基。

[0052] 烷基取代的芳基磺酸酯是例如, 甲苯磺酸酯, 2, 4, 6- 三甲基苯磺酸酯, 2, 4, 6- 三(异丙基)苯磺酸酯, 4- 叔丁基苯磺酸酯和 4- 十二烷基苯磺酸酯。

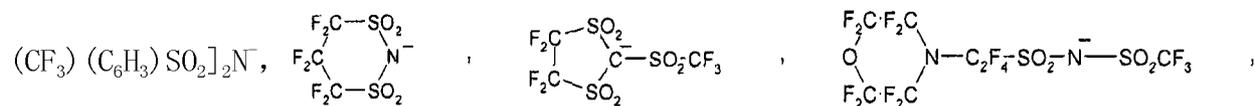
[0053] 卤代的芳基磺酸酯是例如 4- 氯苯磺酸酯, 4- 氟苯磺酸酯, 2, 4, 6- 三氟苯磺酸酯和五氟苯磺酸酯。

[0054] 樟脑磺酸酯是 .

[0055] C₁-C₂₀- 全氟烷基磺酰基甲基化物是 $\begin{array}{c} \text{R}_d-\text{SO}_2-\text{C}^{\ominus}-\text{SO}_2\text{R}_e \\ | \\ \text{SO}_2\text{R}_f \end{array}$, C₁-C₂₀- 全氟烷基磺酰基酰亚胺是 R_d-SO₂-N⁻-SO₂-R_e, 其中 R_d, R_e 和 R_f 彼此独立的是未被取代的或者用 N(R_g) (R_h) 取代的

C₁-C₂₀ 全氟烷基, 或者 R_d, R_e 和 R_f 是未被取代的或者优选用 CF₃ 取代的苯基; 或者 R_d 和 R_e 都是任意的用 -O- 间隔的 C₁-C₆- 全氟亚烷基; R_g 和 R_h 彼此独立的是 C₁-C₁₂ 烷基, 或者 R_g 和 R_h 都是任意的用 -O- 间隔的 C₁-C₆ 全氟亚烷基, 或者是 N(C₁-C₁₂- 烷基)。

[0056] 全氟烷基是用氟完全取代的烷基, 即该烷基基团的氢原子被氟置换。这同样适用于全氟亚烷基。这样的阴离子的实例是 (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₄F₉SO₂)₂N⁻, (C₈F₁₇SO₂)C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (C₄F₉SO₂)₃C⁻, (CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)C⁻, (CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N⁻, [(3,5-双



$\begin{array}{c} F_2C-F_2C \\ | \quad | \\ O \quad N-C_2F_4-SO_2-C^-(SO_2CF_3)_2 \\ | \quad | \\ F_2C-F_2C \end{array}, C_6F_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2, C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$ 。这样的阴离子是本领域技

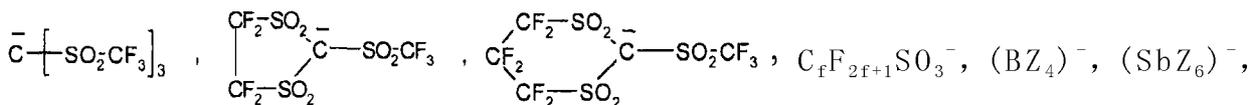
术人员已知的。该阴离子以及它们的制备描述在例如 US5554664 中。

[0057] 其它适于作为本发明上下文中的 Y 的阴离子是例如在 US2005/0100819 第 12 页 [0122] 段到第 20 页 [0146] 段所述的这些, 该公开在此引入作为参考。

[0058] 作为有机或者无机阴离子的 Y 例如是卤素或者非亲核性阴离子,

其选自 C₁-C₄ 烷基硫酸酯, 或者式 $\begin{array}{c} R_d-SO_2-C^-SO_2R_e \\ | \\ SO_2R_f \end{array}$ 的全氟烷基磺酰基甲基化

物 (其中 R_d, R_e 和 R_f 彼此独立的是 C₁-C₈ 全氟烷基, 其可以任意的成环), 例如



(AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻ 和 (B(C₆Z₅)₄)⁻; 其中

[0059] Z 是卤素; 和 f 是 1-8 的整数。

[0060] 合适的甲基化物阴离子的实例在 US5554664, JP2005-309408-A 和 JP2004-085657-A 中给出。在该公开中关于所述的文献中阴离子的描述在此引入作为参考。

[0061] Y 特别是卤素或者非亲核性阴离子, 其选自 C₁-C₂ 烷基硫酸酯, $\begin{array}{c} R_d-SO_2-C^-SO_2R_e \\ | \\ SO_2R_f \end{array},$

C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻ 和 (B(C₆Z₅)₄)⁻; 其中 Z 是卤素, 特别是氟; f 是 1-8 的整数。

[0062] 例如 Y 是卤素或者非亲核性阴离子, 选自 C₁-C₂₀- 全氟烷基磺酰基甲基化物, C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BZ₄)⁻, (SbZ₆)⁻, (AsZ₆)⁻, (PZ₆)⁻ 和 (B(C₆Z₅)₄)⁻; 其中 f 是 1-8 的整数。

[0063] Y 特别是卤素或者非亲核性阴离子, 选自 C_fF_{2f+1}SO₃⁻, (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (AsF₆)⁻, (PF₆)⁻ 和 (B(C₆F₅)₄)⁻; 其中 f 是 1-8 的整数。

[0064] 作为有机或者无机阳离子的 M 例如是 Li, Na, K, Cs, N(R_m)₄, N(R_m)₃R_n, N(R_m)₂R_nR_o, P(R_m)₄, P(R_m)₃R_n, P(R_m)₂R_nR_o, S(R_m)₃, S(R_m)₂R_n 或者 S(R_m)R_nR_o。

[0065] M 优选是 Li, Na, K, N(R_m)₄, N(R_m)₃R_n, N(R_m)₂R_nR_o, S(R_m)₃, S(R_m)₂R_n, SR_mR_nR_o; 特别是 Na, K, N(R_m)₄, N(R_m)₃R_n, S(R_m)₃ 或者 S(R_m)₂R_n。

[0066] R_m, R_n 和 R_o 彼此独立的是 C₁-C₂₀ 烷基, 苯基或者用一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的苯基。

[0067] 术语“和 / 或”或者“或 / 和”在本发明上下文中意思是表示不仅可以存在一种所述的选择（取代基），而且还可以一起存在几种所述的选择（取代基），即不同的选择（取代基）的混合物。

[0068] 术语“至少”意思是表示一种或多种，例如一种或者两种或者三种，优选一种或两种。

[0069] 术语“任选的取代的”意思是所提及的基团是未被取代的或者被取代的。

[0070] 贯穿本说明书和下面的权利要求书中，除非上下文另有要求，否则措词“包含”或者其变化例如“包含有”或者“包含着”将被理解为表示包括所规定的整数或者步骤或者整数或者步骤的组中，但是不排除任何其它的整数或者步骤或者整数或者步骤的组。

[0071] 令人感兴趣的是上述的式 I 的化合物，其中 L_1, L_2, L_3 和 L_4 彼此独立的是氢， R_1, OR_1, SR_1 ，卤素， NO_2 ，CN 或 COR_1 ；

[0072] R_1 具有上述给出的 T_1 的一种含义或者是氢；和 X 是 O 或者 S。

[0073] 本发明另外一种实施方案是上述式 I 的化合物，其中 L_1, L_2, L_3 和 L_4 彼此独立的是氢， R_1, OR_1 或者卤素； X 是 O 或者 S。

[0074] 优选的是上述式 I 的化合物，其中 X 是 O 或者 S；

[0075] L_1 和 L_2 ，如果 X 是 O 则 L_1, L_2 彼此独立的是 R_1, OR_1 或者卤素；如果 X 是 S，则 L_1, L_2 彼此独立的是氢， R_1, OR_1 或者卤素；和

[0076] L_3 和 L_4 是氢。

[0077] 特别优选的是上述式 I 的化合物，其中，如果 X 是 O，则 L_1 和 L_2 彼此独立的是 C_1-C_{12} 烷基， C_7-C_9 苯基烷基， C_5-C_{12} 环烷基， C_1-C_{12} 烷氧基， C_5-C_{12} 环烷氧基，苯基或者卤素；如果 X 是 S，则 L_1 和 L_2 彼此独立的是氢， R_1, OR_1 ，卤素。

[0078] 另外优选的是这样的式 I 的化合物，其中

[0079] L_1, L_2, L_3 和 L_4 彼此独立的是氢或者有机取代基；

[0080] R 是 $T_1, T_2, T_3, A-T_1$ 或者 $A-T_3$ ；和如果作为有机取代基的 L_1 和 L_2 二者都是苯基或者环己基，则 R 另外的表示氢；

[0081] X 是 O, S, NR_a 或者 $NCOR_a$ ；

[0082] 条件是如果 L_1 和 L_2 是氢，则 R 表示 $A-T_3$ 或者 T_3 ；和

[0083] R, A, T_1, T_2, T_3 和 R_a 定义同上（或者与下面的优选实施方案中相同）。

[0084] 进一步优选的是式 I 的化合物，其中 L_1 和 L_2 彼此独立的是有机取代基；

[0085] L_3 和 L_4 彼此独立的是氢或者有机取代基；并且全部的其它取代基定义同上（或者与下面的优选实施方案中相同）。

[0086] 其它优选的化合物是上述的式 I，其中

[0087] T_1 是 C_1-C_{20} 烷基， C_2-C_{20} 链烯基，用一个或多个 D 取代的 C_1-C_{20} 烷基，用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基，用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基；

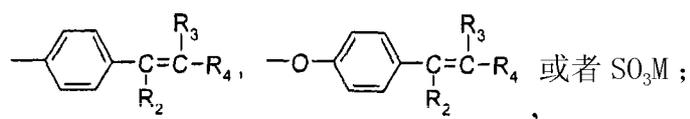
[0088] T_2 是用一个或多个 D 取代的 C_1-C_{20} 烷基，用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基，用一个或多个 D 取代的且用一个或多个 E 间隔的 C_2-C_{20} 烷基；

[0089] X 是 O 或者 S；

[0090] A 是 CO；

[0091] D 是氢， R_2, OR_2 ，卤素，O- 缩水甘油基，乙烯基，O- 乙烯基，O- 烯丙基，

COR_2 , COOR_2 , OCOR_2 ,  SO_3H , 环己烯化氧, 苯基, $\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, $\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,



[0092] E 是 O, COO, OCO, CO, 亚苯基, C_5-C_6 环亚烷基或者 $\text{CR}_2=\text{CR}_3$;

[0093] R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立的是氢, C_1-C_{12} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基或者苯基;

[0094] Y 是无机或者有机阴离子;和

[0095] M 是无机或者有机阳离子。

[0096] 特别优选的是上述的式 I 的化合物,其中:

[0097] L_1 和 L_2 彼此独立的是 C_1-C_{12} 烷基, C_7-C_9 苯基烷基, C_5-C_{12} 环烷基, C_1-C_{12} 烷氧基, C_5-C_{12} 环烷氧基, 苯基或者卤素;

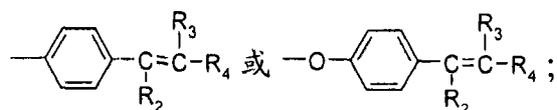
[0098] X 是 O 或者 S;和上述的这样的式 I 的化合物,其中 L_1 和 L_2 彼此独立的是 C_1-C_6 烷基, C_5-C_6 环烷基, C_1-C_6 烷氧基或者苯基;和

[0099] L_3 和 L_4 是氢。

[0100] X 是 O 或者 S。

[0101] 在本发明上述的式 I 的化合物的另一种实施方案中, D 是氢, R_2 , OR_2 , O- 缩

水甘油基, O- 乙烯基, 乙烯基, O- 烯丙基, COR_2 , COOR_2 , OCOR_2 , , , 苯基,

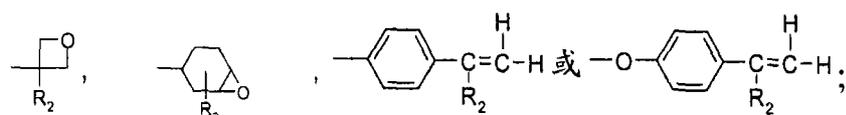


[0102] E 是 O, COO, OCO, CO;和

[0103] R_2 是氢, C_1-C_{12} 烷基或者苯基。

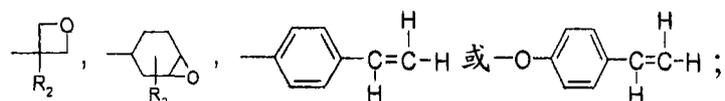
[0104] 甚至更优选的是上述的式 I 的化合物,其中 T_1 是用至少一种的取代基 D 取代的;

[0105] D 是 OH, O- 缩水甘油基, O- 乙烯基, 乙烯基, O- 烯丙基,



[0106] 特别的化合物是上述的式 I,其中 T_1 是用至少一种的取代基 D 取代的;

[0107] D 是 O- 缩水甘油基, O- 乙烯基, 乙烯基, O- 烯丙基,



[0108] 特别优选的是上述的式 I 的化合物,其中

[0109] 作为有机取代基的 L_1 和 L_2 是甲基, 苯基或者环己基;

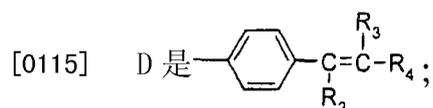
[0110] L_3 和 L_4 是氢;

[0111] R 是氢, T_1 , T_2 或者 A- T_1 ;

[0112] X 是 O;

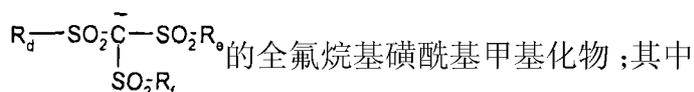
[0113] T_2 是 C_2-C_{20} 链烯基或者用一个或多个 D 取代的 C_1-C_{20} 烷基;

[0114] T_1 是 C_1-C_{20} 烷基;



[0116] R_2 , R_3 和 R_4 是氢 ; 和

[0117] 作为无机或者有机阴离子的 Y 是 Cl^- , Br^- , PF_6^- , $OSO_3C_4F_9^-$, $OSO_3CH_3^-$ 或者是式



[0118] R_d , R_e 和 R_f 是全氟甲基。

[0119] 在另外一种优选的实施方案中,

[0120] 作为有机取代基的 L_1 和 L_2 是甲基, 苯基或者环己基 ;

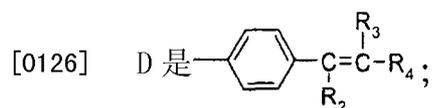
[0121] L_3 和 L_4 是氢 ;

[0122] R 是氢, T_1 或者 T_2 ;

[0123] X 是 O ;

[0124] T_2 是 C_2-C_{20} 链烯基或者用一个或多个 D 取代的 C_1-C_{20} 烷基 ;

[0125] T_1 是 C_1-C_{20} 烷基 ;

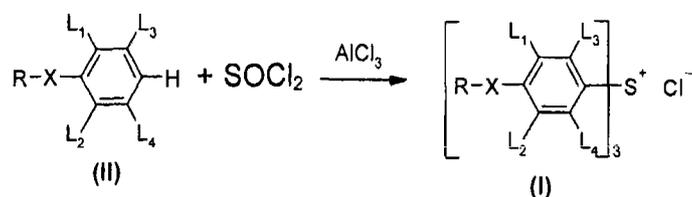


[0127] R_2 , R_3 和 R_4 是氢 ; 和

[0128] 作为无机或者有机阴离子的 Y 是 Cl^- , Br^- , $OSO_3C_4F_9^-$, $OSO_3CH_3^-$ 或者 PF_6^- 。

[0129] 根据本发明的化合物可以例如通过在弗瑞德 - 克来福特催化剂存在下, 将下式 II 的化合物与亚硫酸卤, 尤其是与亚硫酸氯进行反应来制备 :

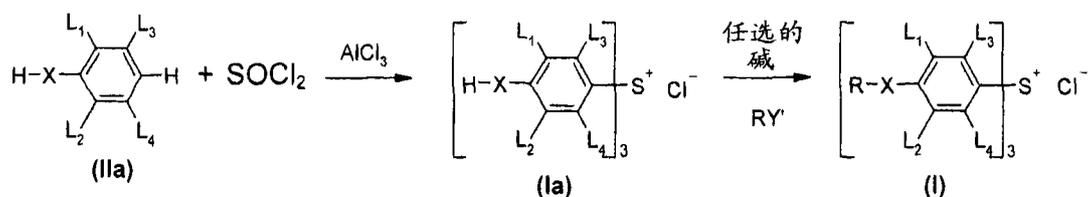
[0130]



[0131] 其中 R, L_1 , L_2 , L_3 , L_4 和 X 定义同上。

[0132] 优选该根据本发明的化合物可以例如通过在弗瑞德 - 克来福特催化剂存在下, 将下式 IIa 的化合物与亚硫酸卤, 尤其是与亚硫酸氯进行反应, 随后通过用上述的非氢的 R 来取代氢的取代反应而制备 :

[0133]



[0134] 其中 R, L_1 , L_2 , L_3 , L_4 和 X 定义同上, Y' 是卤离子 (halogenide), 甲磺酸根 (mesylate), 甲苯磺酸根 (tosylate), OR_2 或者 NCO 。

[0135] 该反应适于在弗瑞德 - 克来福特催化剂存在下进行。弗瑞德 - 克来福特催化剂可以是路易斯酸和 / 或布朗斯台德强酸。这样的催化剂是本领域技术人员已知的并且公开

于化学教科书中。该用于弗瑞德-克来福特反应的催化剂例如被描述在 George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, 第 I 卷, 201 和 284-90 (1963) 中。三卤化铝例如 AlBr_3 和 AlCl_3 是特别合适的, 尤其是 AlCl_3 。

[0136] 其它的实例是 SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 , HPF_6 ; 三氟甲磺酸稀土金属盐 (公开在 Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2000, 73(10), 2325 中); 三氟甲磺酸铜 (在 Tetrahedron, 2001, 57, 241 中是已知的); 铈酰盐 (公开在 Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 164(1-2), 195 中)。使用 HF 被描述在 Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(20), 5955 中, 同时在 Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(26), 9546 中描述了在微波条件下使用氧化铝/三氟乙酸酐。 ZnCl_2 作为催化剂从 Indian Journal of Heterocyclic Chemistry, 2002, 11, 229 中是已知的。

[0137] 在弗瑞德克来福特反应中的沸石催化剂是例如公开在 J. Molecular Catalysis: Chemical 1998, 134, 121, Applied Catalysis A: General, 2000, 201, 159 中, 而使用粘土或者交换过的粘土在 US4304941 中是已知的。

[0138] 使用杂多酸或者含有杂多酸的固体载体被例如描述在 Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2004, 209(1-2), 189 中。可以使用弗瑞德-克来福特催化剂的混合物, 并且可以使用弗瑞德-克来福特催化剂与盐如 MY 或者更具体的与 MPF_6 或者更令人感兴趣的与 NaPF_6 或者 KPF_6 的混合物。

[0139] 所述的制备方法方便的是在溶剂中进行。但是其还可以例如使用式 II 或者 IIa 本身 (当其为液体时) 的芳烃作为溶剂, 在这种情况下其过量使用。容易理解所述的方法还可以在惰性溶剂中进行。合适的溶剂是例如描述于 George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, 第 I 卷 298-302 (1963) 中的溶剂。各个溶剂的选择取决于离析物和催化剂的溶解性。可用于所述方法中的典型的溶剂的实例是卤化烃例如氯苯, 二氯苯, 四氯化碳, 二氯甲烷, 四氯乙烯, 溴苯, 芳烃衍生物例如硝基苯, 二硝基苯, 苯和甲苯, 饱和脂肪烃例如戊烷, 己烷, 庚烷及其异构体混合物, 石油醚或者环己烷, 或者另外的溶剂, 典型的是二硫化碳, 硝基烷烃例如硝基甲烷, 二乙醚, 二甲亚砷或者环丁砜。

[0140] 二氯甲烷, 氯苯和二氯苯是优选的溶剂。

[0141] 所述的方法通常是通过混合式 II 或者 IIa 的离析物化合物与亚硫酸氯, 并在合适的容器 (其任选的具有加热装置) 中反应所述的离析物。该反应任选的是在惰性条件下进行的, 即所述的容器应当装备有适当的装置来例如通过在氮气氛中工作来产生所述的气氛。其它惰性气体例如 Ar 或者 He 也可以使用。本领域技术人员熟悉这些事实。

[0142] 式 II 或者 IIa 的化合物与亚硫酸氯的反应可以以不同的方式进行。下面给出典型的但是并非排它性的实例。

[0143] a) 将式 II 或者 IIa 的化合物与催化剂和亚硫酸氯一起放入反应容器中, 并立即冷却或者加热到最终的反应温度, 或者

[0144] b) 将式 II 或者 IIa 的化合物与催化剂和亚硫酸氯一起放入反应容器中, 并在反应过程中缓慢冷却或者加热到最终的温度, 或者

[0145] c) 在反应过程中将亚硫酸氯加入到已经预先冷却或者加热到反应温度的式 II 或者 IIa 的化合物和催化剂中,

[0146] d) 将催化剂悬浮于最小量的一种或者两种起始材料中, 然后以任何的次序将反应

物随后加入或者一起加入。

[0147] 反应容器还可以例如由填充有该催化剂的柱组成,并将亚硫酸氯和式 II 的化合物在泵的作用下(例如连续的)通过该催化剂。

[0148] 一种另外的可能性是通过反应性蒸馏使得反应物在一起,这是一种催化化学反应和蒸馏同时在单一设备中发生的方法。

[0149] 上述反应中的式 II 或者 IIa 的化合物与亚硫酸卤的摩尔比是例如 10 : 1-1 : 1 ; 10 : 1-1 : 2 ;或者是 10 : 1,5 : 1,4 : 1,3.5 : 1,3 : 2,3 : 1,1 : 1 或者 1 : 2, 优选 3 : 1。

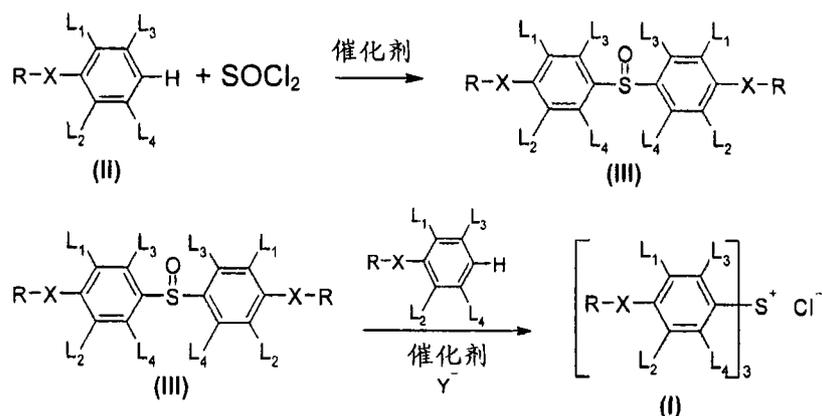
[0150] 反应温度主要取决于反应中所使用的离析物和溶剂的沸点。所述的温度便利的是 -20°C 到大约 200°C , 例如 -20°C 到 140°C 或者 -20°C 到 100°C , 特别是 -20°C 到 80°C , 优选 -10°C 到 80°C , 最优选 0°C 到 60°C 。

[0151] 用非氢的 R 取代氢可以例如在溶剂例如甲酰胺, 丙酮, 甲乙酮, 二甲基甲酰胺, 水中, 任选的在碱例如三丁基胺, 碳酸钾, 碳酸钠, 氢氧化钠, 三乙胺, 醋酸钠存在下, 在 0°C - 100°C 的反应温度来进行。本领域技术人员知道如何来烷基化和酰基化官能团如 OH, SH 和 NR_aH 。

[0152] 为了制备其中 Y 不是例如 Cl 的式 I 的化合物, 将氯化物与期望的阴离子通过常规的离子交换反应来反应生成该化合物, 这是本领域技术人员已知的。阴离子 Y 可以是在弗瑞德-克来福特反应过程已经存在的。

[0153] 当然还可以通过二芳基亚砷中间体逐步聚合来合成式 I 的化合物(用芳烃和亚硫酸氯来合成二芳基亚砷 :Oae 和 Zaluski, J. Am. Chem. Soc. 82, 5359 (1960), 用二芳基硫化物通过氧化来合成二芳基亚砷 :Drabowicz 和 Mikolajczyk, Org. Prep. Proced. Int. 14, 45-89 (1982)), 其然后在下面的条件下进一步与式 (II') 的第三化合物反应来得到式 (I) 的化合物。同样, 该阴离子然后可以任选的交换成阴离子 Y :

[0154]



[0155] 在这里 R 是氢的情况下, 所形成的产物 (Ia) 例如随后如上所述用 RY' 来取代。

[0156] 在上述反应进程中式 (II) 的第三化合物的引入可以在强酸性介质中进行, 随后与期望的阴离子的盐进行交换。几种强酸可以用作溶剂, 例如硫酸, 多磷酸, 甲磺酸或者气态氯化氢 (US3488378)。甲磺酸和五氧化二磷的混合物 (J. Org. Chem. 1990, 55, 4222), 或者醋酸酐和硫酸, 或者甲磺酸酐也是已知的。这些方法的典型的条件是 -50 到 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度。通常较高的温度是无用的, 这是因为副反应例如诸如芳环的磺化。还可以使用路易斯酸例

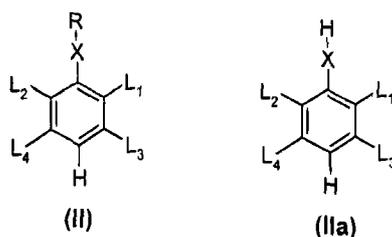
如在四氯乙烯中的氯化铝 (W003/008404)。通常,通过这些方法所获得的铊盐具有抗衡阴离子,该阴离子来自一种酸,例如硫酸氢盐,甲磺酸酯或者三氟甲磺酸酯。

[0157] 没有交换的条件,例如在六氟磷酸钾或者 75% HPF₆ 水溶液存在下在乙酸 / 乙酸酐 / 硫酸中的芳基化描述在例如 US2004/0030158-A 中。

[0158] 式 (II) 和 (IIa) 的起始化合物例如是本领域技术人员已知的市售品,或者可以由本领域技术人员容易的合成得到。

[0159] 因此,本发明的主题还是一种制备式 I 的化合物的方法,其通过在弗瑞德-克来福特催化剂存在下,将下式 II 或者 IIa 的化合物与亚硫酸氯进行反应,随后在式 (IIa) 的情况下通过取代反应用 R 取代氢,以及任选的随后交换阴离子 Y 或者 Y' 来进行:

[0160]



[0161] 其中 R, X, L₁, L₂, L₃ 和 L₄ 定义同上。

[0162] 该式 I 的化合物被用作光潜酸,即在照射下释放出酸的化合物。因此,本发明的一个目标是一种辐射敏感组合物,其包含:

[0163] (a1) 阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物或者

[0164] (a2) 在酸作用下提高其在显影剂中的溶解性的化合物;和

[0165] (b) 至少一种上述的式 I 的化合物。

[0166] 本发明另外的主题是上述的式 I 的化合物的用途,其用作在阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物的聚合或者交联中的光潜酸给体,或者用于提高化合物溶解性,该被提高溶解性的化合物在酸作用下提高它们在显影剂中的溶解性。

[0167] 根据本发明的组合物包含组分 (a1), 例如树脂和化合物,其可以通过含有烷基或者芳基的阳离子或者通过质子进行阳离子聚合。其实例包括环醚,尤其是环氧化物和氧杂环丁烷,以及乙烯基醚和含羟基的化合物。还可以使用内酯化合物和环硫醚以及乙烯基硫醚。进一步的实例包括氨基塑料或者酚醛树脂。这些特别是三聚氰胺、脲、环氧、酚、丙烯酸、聚酯和醇酸树脂,但特别是丙烯酸、聚酯或者醇酸树脂与三聚氰胺树脂的混合物。这些还包括表面改性的涂料树脂,例如诸如丙烯酸改性的聚酯和醇酸树脂。各个类型树脂的实例(其包括在术语丙烯酸,聚酯和醇酸树脂中)被描述在例如 Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971) 第 86-123 和 229-238 页,或者 Ullmann/ *Encyclopädie der techn. Chemie*, 第 4 版第 15 (1978) 卷第 613-628 页,或者在 Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, 1991, 第 18 卷, 360 及以下, 第 A19 卷, 371 及以下。该表面涂料优选包含氨基树脂。其实例包括醚化的和非醚化的三聚氰胺,脲,脲和缩二脲树脂。特别重要的是酸催化来固化表面涂料,该涂料包含醚化的氨基树脂,例如诸如甲基化的或者丁基化的三聚氰胺树脂 (N-甲氧基甲基-或者 N-丁氧基甲基-三聚氰胺) 或者甲基化的 / 丁基化的甘脲。

[0168] 可以例如使用全部的常规的环氧化物,例如芳香族的,脂肪族的或者脂环族的环

氧树脂。这些是在分子中具有至少一个,优选至少两个环氧基团的化合物。其实例是下面的这些物质的缩水甘油基醚和 β -甲基缩水甘油基醚:脂肪族的或者脂环族的二醇或者多元醇(例如乙二醇,丙-1,2-二醇,丙-1,3-二醇,丁-1,4-二醇,二甘醇,聚乙二醇,聚丙二醇,甘油,三羟甲基丙烷或者1,4-二羟甲基环己烷),或者2,2-双(4-羟基环己基)丙烷和N,N-双(2-羟乙基)苯胺;二-和多-酚类例如间苯二酚,4,4'-二羟基苯基-2,2-丙烷,线性酚醛或者1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷的缩水甘油基醚。其实例包括苯基缩水甘油基醚,对叔丁基缩水甘油基醚,间甲基基缩水甘油基醚,聚四氢呋喃缩水甘油基醚,正丁基缩水甘油基醚,2-乙基己基缩水甘油基醚, $C_{12/15}$ 烷基缩水甘油基醚和环己烷二甲醇二缩水甘油基醚。另外的实例包括N-缩水甘油基化合物,例如下列物质的缩水甘油基化合物:亚乙基脲,1,3-亚丙基脲或者5-二甲基乙内酰脲或者4,4'-亚甲基-5,5'-四甲基二乙内酰脲,或者是化合物例如三缩水甘油基异氰脲酸酯。

[0169] 用于本发明的配料中的缩水甘油基醚组分(a1)进一步的实例是例如多元酚的缩水甘油基醚,其通过将多元酚与过量的氯乙醇例如诸如表氯醇进行反应来获得(例如2,2-双(2,3-环氧丙氧基酚)丙烷的缩水甘油基醚)。可以用于本发明的缩水甘油基醚环氧化物进一步的实例描述在例如US3018262和Lee和Neville的“Handbook of Epoxy resins”, McGraw-Hill Book Co., 纽约(1967)中。

[0170] 这里还有大量的市售的缩水甘油基醚环氧化物适于作为组分(a1),例如诸如甲基丙烯酸缩水甘油基酯,双酚A的二缩水甘油基醚,例如在下面的商标名下获得的这些:EPON828, EPON825, EPON1004和EPON1010(Shell); DER-331, DER-332和DER-334(Dow Chemical); 酚醛树脂清漆的1,4-丁二醇二缩水甘油基醚,例如DEN-431, DEN-438(Dow Chemical); 和间苯二酚二缩水甘油基醚; 烷基缩水甘油基醚,例如诸如 C_8 - C_{10} 缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 7, C_{12} - C_{14} 缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 8, 丁基缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 61, 甲基基缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 62, 对叔丁基苯基缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 65, 多官能化缩水甘油基醚,例如1,4-丁二醇的二缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 67, 新戊二醇的二缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 68, 环己烷二甲醇的二缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 107, 三羟甲基乙烷三缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 44, 三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 48, 脂肪族的多元醇的多缩水甘油基醚,例如HELOXY Modifier 84(全部的HELOXY缩水甘油基醚获自Shell)。

[0171] 同样合适的是包含丙烯酸酯类的共聚物的缩水甘油基醚,例如诸如苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯或者甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油基酯。其实例包括1:1的苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯,1:1的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸缩水甘油基酯,62.5:24:13.5的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙基酯/甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

[0172] 缩水甘油基醚化合物的聚合物还可以例如包含其它的官能度,只要这些官能度不削弱所述的阳离子固化。

[0173] 其它适于作为组分(a1)的市售缩水甘油基醚化合物是多官能化液体和固体线性酚醛缩水甘油基醚树脂,例如PY307, EPN1179, EPN1180, EPN1182和ECN9699。

[0174] 可以理解不同的缩水甘油基醚化合物的混合物也可以用作组分(a1)。

[0175] 该缩水甘油基醚(a1)是例如式XX的化合物:

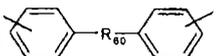
[0176] $\left[\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{O} \right]_x \text{---} \text{R}_{50}$ (XX), 其中

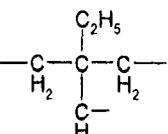
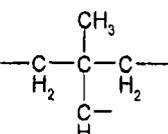
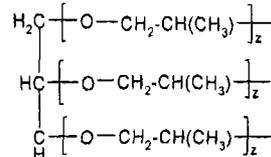
[0177] x 是 1-6 的数 ; 和

[0178] R_{50} 是单价到六价烷基或者芳基基团。

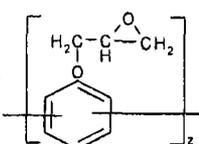
[0179] 优选给出例如式 XX 的缩水甘油基醚化合物, 其中 x 是数字 1、2 或者 3 ; 和

[0180] R_{50} 在 x = 1 时是未被取代的或者 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基取代的苯基, 萘基, 蒽基, 联苯基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, 或者用一个或多个氧原子间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基, 或者

[0181] R_{50} 在 x = 2 时是 1,3- 亚苯基, 1,4- 亚苯基, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 环亚烷基, 未被取代的或者卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 亚烷基, 用一个或多个氧原子间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ 亚烷基, 或者是基团 , 或者

[0182] R_{50} 在 x = 3 时是基团 , , 或 

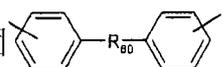
[0183] z 是 1-10 的数 ; 和

[0184] R_{60} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基, 氧或者 

[0185] 缩水甘油基醚 (a1) 是例如式 Xxa 的化合物 :

[0186] $\text{R}_{70}\text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_2$ (XXa), 其中

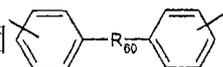
[0187] R_{70} 是未被取代的或者 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基取代的苯基 ; 萘基 ; 蒽基 ; 联苯基 ; $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, 用一个或多个氧原子间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基 ; 或者是式 $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_{50}$ 的基团

[0188] R_{50} 是亚苯基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基, 用一个或多个氧原子间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 亚烷基, 或者是基团 , 和

[0189] R_{60} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基或者氧。

[0190] 优选给出的是式 XXb 的缩水甘油基醚化合物

[0191] $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_{50}\text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{CH}_2$ (XXb), 其中

[0192] R_{50} 是亚苯基, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基, 用一个或多个氧原子间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 亚烷基, 或者是基团  ; 和

[0193] R_{60} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基或者氧。

[0194] 组分 (a1) 进一步的实例是聚缩水甘油基醚和聚 (β-甲基缩水甘油基) 醚, 其如下获得 : 将每个分子中含有至少两个自由醇羟基和 / 或酚羟基基团的化合物与适当的表氯醇在碱性条件下进行反应, 或者可选择在酸性催化剂存在下进行反应, 并随后用碱进行处理。可以使用不同的多元醇的混合物。

[0195] 这样的醚可以用聚 (表氯醇), 从无环醇来制备, 所述的无环醇是例如乙二醇, 二

甘醇和高级聚乙二醇,丙-1,2-二醇和聚氧化丙二醇,丙-1,3-二醇,丁-1,4-二醇,聚(氧四亚甲基)二元醇,戊-1,5-二醇,己-1,6-二醇,己-2,4,6-三醇,甘油,1,1,1-三羟甲基-丙-烷,季戊四醇和山梨糖醇,从脂环族的醇来制备,所述的脂环族醇是例如1,3-环己二醇,对环己二醇,双(4-羟基环己基)甲烷,2,2-双(4-羟基环己基)丙烷和1,1-双(羟甲基)环己-3-烯,以及从具有芳香族核的醇来制备,该具有芳香族核的醇是例如N,N-双(2-羟乙基)苯胺和p,p'-双(2-羟乙基氨基)二苯基甲烷。它们还可以从单核酚例如间苯二酚和对苯二酚,以及多核酚例如双(4-羟基苯基)甲烷,4,4-二羟基二苯基,双(4-羟基苯基)砜,1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷,2,2-双(4-羟基苯基)-丙烷(双酚A)和2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷来制备。

[0196] 另外的适于制备聚缩水甘油基醚和聚(β -甲基缩水甘油基)醚的羟基化合物是线性酚醛,其通过将醛类(例如甲醛、乙醛、三氯乙醛和糠醛)与酚(例如诸如苯酚,邻甲酚,间甲酚,对甲酚,3,5-二甲基苯酚,4-氯苯酚和4-叔丁基苯酚)进行缩合来获得。

[0197] 聚(N-缩水甘油基)化合物可以例如通过表氯醇与下面的含有至少两个氨基氢原子的胺类的反应产物的脱氯化氢来获得:例如苯胺,正丁基胺,双(4-氨基苯基)甲烷,双(4-氨基苯基)-丙烷,双(4-甲基氨基苯基)甲烷和双(4-氨基苯基)醚,砜和亚砜。另外的合适的聚(N-缩水甘油基)化合物包括三缩水甘油基异氰脲酸酯,和环亚烷基脲(例如亚乙基脲和1,3-亚丙基脲)的N,N'-二缩水甘油基衍生物,以及乙内酰脲类,例如诸如5,5-二甲基乙内酰脲。

[0198] 聚(S-缩水甘油基)化合物也是合适的。其实例包括二硫醇的二-S-缩水甘油基衍生物,例如乙烷-1,2-二硫醇和双(4-巯基甲基苯基)醚。

[0199] 还要考虑作为组分(a1)的环氧树脂,在其中缩水甘油基基团或者 β -甲基缩水甘油基基团键合到的不同类型的杂原子上,例如4-氨基酚的N,N,0-三缩水甘油基衍生物,水杨酸或者对羟基安息香酸的缩水甘油基醚/缩水甘油基酯,N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油氧基丙基)-5,5-二甲基-乙内酰脲和2-缩水甘油氧基-1,3-双(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

[0200] 优选给出的是双酚的二缩水甘油基醚。其实例包括双酚A的二缩水甘油基醚,例如ARALDIT® GY 250,双酚F的二缩水甘油基醚和双酚S的二缩水甘油基醚。特别优选给出的是双酚A的二缩水甘油基醚。

[0201] 技术上重要的另外的缩水甘油基化合物是羧酸的缩水甘油基酯,尤其是二-和多-羧酸。其实例是下面的羧酸的缩水甘油基酯:琥珀酸,己二酸,壬二酸,癸二酸,苯二甲酸,对苯二甲酸,四-和六-氢邻苯二甲酸,间苯二甲酸或者偏苯三酸,或者二聚的脂肪酸。

[0202] 聚环氧化物(其不是缩水甘油基化合物)的实例是乙烯基-环己烷和二环戊二烯的环氧化物,3-(3',4'-环氧环己基)-8,9-环氧-2,4-二氧杂螺-[5.5]十一烷,3,4-环氧环己烷羧酸的3',4'-环氧环己基甲基酯,(3,4-环氧环己基-甲基3,4-环氧环己烷羧酸酯),丁二烯二环氧化物或者异戊二烯二环氧化物,环氧化的亚油酸衍生物或者环氧化的聚丁二烯。

[0203] 另外合适的环氧化物是例如一氧化苧烯,环氧化的大豆油,双酚-A和双酚-F环氧树脂,例如诸如Araldit® GY250(A),ARALDIT® GY282(F),ARALDIT® GY285(F),和含有环氧基团的可光固化硅氧烷。

[0204] 另外合适的阳离子可聚合的或者可交联的组分 (a1) 还可以在例如 US3117099, US4299938 和 US4339567 中找到。

[0205] 在脂肪族的环氧化物基团中, 特别合适的是单官能化的 α - 烯烃环氧化物, 其具有由 10, 12, 14 或者 16 个碳原子组成的未支化的链。

[0206] 因为现在大量的不同的环氧化合物是市售的, 因此粘合剂的性能可以广泛的变化。例如取决于所述组合物的目标用途, 一种可能的变化是使用不同的环氧化合物的混合物, 并加入增韧剂和反应性稀释剂。

[0207] 环氧树脂可以用溶剂稀释来便于使用, 例如当通过喷涂进行施涂时, 但是环氧化合物优选以无溶剂状态来使用。在室温时是粘稠的到固态的树脂可以热施涂。

[0208] 同样适于作为组分 (a1) 的是全部的常规乙烯基醚, 例如芳香族的、脂肪族的或者脂环族的乙烯基醚和含硅的乙烯基醚。这些是化合物在分子中具有至少一个, 优选至少两个乙烯基醚基团。适用于本发明的组合物中的乙烯基醚包括三甘醇二乙烯基醚, 1, 4- 环己烷二甲醇二乙烯基醚, 4- 羟基丁基乙烯基醚, 碳酸丙烯酯的丙烯基醚, 十二烷基乙烯基醚, 叔丁基乙烯基醚, 叔戊基乙烯基醚, 环己基乙烯基醚, 2- 乙基己基乙烯基醚, 乙二醇单乙烯基醚, 丁二醇单乙烯基醚, 己二醇单乙烯基醚, 1, 4- 环己烷二甲醇单乙烯基醚, 二甘醇单乙烯基醚, 乙二醇二乙烯基醚, 乙二醇丁基乙烯基醚, 丁-1, 4- 二醇二乙烯基醚, 己二醇二乙烯基醚, 二甘醇二乙烯基醚, 三甘醇二乙烯基醚, 三甘醇甲基乙烯基醚, 四甘醇二乙烯基醚, Pluriol-E-200 二乙烯基醚, 聚四氢呋喃二乙烯基醚 -290, 三羟甲基丙烷三乙烯基醚, 二丙二醇二乙烯基醚, 十八烷基乙烯基醚, (4- 环己基亚甲氧基乙烯) 戊二酸甲基酯和 (4- 丁氧基乙烯) 间苯二甲酸酯。

[0209] 含羟基化合物的实例包括聚酯多元醇, 例如诸如聚己内酯或者聚酯己二酸多元醇, 二元醇和聚醚多元醇, 蓖麻油, 羟基官能化的乙烯基树脂和丙烯酸树脂, 纤维素酯, 例如乙酸丁酸纤维, 和苯氧基树脂。

[0210] 另外的阳离子可固化配料可以在例如 EP119425 中找到。

[0211] 作为组分 (a1), 优选给出的是脂环族的环氧化物, 或者基于双酚 A 的环氧化物。

[0212] 因此, 本发明还涉及一种辐射敏感的组合物, 其中组分 (a1) 是至少一种选自下面的化合物: 脂环族环氧化合物, 缩水甘油基醚, 氧杂环丁烷化合物, 乙烯基醚, 酸可交联的三聚氰胺树脂, 酸可交联的羟基亚甲基化合物和酸可交联的烷氧基亚甲基化合物。

[0213] 如果期望, 本发明的组合物还可以包含可自由基聚合的组分, 例如烯键式不饱和单体, 低聚物或者聚合物。这些可自由基聚合组分可以加入到组分 (a1) 或组分 (a2) 中。但是, 所述的自由基可固化组分还可以是 (a1) 或者 (a2) 的一部分, 参见下面的进一步说明的 (A1), (A2) 和 (A3), 包含自由基交联和阳离子交联基团二者的组分。合适的材料包含至少一种烯键式不饱和双键并且能够进行加成聚合。

[0214] 合适的包含烯式双键的单体的实例包括烷基和羟烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 己基, 2- 乙基己基和 2- 羟乙基的 (甲基) 丙烯酸酯, 丙烯酸十八酯和丙烯酸异冰片基酯。另外的合适的实例包括丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N- 取代的 (甲基) 丙烯酰胺, 乙烯基酯, 例如醋酸乙酯, 乙烯基醚, 例如异丁基乙烯基醚, 苯乙烯, 烷基- 和卤素- 取代的苯乙烯, N- 乙烯基吡咯烷酮, 氯乙烯和 1, 1- 二氯乙烯。

[0215] 合适的包含至少两个双键的单体的实例包括二丙烯酸甘油酯, 三丙烯酸甘油酯, 二丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸二甘醇酯, 二甲基丙烯酸二甘醇酯, 二甲基丙烯酸三甘醇酯, 二丙烯酸 1,3-丙二醇酯, 二甲基丙烯酸 1,3-丙二醇酯, 二丙烯酸新戊二醇酯, 二丙烯酸己二醇酯, 双酚-A 二丙烯酸酯, 4,4'-双(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷, 季戊四醇的三丙烯酸酯或者四丙烯酸酯, 四甲基丙烯酸季戊四醇酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 三甲基丙烯酸 1,2,4-丁三醇酯, 二丙烯酸 1,4-环己二醇酯, 六丙烯酸山梨糖醇酯, 双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对乙氧基苯基二甲基甲烷, 双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对丙氧基苯基二甲基甲烷和三羟乙基异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯; 分子量为 200-500 的聚(乙二醇)的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯, 邻苯二甲酸二烯丙基酯, 琥珀酸二乙烯基酯, 己二酸二乙烯基酯和邻苯二甲酸二乙酯, 丙烯酸乙酯, 二烯丙基, 磷酸三烯丙基酯, 三烯丙基异氰脲酸酯和三(2-丙烯酰乙基)异氰脲酸酯。

[0216] 较高分子量(低聚物)的多不饱和化合物的实例包括丙烯酸酯化的环氧树脂, 丙烯酸酯化的或者含有乙烯基醚-或者含有环氧-基团的聚酯, 聚氨酯和聚醚。不饱和和低聚物进一步的实例是不饱和的聚酯树脂, 其通常是用马来酸, 苯二甲酸和一种或多种二醇来制备的, 并且具有大约 500-3000 的分子量。还可以使用乙烯基醚单体和低聚物, 以及马来酸酯封端的低聚物, 该低聚物具有聚酯, 聚氨酯, 聚醚, 聚乙烯基醚和环氧主链。乙烯基醚和用马来酸官能化的单体的共聚物也是非常适合的, 如 W090/01512 中所述。但是, 同样合适的是用乙烯基醚官能化的单体与马来酸的共聚物。这样的不饱和和低聚物还可以称为预聚物。官能化的丙烯酸酯也是合适的。合适的单体的实例(该单体通常用来形成官能化的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯聚合物的基本聚合物(主链))是丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯, 等等。另外, 在聚合过程中共聚适当的量的官能化单体来获得官能化的聚合物。酸官能化的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯聚合物是使用酸官能化单体来获得的, 例如使用丙烯酸和甲基丙烯酸。羟基官能化的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯聚合物是从羟基官能化单体来获得的, 例如甲基丙烯酸 2-羟乙基酯, 甲基丙烯酸 2-羟丙基酯和甲基丙烯酸 3,4-二羟丁基酯。环氧官能化的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯聚合物是使用环氧官能化的单体来获得的, 例如甲基丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸 2,3-环氧丁基酯, 甲基丙烯酸 3,4-环氧丁基酯, 甲基丙烯酸 2,3-环氧环己基酯, 甲基丙烯酸 10,11-环氧十一烷基酯, 等等。还可以从异氰酸酯官能化的单体例如间异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯来获得异氰酸酯官能化的聚合物。

[0217] 特别合适的是例如烯键式不饱和单-或者多-官能化羧酸与多元醇的酯类或者聚环氧化物, 和在链中或者在侧基中具有烯键式不饱和基团的聚合物, 例如不饱和聚酯, 聚酰胺和聚氨酯以及它们的共聚物, 醇酸树脂, 聚丁二烯和丁二烯共聚物, 聚异戊二烯和异戊二烯共聚物, 在侧链上含有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物, 以及一种或多种这样的聚合物的混合物。

[0218] 合适的单-或者多-官能化不饱和羧酸的实例是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丁烯酸, 衣康酸, 肉桂酸, 马来酸和富马酸以及不饱和脂肪酸, 例如亚麻酸或者油酸。优选给出的是丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0219] 但是, 还可以使用饱和的二-或者多-羧酸与不饱和羧酸的混合物。合适的饱和

的二-或者多-羧酸的实例包括例如四氯苯二甲酸,四溴苯二甲酸,苯二甲酸酐,己二酸,四氢苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,偏苯三酸,庚烷二羧酸,癸二酸,十二烷二羧酸,六氢苯二甲酸,等等。

[0220] 合适的多元醇是芳香族并且特别是脂肪族和脂环族多元醇。芳香族多元醇的实例是对苯二酚,4,4'-二羟基联苯,2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,以及线性酚醛和可熔酚醛树脂。聚环氧化物的实例是基于上述的多元醇的这些,特别是芳香族多元醇和表氯醇。同样合适的多元醇是在聚合物链中或者在侧基中含有羟基基团的聚合物和共聚物,例如聚乙烯醇及其共聚物或者聚甲基丙烯酸羟烷基酯或者其共聚物。另外的合适的多元醇是具有羟基端基的酯类低聚物。

[0221] 脂肪族和脂环族多元醇的实例是具有优选2-12个C原子的亚烷基二醇,例如乙二醇,1,2-或者1,3-丙二醇,1,2-,1,3-或者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,分子量优选是200-1500的聚乙二醇,1,3-环戊二醇,1,2-,1,3-或者1,4-环己二醇,1,4-二羟基甲基环己烷,甘油,三(β -羟乙基)胺,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,季戊四醇,二季戊四醇和山梨糖醇。

[0222] 多元醇可以用一种或者用不同的不饱和羧酸进行部分的或者完全的酯化的,并且在偏酯中,自由羟基基团可以进行改性,例如进行醚化或者用其它羧酸酯化。

[0223] 酯类的实例是:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯,二甲基丙烯酸丁二醇酯,二甲基丙烯酸三甘醇酯,二丙烯酸四甘醇酯,二丙烯酸季戊四醇酯,三丙烯酸季戊四醇酯,四丙烯酸季戊四醇酯,二丙烯酸二季戊四醇酯,三丙烯酸二季戊四醇酯,四丙烯酸二季戊四醇酯,五丙烯酸二季戊四醇酯,六丙烯酸二季戊四醇酯,八丙烯酸三季戊四醇酯,二甲基丙烯酸季戊四醇酯,三甲基丙烯酸季戊四醇酯,二甲基丙烯酸二季戊四醇酯,四甲基丙烯酸二季戊四醇酯,八甲基丙烯酸三季戊四醇酯,二衣康酸季戊四醇酯,三衣康酸二季戊四醇酯,五衣康酸二季戊四醇酯,六衣康酸二季戊四醇酯,二丙烯酸乙二醇酯,二丙烯酸1,3-丁二醇酯,二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯,二衣康酸1,4-丁二醇酯,三丙烯酸山梨糖醇酯,四丙烯酸山梨糖醇酯,季戊四醇改性的三丙烯酸酯,四甲基丙烯酸山梨糖醇酯,五丙烯酸山梨糖醇酯,六丙烯酸山梨糖醇酯,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的酯类低聚物,二丙烯酸甘油酯和三丙烯酸甘油酯,1,4-环己烷二丙烯酸酯,分子量为200-1500的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯,或者它们的混合物。

[0224] 合适的饱和的可自由基聚合的化合物是相同或者不同的饱和羧酸与具有优选2-6个,特别是2-4个氨基基团的芳香族、脂环族和脂肪族多胺的酰胺。这样的多胺的实例是乙二胺,1,2-或者1,3-丙二胺,1,2-,1,3-或者1,4-丁二胺,1,5-戊二胺,1,6-己二胺,辛二胺,十二烷基二胺,1,4-二氨基环己烷,异佛尔酮二胺,苯二胺,双苯二胺,二 β -氨基乙醚,二乙三胺,三乙四胺,二(β -氨基乙氧基)-或者二(β -氨基丙氧基)乙烷。另外合适的多胺是在侧链上具有另外的氨基基团的聚合物和共聚物,和具有氨基端基的低聚酰胺。这样的饱和酰胺的实例是亚甲基二丙烯酰胺,1,6-六亚甲基二丙烯酰胺,双(甲基丙烯酰胺丙氧基)乙烷,甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰胺乙基酯和N-[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

[0225] 合适的饱和的聚酯和聚酰胺是例如衍生自马来酸和二醇或者二胺。马来酸可以用

其它二羧酸部分的代替。它们可以与烯键式不饱和共聚单体例如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺还可以衍生自二羧酸和烯键式不饱和二醇或者二胺，特别是衍生自具有较长的链例如 6-20 个 C 原子的这些。聚氨酯的实例是包含饱和的或者不饱和的二异氰酸酯和饱和的或者不饱和的二醇的这些。

[0226] 聚丁二烯和聚异戊二烯及其共聚物是已知的。合适的共聚单体包括例如烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、己烯，(甲基)丙烯酸酯，丙烯腈，苯乙烯和氯乙烯。侧链上带有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物同样是已知的。它们可以是例如基于线性酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物，或者可以是乙烯醇或者其用(甲基)丙烯酸酯化的羟烷基衍生物的均聚物或者共聚物，或者可以是(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物，其已经用(甲基)丙烯酸羟烷基酯进行了酯化。

[0227] 还可以使用可以等价的进行自由基交联和阳离子交联二者的化合物。这样的化合物包含例如乙烯基基团和脂环族环氧基团二者。其实例描述在 JP2-289611-A 和 US6048953 中。

[0228] 还可以是使用两种或者多种的这样的可自由基聚合材料的混合物。

[0229] 粘合剂同样可以加入到本发明的组合物中，当可光聚合的化合物是液体或者粘性物质时这是特别有利的。粘合剂的量可以是例如 5-95 重量%，优选 10-90 重量%和特别 40-90 重量%，基于整个的固体成分。粘合剂将根据应用领域和该领域所需的性能进行选择，例如在水性和有机溶剂体系中的显影能力，对基底的附着力和氧敏性。

[0230] 合适的粘合剂是例如分子量为大约 2000-2000000，优选 5000-1000000 的聚合物。其实例是：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物，聚(甲基丙烯酸烷基酯)，聚(丙烯酸烷基酯)；酚醛树脂，纤维素衍生物，例如纤维素酯和醚，例如纤维素醋酸酯，乙酸丁酸纤维，甲基纤维素，乙基纤维素；聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇缩甲醛，聚烯烃，环化橡胶，聚醚例如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，聚四氢呋喃；聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨酯，氯化聚烯烃，聚氯乙烯，氯乙烯/1,1-二氯乙烯共聚物，1,1-二氯乙烯和丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯的共聚物，聚醋酸乙烯酯，共聚(乙烯/醋酸乙烯酯)，聚合物例如聚己内酰胺和聚(六亚甲基己二酰二胺)，聚酯例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(琥珀酸己二醇酯)；和聚酰胺。

[0231] 下面在(C1)中提到的树脂也可以用作自由基可固化组分。特别令人感兴趣的是例如具有反应性官能团的不饱和丙烯酸酯。该反应性官能团可以选自例如羟基，硫醇，异氰酸酯，环氧，醚，羧基，氨基或者封闭的氨基基团。含 OH 基的不饱和丙烯酸酯的实例是丙烯酸羟乙基酯和丙烯酸羟丁酯以及丙烯酸缩水甘油酯。

[0232] 该不饱和化合物还可以作为与非可光聚合的成膜组分的混合物来使用。这些可以是例如可以物理干燥性聚合物或者其在有机溶剂中的溶液，例如硝基纤维素或者纤维素乙酰丁酸酯。它们还可以可选择的是可化学或热固化的树脂，例如多异氰酸酯，聚环氧化物或者三聚氰胺树脂。干性油例如亚麻子油，亚麻子油改性的醇酸树脂，桐油和大豆油也可以存在。同时使用可热固化的树脂对于用于称为杂混体系来说是重要的，该体系在其第一步骤中是光聚合的，在第二步骤中通过热后处理来交联。

[0233] 因此，本发明的辐射可固化组合物还可以包含：

[0234] (A1) 具有一种或多种可自由基聚合双键的化合物，其另外的包含至少一种另外的

官能团,该官能团是另外的反应性的和 / 或缩合反应性的 (实例在上面给出),

[0235] (A2) 具有一种或多种可自由基聚合双键的化合物,其另外的包含至少一种另外的官能团,该官能团是另外的反应性的和 / 或缩合反应性的,该另外的官能团是组分 (A1) 的另外的官能团的补充或者是朝着该组分 (A1) 的另外的官能团反应性的,

[0236] (A3) 至少一种单体的、低聚物的和 / 或聚合物的化合物,其具有至少一种官能团,该官能团是另外的反应性的和 / 或朝着组分 (A1) 或者 (A2) 的官能团 (该官能团是除了所述的自由基可聚合双键之外而具有的官能团) 缩合反应性的。

[0237] 在每种情况中组分 (A2) 带有补充或者朝着组分 (A1) 反应性的基团。不同的类型的官能团也可以存在于一个组分中。

[0238] 组分 (A3) 提供了包含另外的官能团的组分,该另外的官能团是另外的反应性的和 / 或缩合反应性的,并且其能够与 (A1) 或者 (A2) 中存在的除了可自由基聚合双键之外的官能团进行反应。组分 (A3) 不包含自由基可聚合的双键。

[0239] 这样的 (A1), (A2), (A3) 组合的实例可以在 W099/55785 中找到。

[0240] 合适的官能团的实例是羟基,异氰酸酯,环氧,酐,羧基和封闭的氨基基团。实例在上面进行了描述。

[0241] 可热固化组分 (C) 的成分是例如本领域常规的可热固化的漆或者涂料体系的成分。组分 (C) 因此可以由大量的成分组成。

[0242] 组分 (C) 的实例包括衍生自 α , β -不饱和酸及其衍生物的低聚物和 / 或聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯,用丙烯酸丁酯抗冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。组分 (C) 进一步的实例是氨基甲酸酯,聚氨酯,该聚氨酯一方面来自具有自由羟基基团的聚醚、聚酯和聚丙烯酸酯,另一方面来自脂肪族的或者芳香族多异氰酸酯,和其离析物。组分 (C) 因此还包括例如来自被取代的丙烯酸酯的可交联的丙烯酸树脂,例如环氧丙烯酸酯,氨基甲酸酯丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯。醇酸树脂,聚酯树脂和丙烯酸酯树脂和它们的改性产物 (该改性产物是用三聚氰胺树脂,脲树脂,异氰酸酯,异氰脲酸酯,多异氰酸酯,多异氰脲酸酯和环氧树脂进行交联的),也可以是组分 (C) 的成分。

[0243] 组分 (C) 例如通常是一种基于热塑性或者热固性树脂,尤其是基于热固性树脂的成膜粘合剂。其实例是醇酸,丙烯酸,聚酯,酚,三聚氰胺,环氧和聚氨酯树脂及其混合物。其实例可以在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版第 A18 卷第 368-426 页, VCH, Weinheim 1991 中找到。

[0244] 组分 (C) 还可以是一种可冷固化或者可热固化的粘合剂,在这种情况下加入固化催化剂可能是有利的。合适的能够加速粘合剂全面固化的催化剂可以在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 A18 卷第 469 页, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 中找到。

[0245] 适于作为组分 (C) 的特定的粘合剂的实例是:

[0246] 1. 表面涂料,其基于可冷-或者热-交联的醇酸,丙烯酸酯,聚酯,环氧或者三聚氰胺树脂或者这样的树脂的混合物,并任选的加入固化催化剂;

[0247] 2. 双组分聚氨酯表面涂料,其基于含羟基的丙烯酸酯,聚酯或者聚醚树脂以及脂肪族的或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯;

[0248] 3. 单组分聚氨酯表面涂料,其基于封闭的、在加热过程中解封的异氰酸酯、异氰脲

酸酯或者多异氰酸酯；还可以加入适当的三聚氰胺树脂；

[0249] 4. 单组分聚氨酯表面涂料,其基于脂肪族的或者芳香族氨基甲酸酯或者聚氨酯和含羟基的丙烯酸酯,聚酯或者聚醚树脂；

[0250] 5. 单组分聚氨酯表面涂料,其基于脂肪族的或者芳香族氨基甲酸酯丙烯酸酯或者聚氨酯丙烯酸酯(它们在氨基甲酸酯结构中具有自由胺基)和三聚氰胺树脂或者聚醚树脂,任选的加入固化催化剂；

[0251] 6. 双组分表面涂料,其基于(聚)酮亚胺和脂肪族的或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯；

[0252] 7. 双组分表面涂料,其基于(聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或者聚乙酰乙酸酯树脂或者甲基丙烯酰胺乙醇酸甲酯；

[0253] 8. 双组分表面涂料,其基于含羧基-或者氨基-基团的聚丙烯酸酯和聚环氧化物；

[0254] 9. 双组分表面涂料,其基于含酞-基团的丙烯酸酯树脂和多羟基或者多氨基组分；

[0255] 10. 双组分表面涂料,其基于含有酸酐的丙烯酸酯和聚环氧化物；

[0256] 11. 双组分表面涂料,其基于(聚)噁唑啉和含酸酐基团的丙烯酸酯树脂或者不饱和的丙烯酸酯树脂或者脂肪族的或者芳香族异氰酸酯,异氰脲酸酯或者多异氰酸酯；

[0257] 12. 双组分表面涂料,其基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯；

[0258] 13. 热塑性聚丙烯酸酯表面涂料,其基于热塑性丙烯酸酯树脂或者本质非交联的丙烯酸酯树脂以及相组合的醚化的三聚氰胺树脂；

[0259] 14. 表面涂料体系,其基于具有(甲基)丙烯酰基团和自由异氰酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯以及基于一种或多种与异氰酸酯反应的化合物,例如自由的或者酯化的多元醇。这样的体系已经公开在例如 EP928800 中。

[0260] 可以用作组分(C)的封闭的异氰酸酯描述在例如 *OrganischerMetallschutz : Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen*, 第 159-160 页, Vincentz Verlag, Hanover (1993) 中。这些是这样的化合物,即其中高反应性 NCO 基团通过与下面的特定的基团进行反应而被“封闭”:例如伯醇,酚,乙酸乙酯, ϵ -己内酰胺,苯邻二甲酰亚胺,咪唑,脲或者胺。封闭的异氰酸酯在液体体系中以及在羟基基团存在下是稳定的。通过加热,再次除去封闭基团(保护基团),使得 NCO 基团自由。

[0261] 可以将 1-组分(1C)和 2-组分(2C)体系用作组分(C)。这样的体系的实例描述在 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第 A18 卷, Paints and Coatings, 第 404-407 页, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991) 中。可以通过具体的改变,例如通过改变粘合剂/交联剂的比例来优化所述的组合物。这样的手段是本领域技术人员已知的,并且是涂料工艺中的常规手段。

[0262] 在本发明的固化方法中,组分(C)优选是一种基于下面的混合物:丙烯酸酯/三聚氰胺(和三聚氰胺衍生物), 2-组分聚氨酯, 1-组分聚氨酯, 2-组分环氧/羧基或者 1-组分环氧/羧基。这样的体系的混合物也是可能的,例如将三聚氰胺(或其衍生物)加入到 1-组分聚氨酯中。

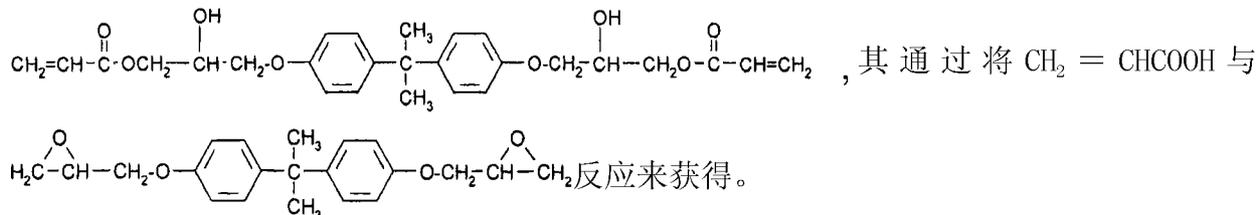
[0263] 组分(C)优选是一种基于聚丙烯酸酯和三聚氰胺或者基于三聚氰胺衍生物的粘

合剂,或者是一种基于聚丙烯酸酯和 / 或聚酯多元醇以及未封闭的多氰酸酯或者多异氰脲酸酯的体系。

[0264] 组分 (C) 还可以包含单体的和 / 或低聚的具有烯键式不饱和键 (预聚物) 的化合物,其另外的包含至少一种或多种能够与组分 (C) 的粘合剂和 / 或交联剂成分进行反应的 OH, NH₂, COOH, 环氧或者 NCO 基团 (= C1)。在施涂和热固化之后,烯键式不饱和键通过 UV 光辐射被转化为交联的、高分子量形式。这样的组分 (C) 的实例描述在例如上述的公开文献 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版第 A18 卷第 451-453 页中, 或者在 S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva 和 R. Mizuguchi 的 Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486 中, 或者在 H. Terashima 和 O. Isozaki 的 JOCCA 1992 (6), 222 中。

[0265] (C1) 还可以例如是含 OH 基团的不饱和丙烯酸酯, 例如羟乙基或者羟丁基的丙烯酸酯或者丙烯酸缩水甘油基酯。组分 (C1) 可以是任何期望的结构 (例如它可以包含聚酯, 聚丙烯酸酯, 聚醚等单元), 条件是它包含烯键式不饱和双键和另外的自由 OH, COOH, NH₂, 环氧或者 NCO 基团。

[0266] (C1) 还可以例如通过将环氧官能化的低聚物与丙烯酸或者甲基丙烯酸反应来获得。一种具有乙烯基双键的 OH 官能化的低聚物的典型的实例是



[0267] 其它可能的获得组分 (C1) 的方法是例如将仅仅包含一个环氧基团并且在分子的另外一个位置上具有自由 OH 基团的低聚物反应来获得。

[0268] 对于可 UV- 和热 - 交联的配料中的自由基辐射可固化聚合组分与热可聚合组分 (C) 的用量比例没有限制。“双重固化”体系本领域技术人员已知的, 因此本领域技术人员将熟悉根据目标用途来优化自由基 - 和热 - 可交联的组分的混合比例。例如该比例可以是 5 : 95-95 : 5, 20 : 80-80 : 20 或者是 30 : 70-70 : 30, 例如 40 : 60-60 : 40。

[0269] “双重固化”体系 (即所述的含有辐射 - 可固化和热可固化组分二者的体系) 的实例及其它内容可以在 US5922473, 第 6-10 栏中找到。

[0270] 根据本发明的配料可以进一步包含作为组分 (a1) 的基于氧化干燥性醇酸树脂的非水性涂料组合物, 该醇酸树脂包含至少一种, 优选两种或多种能够在酸存在下进行聚合或缩聚反应的官能团。这样的树脂的实例是例如在 W099/47617 中所提出的乙烯基醚官能化的醇酸树脂, 缩醛官能化的醇酸树脂, 和 / 或烷氧基硅烷官能化的醇酸树脂。这些改性醇酸树脂可以单独使用或者与其它醇酸树脂组合使用。作为大量的不饱和脂肪族化合物 (其至少一些是多不饱和的) 引入的结果, 在非水性涂料中的至少一些醇酸树脂组分是氧化干燥性。

[0271] 含有这些改性醇酸树脂作为组分 (a1) 的配料可以任选的包含除了光引发剂 (b) 之外的氧化干燥剂。合适的氧化干燥剂是例如金属催干剂。这里可以提及的合适的催干剂是例如 (环) 脂肪族酸 (例如辛酸和环烷酸) 的金属盐, 所使用的金属是例如钴、锰、铅、锆、钙、锌和稀土金属。可以使用催干剂的混合物。优选给出的是钴、锆和钙的金属盐, 或者其

混合物。催干剂（以金属来计算）通常的用量是 0.001-3 重量%。

[0272] 在某些条件下当使用改性醇酸树脂作为组分 (a1) 时, 同样有利的是使用除了式 (I) 的铈盐之外的一种或多种单 - 或者双 - 酰基氧化膦光引发剂。合适的单酰基 - 或者双酰基 - 氧化膦光引发剂包括例如单酰基氧化膦类例如 (2,4,6- 三甲基苯甲酰) 二苯基氧化膦 (DAROCUR® TP0) 或者 (2,4,6- 三甲基苯甲酰) 苯基乙氧基氧化膦, 或者双酰基氧化膦光引发剂例如双 (2,6- 二 - 甲氧基苯甲酰) -2,4,4- 三甲基戊基 - 氧化膦, 双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰) - (2,4- 二戊氧基苯基) - 氧化膦和双 (2,4,6- 三甲基苯甲酰) 苯基氧化膦 (IRGACURE® 819)。这些单酰基 - 或者双酰基氧化膦有利的用量是 0.5-5%。

[0273] 当组分 (a1) 包含改性醇酸树脂时, 除了光引发剂 (b) 之外还可以使用氧化干燥剂和合适的单酰基 - 或者双酰基 - 氧化膦光引发剂。

[0274] 用作组分 (a1) 的醇酸树脂包含大量的不饱和脂肪族化合物, 其至少一些是多不饱和的。优选用于制备这些醇酸树脂的该不饱和脂肪族化合物是不饱和的脂肪族单羧酸, 尤其是多不饱和的脂肪族单羧酸。

[0275] 单不饱和的脂肪酸的实例 9- 十四烯酸, 棕榈酸, 油酸, 顺式 9- 二十碳烯酸, 芥酸和蓖麻油酸。优选使用含有共轭双键的脂肪酸, 例如脱氢蓖麻油脂肪酸和 / 或桐油脂肪酸。其它合适的单羧酸包括四氢化苯甲酸和氢化的或者非氢化的松香酸或者其异构体。如果期望的, 所讨论的单羧酸可以全部或者部分的以甘油三酯的形式例如以植物油的形式用于醇酸树脂的制备中。如果期望的, 可以任选在例如下面的一种或多种饱和的 (环) 脂肪族的或者芳香族单羧酸存在下, 使用两种或者多种这样的单羧酸或者甘油三酯的混合物: 新戊酸, 2- 乙基 - 己酸, 月桂酸, 棕榈酸, 硬脂酸, 4- 叔丁基 - 安息香酸, 环戊羧酸, 环烷酸, 环己羧酸, 2,4- 二甲基安息香酸, 2- 甲基安息香酸和安息香酸。

[0276] 如果期望, 多羧酸也可以混入到醇酸树脂中, 例如苯二甲酸, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 5- 叔丁基间苯二甲酸, 偏苯三酸, 苯四酸, 琥珀酸, 己二酸, 2,2,4- 三甲基己二酸, 壬二酸, 癸二酸, 二聚脂肪酸, 环戊 -1,2- 二羧酸, 环己 -1,2- 二羧酸, 4- 甲基环己 -1,2- 二羧酸, 四氢苯二甲酸, 内亚甲基 - 环己 -1,2- 二羧酸, 丁 -1,2,3,4- 四羧酸, 内异亚丙基 - 环己 -1,2- 二羧酸, 环己 -1,2,4,5- 四羧酸和丁 -1,2,3,4- 四羧酸。如果期望, 所讨论的羧酸可以以酸酐的形式或者酯的形式来使用, 例如具有 1-4 个碳原子的醇酯。

[0277] 另外, 醇酸树脂可以包含二 - 或者多 - 价羟基化合物。

[0278] 合适的二价羟基化合物的实例是乙二醇, 1,3- 丙二醇, 1,6- 己二醇, 1,12- 十二烷二醇, 3- 甲基 -1,5- 戊二醇, 2,2,4- 三甲基 -1,6- 己二醇, 2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇和 2- 甲基 -2- 环己基 -1,3- 丙二醇。合适的三元醇的实例是甘油, 三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷。合适的具有大于 3 个羟基基团的多元醇是季戊四醇, 山梨糖醇和所讨论的化合物的醚化产物, 例如二 (三羟甲基) 丙烷和二 -、三 - 和四 - 季戊四醇。优选使用具有 3-12 个碳原子的化合物, 例如甘油, 季戊四醇和 / 或二季戊四醇。

[0279] 醇酸树脂可以通过将所述的成分直接酯化来获得, 并且任选的一些这样的组分可以已经被转化为酯二醇或者聚酯二醇。还可以使用干性油形式的不饱和脂肪酸, 例如亚麻子油, 金枪鱼油, 脱氢蓖麻油, 椰子油和脱氢椰子油。然后通过与所加入的其它酸和二醇进行酯交换来获得最终的醇酸树脂。该酯交换反应有利的是在 115-250°C 的温度范围内, 任选的在溶剂例如甲苯和 / 或二甲苯存在下进行的。该反应有利的是在催化量的酯交换催化剂

存在下进行的。合适的酯交换催化剂的实例包括酸类例如对甲苯磺酸,碱性化合物例如胺,或者化合物例如氧化钙、氧化锌、正钛酸四异丙酯,氧化二丁基锡和氯化三苯基苄基磷。

[0280] 用作组分 (a1) 的乙烯基醚,缩醛和 / 或烷氧基硅烷化合物优选包含至少两个乙烯基醚,缩醛和 / 或烷氧基硅烷基团并且具有 150 或者更高的分子量。这些乙烯基醚,缩醛和 / 或烷氧基硅烷化合物可以通过例如将市售的乙烯基醚,缩醛和 / 或烷氧基硅烷化合物(这些化合物含有乙烯基醚,缩醛和 / 或烷氧基硅烷基团和另外的最多一种官能化的氨基,环氧,硫醇,异氰酸酯,丙烯酸,氢化物或者羟基基团)与具有至少两种能够与氨基,环氧,硫醇,异氰酸酯,丙烯酸,氢化物或者羟基基团进行反应的基团的化合物进行反应来获得。作为其实例可以提到的是具有至少两种的环氧,异氰酸酯,羟基和 / 或酯基的化合物或者是具有至少两种烯键式或者炔键式不饱和基团的化合物。作为组分 (a1) 优选给出的是一种组分,在其中所述的乙烯基醚,缩醛和 / 或烷氧基硅烷化合物是通过加成反应,通过反应性基团(例如氨基,羟基,硫醇,氢化物,环氧和 / 或异氰酸酯基团)而共价键合到醇酸树脂。为此目的,所述的化合物必须具有至少一种能够与醇酸树脂中存在的反应性基团形成加合物的基团。

[0281] 为了将乙烯基醚基团引入到醇酸树脂中而使用乙烯氧基烷基化合物,该化合物的烷基基团是被反应性基团例如羟基,氨基,环氧或者异氰酸酯基团取代的,其能够与醇酸树脂中存在的一种或多种反应性基团形成加合物。

[0282] 作为组分 (a1) 优选给出的是这样的组合物,在其中醇酸树脂中所存在的氧化干燥基团数与在酸存在下为反应性的基团的数目之比是 1/10-15/1,尤其是 1/3-5/1。代替单个的改性醇酸树脂,还可以使用多种醇酸树脂,并且一种醇酸树脂是高度改性的,而其它醇酸树脂是较少改性的或者根本未改性的。

[0283] 能够共价键合到醇酸树脂上的乙烯基醚化合物的实例是乙二醇单乙烯基醚,丁二醇单乙烯基醚,己二醇单乙烯基醚,三甘醇单乙烯基醚,环己烷二甲醇单乙烯基醚,2-乙基己二醇单乙烯基醚,聚四氢呋喃单乙烯基醚,四甘醇单乙烯基醚,三羟甲基丙烷二乙烯基醚和氨基丙基乙烯基醚。

[0284] 加合物可以例如如下来形成:将含有羟基或者氨基的乙烯基醚化合物与过量的二异氰酸酯反应,随后将该含自由异氰酸酯基团的加合物与醇酸树脂的自由羟基基团进行反应。优选使用一种方法,在其中首先将醇酸树脂的自由羟基基团与过量的多异氰酸酯进行反应,然后将自由异氰酸酯基团与含有氨基或者羟基的乙烯基醚化合物反应。代替二异氰酸酯,还可以使用二酯。将醇酸树脂中存在的羟基基团与过量的二酯进行酯交换反应,随后将剩余的酯基分别与羟基官能化的乙烯基醚化合物或者氨基官能化的乙烯基醚化合物进行酯交换或者转酰氨基反应,产生乙烯基醚官能化的醇酸树脂。还可以在制备醇酸树脂过程中,在羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯例如甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)存在下进行所述的制备,来将(甲基)丙烯酸酯基团引入到醇酸树脂中,然后将因此官能化的醇酸树脂依靠迈克尔反应与含乙烯基醚基团的化合物和含伯氨基基团的化合物进行反应,随后与例如异氰酸酯化合物进行反应,来获得非碱性的氮原子。

[0285] 这样的反应的一个实例描述在例如 W099/47617 中。蓖麻碱脂肪酸与二季戊四醇进行酯化,随后以合适的比例进行自由羟基与丙二酸二乙酯和 4-羟丁基乙烯基醚的酯交换反应,产生适于作为组分 (a1) 的乙烯基醚官能化的醇酸树脂。

[0286] 为了制备缩醛官能化的醇酸树脂,通常使用用氨基基团官能化的二烷基缩醛。合适的缩醛化合物的实例包括 4-氨基丁醛二甲基缩醛和 4-氨基丁醛二乙基缩醛。醇酸树脂是通过将氨基缩醛单体加成到用异氰酸酯基团、用低沸点醇酯基或者用(甲基)丙烯酸酯基团官能化的醇酸树脂上来进行改性的。所形成的二烷基缩醛改性的醇酸树脂可以混入到高固体含量和低粘度的涂料组合物中。缩醛官能化的醇酸树脂的制备还可以通过将羟基缩醛与醇酸树脂的羧基基团反应来进行,或者通过将二异氰酸酯或者二酯化合物与醇酸树脂的羟基基团反应来进行。

[0287] 这种制备方法的一个实例描述在 W099/47617 中,例如进行羟基官能化的醇酸树脂与丙二酸二乙酯的酯交换反应,随后以合适的比例进行自由酯基与 4-氨基丁醛二甲基缩醛的转酰氨基反应。所形成的缩醛改性的醇酸树脂适于作为组分 (a1)。

[0288] 为了将烷氧基硅烷基团引入到醇酸树脂中,使用具有一种或多种反应性基团的硅氧烷化合物,其随后与一种或多种构成醇酸树脂的成分进行反应。这些是例如下式的烷氧基硅烷: $(E)_a-Si(R_{10})_b(R_{20})_c$,

[0289] 其中 R_{10} 是烷氧基或者氧亚烷基烷氧基或者,当 E 是氢时, R_{10} 是卤素,

[0290] R_{20} 是一种脂肪族的、脂环族的或者芳香族基团,和 E 是氢或者用氨基,异氰酸酯,巯基或者环氧基团取代的烷基基团;a 是 1-3, b 是 1-3, c 是 0-2,并且 $a+b+c = 4$ 。

[0291] R_{10} 优选是在烷氧基基团中具有 1-4 个碳原子的烷氧基基团,和

[0292] R_{20} 优选是具有不大于 18 个碳原子的基团。

[0293] 合适的硅氧烷化合物的实例是 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,聚乙二醇醚改性的氨基硅烷,3-氨基丙基三甲氧基硅烷,3-氨基丙基三甲氧基乙氧基乙氧基硅烷,3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,N-2-氨基乙基-3-氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷,N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,3-脲基丙基-三乙氧基硅烷,3,4,5-二氢咪唑-1-基-丙基三乙氧基硅烷,3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷,三乙氧基硅烷,二乙氧基甲基硅烷,二甲氧基甲基硅烷,三甲氧基硅烷,三氯硅烷,三碘硅烷,三溴硅烷,二氯甲基硅烷和二溴甲基硅烷。

[0294] 醇酸树脂可以例如通过将氨基改性的烷氧基硅烷插入到用多异氰酸酯或者低沸点醇的聚酯改性的醇酸树脂中来进行改性。氢化物官能化的烷氧基硅烷可以直接键合到醇酸树脂上,即没有束缚分子例如二异氰酸酯或者二酯的改性,所述的直接键合是通过将含有甲硅烷基氢化物基团的化合物加成到醇酸树脂的烯键式不饱和基团来进行的。该加成反应是用过渡元素金属催化的。在该方法中,优选使用卤化的甲硅烷基氢化物,并且为了终止所述的加成反应,用低沸点醇将该卤化的甲硅烷基氢化物转化为烷氧基硅烷化合物。该加成反应有利的是在不存在空间位阻基团下进行的,并且当烯键式不饱和基团是端基时能够最佳的来进行,例如在该情况中,与 10-癸烯酸的酯来进行。

[0295] 制备烷氧基硅氧烷改性的醇酸树脂的实例描述在 W099/47617 中。进行羟基官能化的醇酸树脂与丙二酸二乙酯的酯化反应,随后以合适的比例进行自由酯基与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的转酰氨基反应,产生烷氧基硅烷改性的醇酸树脂。羟基改性的醇酸树脂还可以与过量的异佛尔酮二异氰酸酯反应,然后将自由的异氰酸酯基团与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷进行反应。通过所述的方法获得的烷氧基硅氧烷改性的醇酸树脂都适用于组分

(a1) 中。

[0296] 当将自由基可聚合的组分加入到本发明的配料中时,还可以有利的加入合适的自由基光引发剂或者这样的光引发剂的混合物,例如樟脑醌;苯甲酮及其衍生物,ESACURE T[®]ZT[®],获自 Lamberti,一种 2,4,6-三甲基苯甲酮和 4-甲基苯甲酮的混合物,Darocur[®] BP,苯甲酮,2-甲基苯甲酮,3-甲基苯甲酮,4-甲基苯甲酮,2,4,6-三甲基苯甲酮,3-甲基-4'-苯基苯甲酮,2,4,6-三甲基-4'-苯基苯甲酮,2-甲氧基羰基苯甲酮 4,4'-双(氯甲基)苯甲酮,4-氯苯甲酮,4-苯基苯甲酮,3,3'-二甲基-4-甲氧基苯甲酮,[4-(4-甲基苯基硫代)苯基]-苯甲酮,甲基-2-苯甲酰安息香酸酯,3-甲基-4'-苯基苯甲酮,2,4,6-三甲基-4'-苯基苯甲酮,4,4'-双(二甲基氨基)苯甲酮,4,4'-双(二乙基氨基)苯甲酮等等,苯乙酮及其衍生物,例如 1-羟基环己基苯基酮(IRGACURE[®] 184)或者 IRGACURE[®] 500(一种 IRGACURE[®] 184 和苯甲酮的混合物);或者 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(DAROCUR[®] 1173),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-1-酮,4-芳酰基-1,3-二氧戊环,1-(4-十二烷基苯甲酰)-1-羟基-1-甲基乙烷,1-(4-异丙基苯甲酰)-1-羟基-1-甲基乙烷, α -羟基-或者 α -氨基-苯乙酮例如诸如,2-甲基-1[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(IRGACURE[®] 907),2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1(IrGACURE[®] 369),2-二甲基-氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮(IRGACURE[®] 379),(4-(2-羟乙基)氨基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷),(3,4-二甲氧基苯甲酰)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷,1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE[®] 2959),2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE[®] 651),2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮(IRGACURE[®] 127),2-苄基-1-(3,4-二甲氧基-苯基)-2-二甲基氨基-丁-1-酮,2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰)-苯氧基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮,由 F. Lamberti 提供的 ESACURE[®] KIP,2-羟基-1-{1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰)-苯基]-1,3,3-三甲基-茛-5-基}-2-甲基-丙-1-酮;苯偶姻烷基醚和苯偶酰酮缩醇,例如诸如苯偶酰二甲基酮缩醇,苯甲酰甲酸酯及其衍生物,例如氧代苯基乙酸 2-[2-(2-氧代-2-苯基-乙酰氧基)-乙氧基]-乙基酯(IRGACURE[®] 754);单-或者双-酰基氧化膦,例如诸如,(2,4,6-三甲基-苯甲酰)-苯基-氧化膦(DAROCUR[®] TP0),双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)氧化膦,双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基-氧化膦(IRGACURE[®] 819)或者双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦;或者肟酯类,例如 1,2-辛二酮 1-[4-(苯基硫代)苯基]-2-(0-苯甲酰肟)(IRGACURE[®] OXE01),乙酮 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肟)(IRGACURE[®] OXE02),9H-噻吨-2-甲醛 9-氧代-2-(0-乙酰基肟),过酸酯类例如如 EP126541 中所述的苯甲酮四羧基过酸酯,以及任何其它本领域技术人员已知的自由基光引发剂。DAROCUR[®]和 IRGACURE[®]化合物获自 Ciba Specialty Chemicals。

[0297] 其它另外的组分可以是例如羟基官能化的组分,例如醇,聚酯多元醇,聚醚多元醇,含羟基基团的聚氨酯,蓖麻油等等。其实例包括脂肪族的和脂环族的多元醇,例如具有

优选 2-12 个 C 原子的亚烷基二醇,例如乙二醇,1,2- 或者 1,3- 丙二醇,1,2-,1,3- 或者 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,分子量优选是 200-1500 的聚乙二醇,1,3- 环戊二醇,1,2-,1,3- 或者 1,4- 环己二醇,1,4- 二羟甲基环己烷,甘油,三(β-羟基乙基)胺,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,季戊四醇,二季戊四醇和山梨糖醇。该多元醇可以用一种羧酸或者用不同的不饱和羧酸进行部分的或者完全的酯化的,并且在偏酯中,自由羟基基团可以进行改性,例如进行醚化或者用其它羧酸酯化。酯类的实例包括:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯,二甲基丙烯酸丁二醇酯,二甲基丙烯酸三甘醇酯,二丙烯酸四甘醇酯,二丙烯酸季戊四醇酯,三丙烯酸季戊四醇酯,四丙烯酸季戊四醇酯,二丙烯酸二季戊四醇酯,三丙烯酸二季戊四醇酯,四丙烯酸二季戊四醇酯,五丙烯酸二季戊四醇酯,六丙烯酸二季戊四醇酯,八丙烯酸三季戊四醇酯,二甲基丙烯酸季戊四醇酯,三甲基丙烯酸季戊四醇酯,二甲基丙烯酸二季戊四醇酯,四甲基丙烯酸二季戊四醇酯,八甲基丙烯酸三季戊四醇酯,二衣康酸季戊四醇酯,三衣康酸二季戊四醇酯,五衣康酸二季戊四醇酯,六衣康酸二季戊四醇酯,二丙烯酸乙二醇酯,二丙烯酸 1,3- 丁二醇酯,二甲基丙烯酸 1,3- 丁二醇酯,二衣康酸 1,4- 丁二醇酯,三丙烯酸山梨糖醇酯,四丙烯酸山梨糖醇酯,季戊四醇改性的三丙烯酸酯,四甲基丙烯酸山梨糖醇酯,五丙烯酸山梨糖醇酯,六丙烯酸山梨糖醇酯,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的酯类低聚物,二丙烯酸甘油酯和三丙烯酸甘油酯,1,4- 环己烷二丙烯酸酯,分子量为 200-1500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯,或者它们的混合物。

[0298] 式 I 的铈盐化合物还可以例如用作含硅氧烷基团的树脂用的光活化硬化剂。这些树脂可以例如通过酸催化的水解来进行自缩合反应,或者可以用第二树脂组分来进行交联,该第二树脂是例如诸如多官能化醇,含羟基基团的丙烯酸或者聚酯树脂,部分水解的聚乙烯缩醛或者聚乙烯醇。该类型的缩聚的聚硅氧烷描述在例如 J. J. Lebrun, H. Pode, *Comprehensive Polymer Science* 第 5 卷第 593 页, Pergamon Press, Oxford, 1989 中。

[0299] 在酸作用下其在显影剂中的溶解性被提高的化合物(即组分(a2))的实例包括低聚物、聚合物和可以通过例如下面的单体共聚来获得的共聚物:非成环的或者成环的仲和叔烷基的(甲基)丙烯酸酯,例如丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,(甲基)丙烯酸 3- 氧代- 环己酯,(甲基)丙烯酸四氢吡喃基酯,(甲基)丙烯酸 2- 甲基-2- 金刚烷基酯,(甲基)丙烯酸环己基酯,(甲基)丙烯酸降冰片烷基酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,5- 降冰片烯-2- 叔丁基酯,(甲基)丙烯酸 8- 乙基-8 三环癸基酯,丙烯酸(2- 四氢- 吡喃基)氧降冰片醇酯,甲基丙烯酸(2- 四氢吡喃基)氧甲基三环十二烷基甲醇酯,三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酸甲酯,丙烯酸(2- 四氢吡喃基)氧降冰片烷基醇酯,甲基丙烯酸(2- 四氢吡喃基)氧甲基三环十二烷基甲醇酯,三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酸甲酯,邻- / 间- / 对-(3- 氧代环己氧基)苯乙烯,邻- / 间- / 对-(1- 甲基-1- 苯基乙氧基)苯乙烯,邻- / 间- / 对- 四氢吡喃氧基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 金刚烷氧基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 环己氧基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 降冰片烷氧基苯基苯乙烯,非成环的或者成环的烷氧基羰基苯基苯乙烯,例如邻- / 间- / 对- 叔丁氧基羰基苯基苯乙烯,邻- / 间- / 对-(3- 氧代环己氧基羰基)苯基苯乙烯,邻- / 间- / 对-(1- 甲基-1- 苯基乙氧基羰基)苯基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 四氢吡喃氧基羰基苯基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 金刚烷氧基羰基苯基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 环己氧基羰基苯基苯乙烯,邻- / 间- / 对- 降冰片烷氧基羰基苯基苯乙烯,非成环的或者成环的烷氧基羰基氧苯基苯乙烯,例如邻- /

间-/对-叔丁氧基羰基氧苯乙炔,邻-/间-/对-(3-氧代环己氧基羰基氧)苯乙炔,邻-/间-/对-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基氧)-苯乙炔,邻-/间-/对-四氢吡喃氧基羰基氧苯乙炔,邻-/间-/对-金刚烷氧基羰基-氧苯乙炔,邻-/间-/对-环己氧基羰基氧苯乙炔,邻-/间-/对-降冰片烷氧基羰基氧-苯乙炔,非成环的或者成环的烷氧基羰基烷氧基苯乙炔,例如邻-/间-/对-丁氧基羰基-甲氧基苯乙炔,对叔丁氧基羰基甲氧基苯乙炔,邻-/间-/对-(3-氧代环己氧基羰基甲氧基)苯乙炔,邻-/间-/对-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基甲氧基)苯乙炔,邻-/间-/对-四氢吡喃氧基羰基甲氧基苯乙炔,邻-/间-/对-金刚烷氧基羰基甲氧基-苯乙炔,邻-/间-/对-环己氧基羰基甲氧基苯乙炔,邻-/间-/对-降冰片烷氧基羰基甲氧基苯乙炔,三甲基甲硅烷氧基苯乙炔,二甲基(丁基)甲硅烷氧基苯乙炔,不饱和烷基醋酸酯,例如醋酸异丙烯酯及其衍生物,5-降冰片烯基-2-叔丁基酯;以及带有酸不稳定的基团的具有低活化能的单体,例如诸如,对-或者间-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基-1-甲基-丙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基乙氧基)-甲基苯乙炔,对-或者间-(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-乙氧基-1-甲基-乙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-乙氧基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-乙氧基乙氧基)-甲基苯乙炔,对-(1-乙氧基苯基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-正丙氧基乙氧基)-苯乙炔,对-或者间-(1-正丙氧基乙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基-1-甲基乙氧基)-苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基乙氧基)-苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基乙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基-1-甲基-丙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基-1-甲基丙氧基)-甲基苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基丙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-异丙氧基丙氧基)-甲基苯乙炔,对-或者间-(1-正丁氧基-1-甲基-乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-正丁氧基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-异丁氧基-1-甲基-乙氧基)-苯乙炔,对-或者间-(1-叔丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-正戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-异戊基氧-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-正己氧基-1-甲基-乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-环己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙炔,对-或者间-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙炔,对-或者间-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙炔,对-或者间-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)-苯乙炔,对-或者间-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙炔。具有烷氧基烷氧基酯酸不稳定基团的聚合物的进一步的实例可以在 US5225316 和 EP829766 中找到。具有缩醛保护基团的聚合物的实例描述在例如下面的文献中:US5670299, EP780732, US5627006, US5558976, US5558971, US5468589, EP704762, EP762206, EP342498, EP553737 和 ACSSymp. Ser. 614, Microelectronics Technology, 第 35-55 页 (1995), J. Photopolymer Sci.

Technol. 第 10 卷第 4 期 (1997), 第 571-578 页, J. Photopolymer Sci. Technol. 第 12 卷第 4 期 (1999) 第 591-599 页和“Proceedings of SPIE”, Advances in Resist Technology and Processing XVII, 第 3999 卷第一部分第 579-590 页, 2000 年 2 月 28 日 -3 月 1 日。但是, 适于本发明的组合物的聚合物不局限于此。

[0300] 具有酸不稳定基团的单体在适当之处还可以与其它不带有酸不稳定的可自由基聚合的单体进行共聚来形成特定的溶解性和粘合性, 该其它的单体是例如诸如苯乙烯, 丙烯腈, (甲基) 丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸, 4- 羟基 - 苯乙烯, 4- 乙酰氧基苯乙烯, 4- 甲氧基苯乙烯, 4- 乙烯基环己醇, 降冰片烯, 乙基降冰片烯和马来酸酐。可选择的, 该酸不稳定基团可以仅仅在随后的类聚合物反应中引入。本领域技术人员还已知的是所述的预聚物可以在这样的类聚合物反应之前, 以目标的方式, 例如通过部分氢化、部分烷基化、部分乙酰化来进行改性。也就是说, 在每种情况中, 具有酸不稳定基团的聚合物不必通过单体共聚来合成。

[0301] 还可以如下面文献中所述来引入酸不稳定交联: 例如 H. -T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz 和 A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), 第 78-94 页, 1997; H. -T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth 和 J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, 第 9 卷, (1996), 573-586。从热稳定性的观点来说, 这样的酸交联体系在抗蚀剂应用中是优选的。这样的酸不稳定交联还可以通过将含苯酚基聚合物例如诸如 4- 羟基苯乙烯共聚物与二 - 和多 - 官能化乙烯基醚进行反应来获得。

[0302] 通过与酸反应提高它们在碱性显影剂中的溶解性的组分 (a2) 的其它实例是单体化合物, 例如诸如含羧酸和酚基的化合物, 在其中羧基或者酚 OH 基已经分别用酸不稳定保护性基团进行了封闭。这样的酸不稳定封闭可以例如通过将羧基基团转化为叔丁基酯基, 2- 甲基 -2- 金刚烷基酯基, 8- 乙基 -8 三环癸基酯基, 四氢吡喃基酯基或者一些其它酸可分裂酯基来进行。酚 OH 基团可以根据已知的方法, 通过转化为例如酸可分裂的碳酸叔丁酯基团、甲硅烷基醚、缩醛基团和酮缩醇基团来进行封闭。

[0303] 本发明还涉及一种辐射敏感性组合物, 其中组分 (a2) 是至少一种选自下面的化合物: 脂环族共聚物, 含 4- 羟基 - 苯基基团的共聚物, 含马来酸酐的共聚物和含丙烯酸 -、丙烯酸酯 - 和甲基丙烯酸酯的共聚物, 条件是这些共聚物带有在与酸反应后, 提高所述的聚合物在碱性显影剂中的溶解度的官能团。

[0304] 在根据本发明的组合物中, 光引发剂 (b) 有利的用量基于该组合物是 0.05% -15%, 例如 0.5% -10%, 优选 1% -5%。

[0305] 根据本发明的组合物可以用于许多应用中, 例如用于可阳离子辐射固化的印刷油墨中, 可阳离子辐射固化的涂料化合物中 (其可以或者可以不进行颜料着色), 可阳离子辐射固化粘合剂中, 涂料和模塑品中, 包括玻璃纤维增强的和碳纤维增强的复合材料以及印刷线路板的内层和外层。

[0306] 根据本发明的组合物还包括粘合剂, 例如用于多功能数码光盘 (DVD) 制造中的粘合剂粘合 (DVD 粘合), 并且描述在例如: W099/66506, W099/63017, JP11241055 A2 Heisei, JP11181391 A2 Heisei, W098/31765 中, 以及用作柔性包装的可辐射固化层压粘合剂 (参见例如 US5328940), 光学粘合剂 (例如德国专利申请 DD225985) 和压敏粘合剂 (例如

US4988741 和 EP115870)。

[0307] 根据本发明的组合物有利的用在需要对纸张,玻璃,金属,硅,聚碳酸酯,丙烯酸酯聚合物和其它聚合物基底具有良好的粘合力的硬化涂层、粘合剂结合或者光聚合的尺寸稳定的三维模塑品(例如快速原型化)之处,并且其在固化过程中仅仅表现出轻微的收缩。

[0308] 取决于本发明的式 I 化合物的应用种类,可以有利的加入适当的另外的添加剂,敏化剂和/或光引发剂。这样的添加剂、敏化剂和光引发剂是本领域常规的,并且是本领域技术人员已知的。

[0309] 因此还优选给出的是一种上述的组合物,其除了组分(a1)或者(a2)和(b)之外,还包含另外的添加剂(c)和/或敏化剂化合物(d)和任选的另外的光引发剂(e)。

[0310] 所述的可光聚合混合物可以包含除了光引发剂之外的不同的添加剂(c)。其实例包括热抑制剂(thermal inhibitor)、光稳定剂、荧光增白剂、填料和颜料,以及白色和彩色的颜料、染料、抗静电剂、附着力促进剂、润湿剂、流动助剂、润滑剂、蜡、防粘剂、分散剂、乳化剂、抗氧化剂;填料例如滑石、石膏、硅酸、金红石、炭黑、氧化锌、氧化铁;反应促进剂、增稠剂、消光剂、消泡剂,和其它在例如油漆和涂料工艺中常规的辅助剂。

[0311] 所述的配料还可以包含染料和/或白色或者彩色颜料作为另外的添加剂(c)。取决于目标的用途,可以使用无机和有机颜料二者。这样的添加剂是本领域技术人员已知的;其一些实例是二氧化钛颜料,例如金红石型或者锐钛矿型,炭黑,氧化锌,例如锌白,氧化铁,例如氧化铁黄,氧化铁红,铬黄,铬绿,钛镍黄,群青色,钴蓝,钒酸铋,镉黄和镉红。有机颜料的实例是单-或者双-偶氮染料,和其金属络合物,酞菁颜料,多环颜料,例如诸如花,葱醌,硫靛蓝,喹吖酮和三苯基甲烷染料,以及二酮吡咯并吡咯,异吲哚啉酮,例如四氯异吲哚啉酮,异吲哚啉,二噁嗪,苯并咪唑酮和喹诺酞酮颜料。

[0312] 颜料可以单独或者以混合物的形式用于配料中。根据目标的用途,颜料以本领域常规的用量加入到配料中,例如以基于总重量的1-60重量%,或者10-30重量%的量加入。

[0313] 所述的配料还可以例如包含不同种类的有机染料。其实例包括偶氮染料,次甲基染料,葱醌染料和金属络合物染料。常规的浓度是例如0.1-20%,特别是1-5%,基于总重量。

[0314] 可以选择所加入的颜料,潜在的颜料或者染料或者这样的颜料和染料的不同的着色前体,目的是它们在酸存在下发生变色,所述的酸是由于碘鎓盐受到照射而形成的。这样的组合物因此通过变色来显示它们已经受到了照射,并可以例如作为照射剂量指示剂用于例如UV辐射、电子束、X射线等等。

[0315] 添加剂的选择将取决于所讨论的应用领域和该领域所期望的性能。上述的添加剂(c)是本领域常规的,并因此以本领域的常规量来使用。

[0316] 本发明组合物的组分(c)还可以包含用于式 I 化合物的稳定剂,例如描述在 W005/070989 中的作为碘鎓盐稳定剂的来自位阻硝酰基或者亚磷酸酯类型的稳定剂。

[0317] 所述的稳定剂化合物的实例是例如在 US6444733 中所公开的有机磷稳定剂,该公开在此引入作为参考。有机磷稳定剂是已知的并且许多是市售的。所述的稳定剂化合物其它的实例是位阻硝酰基稳定剂,或者位阻硝基氧,其同样是本领域公知的并且公开在例如 US6337426 和 US5254760 中,这两个相关的公开在此引入作为参考。

[0318] 其它合适的用于式 I 的铈盐的稳定剂(c)是例如公开在 W099/35188 中。实例是

叔胺和空间位阻胺,例如由 Ciba Specialty Chemicals 所提供的TINUVIN®产品,特别是TINUVIN® 144 和TINUVIN® 292。

[0319] 光聚合的加速也可以通过加入作为另外的添加剂 (d) 的光敏化剂来进行,该光敏化剂改变或者拓宽了光谱感光性。这些特别是芳香族羰基化合物,例如诸如苯甲酮,噻吨酮,以及同样特别的异丙基噻吨酮,吩噻嗪衍生物,葱醌和 3- 酰基香豆素衍生物,三联苯,二苯乙烯酮,和 3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉,樟脑醌,以及曙红,若丹明和赤藓红染料,和葱衍生物,例如诸如 9- 甲基葱,9,10- 二甲基葱,9,10- 二乙氧基葱,9,10- 二丁氧基葱,9- 甲氧基葱,9- 葱甲醇,尤其是 9,10- 二甲氧基-2- 乙基葱,9,10- 二丁氧基葱和 9,10- 二乙氧基葱。另外合适的光敏化剂例如在 W098/47046 中提到的。

[0320] 本发明的主题还是上述的辐射敏感组合物,除了组分 (a1) 或者 (a2) 和 (b) 之外,其还包含至少一种敏化剂化合物 (d),特别是苯甲酮,噻吨酮,葱或者其衍生物。

[0321] 合适的光敏化剂 (d) 进一步的实例公开在 W006/008251 第 36 页第 30 行到第 38 页第 8 行,该公开在此引入作为参考。

[0322] 还可以在组合物中使用电子给体化合物,例如诸如烷基-和芳基-胺给体化合物。这样的化合物是例如 4- 二甲基氨基安息香酸,4- 二甲基氨基安息香酸乙酯,3- 二甲基氨基安息香酸,4- 二甲基氨基苯偶姻,4- 二甲基氨基苯甲醛,4- 二甲基氨基苯腈和 1,2,4 三甲氧基苯。这样的给体化合物优选的使用浓度是 0.01-5%,尤其是 0.05-0.50% 的浓度,基于所述的配料。

[0323] 上述的敏化剂 (d) 是本领域常规的,并因此以本领域常规的量来使用,优选使用浓度是 0.05-5%,尤其是 0.1-2% 的浓度,基于所述的组合物。

[0324] 根据本发明的组合物可以另外的包含另外的光引发剂 (e),例如诸如作为共引发剂的阳离子性光引发剂,光成酸剂和自由基光引发剂,它们的量是 0.01-15%,优选 0.1-5%。

[0325] 阳离子性光引发剂和成酸剂的实例是磷盐,重氮盐,吡啶鎓盐,碘鎓盐,例如诸如甲基苯基枯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸酯,4-[(2-羟基-十四烷氧基)苯基]苯基碘鎓六氟锑酸酯或者六氟磷酸酯(SarCat® CD1012;Sartomer),甲基苯基枯基碘鎓六氟磷酸酯,4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸酯(IRGACURE® 250,Ciba Specialty Chemicals),4-辛氧基苯基苯基碘鎓六氟磷酸酯或者六氟锑酸酯,双(十二烷基苯基)碘鎓六氟锑酸酯或者六氟磷酸酯,双(4-甲基苯基)碘鎓六氟磷酸酯,双(4-甲氧基-苯基)碘鎓六氟磷酸酯,4-甲基苯基-4'-乙氧基苯基碘鎓六氟磷酸酯,4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎓六氟磷酸酯,4-甲基苯基-4'-苯氧基苯基碘鎓六氟磷酸酯。在所提到的全部的碘鎓盐中,带有其它阴离子的化合物当然也是合适的;另外的铯盐例如可以在以下的商标名下获得:CYRACURE® UVI-6990,CYRACURE® UVI-6974(Union Carbide),DEGACURE® KI85(Degussa),SP-55,SP-150,SP-170(Asahi Denka),GEUVE1014(General Electric),SarCat® KI-85(=三芳基铯六氟磷酸酯;Sartomer),SarCat® CD1010(=混合的三芳基铯六氟锑酸酯;Sartomer);SarCat® CD1011(=混合的三芳基铯六氟磷酸酯;Sartomer);二茂铁鎓盐,例如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)-铁-II六氟磷酸酯,磺酸硝基苄基酯,烷基-和芳基-N-磺酰氧基酰亚胺和另外已知的磺酸烷基酯,磺酸卤代烷酯,1,2-二砷,磺酸肟酯,苯偶姻甲苯磺酸酯,甲基苯磺酰氧

基-2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和另外已知的 β -酮砜, β -磺酰基砜,双(烷基磺酰基)重氮甲烷,双(4-叔丁基-苯基-磺酰基)-重氮甲烷,苯甲酰-甲苯磺酰基-重氮甲烷,磺酸亚氨基和亚氨基-磺酸酯和三氯甲基-三嗪和其它的含卤代烷基基团的化合物。进一步合适的另外的光潜酸(b1)的实例包括在W004/074242的第38页第10行到第41页第14行给出的阳离子光引发剂和成酸剂的实例,以及在W004/074242的实施例中公开的化合物,该相关的公开在此引入作为参考。

[0326] 作为共引发剂的自由基光引发剂的实例是上述的化合物。

[0327] 根据本发明的组合物可以用于多种目的,例如作为印刷油墨,例如丝网印刷油墨,苯胺印刷油墨或者平版印刷油墨,作为透明清漆,作为着色的表面涂料组合物,作为白色表面涂料组合物,例如用于木材或者金属,作为粉末涂料组合物,作为油漆,和其它物质一起用于纸张、木材、金属或者塑料,作为日光可固化油漆用于标记结构和道路,用于照相复制方法,用于全息记录材料,用于图像记录方法或者用于生产可以用有机溶剂或者用水性碱性介质显影的印刷板,用于生产丝网印刷用的掩模,作为牙齿填充化合物,作为辐射可固化粘合剂,作为压敏粘合剂,作为防粘涂料,作为层压树脂,作为光致抗蚀剂,例如电镀抗蚀剂,蚀刻抗蚀剂或者永久抗蚀剂,液体膜和干膜,作为光构造的电介质,和作为电子电路用的焊接掩模,作为抗蚀剂来制造任何屏蔽类型的彩色滤光片或者来产生在等离子体显示器和场致发光显示器制造加工中的结构,用来生产光开关,光栅(干涉光栅),用于电子元件的涂覆或者密封,例如作为电绝缘化合物,或者作为光纤用的涂料,用于卷材涂料,作为指示剂体系用于UV辐射、X射线和电子束,以及用于三维制品的制造中,例如用于立体平版印刷和用于复合材料中,例如用于用玻璃或者碳纤维或者石墨纤维增强的复合材料中。所述的组合物还适于制造光学透镜,例如接触镜或者菲涅耳透镜,以及用于制造医学装置,辅助器件或者植入体。

[0328] 根据本发明的可光固化组合物作为例如用于各种基底的涂料是合适的,所述的基底是例如木材、纺织品、纸张、陶瓷、玻璃、大理石、塑料例如聚酯,聚对苯二甲酸乙二酯,聚烯烃或者纤维素醋酸酯,特别是薄膜形式的基底,以及金属例如Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg或者Co和GaAs、Si或者SiO₂,向基底上施涂一种涂层或者通过成像曝光来产生图像,或者向基底上施涂结构化的抗蚀剂层。

[0329] 基底的涂覆可以通过向基底上施涂液体组合物、溶液或者悬浮液来进行。溶液中的溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的性质和涂覆方法。溶剂应当是惰性的,即它不应当参与组分的任何化学反应,并且应当在涂覆操作后,通过干燥能够再次除去。

[0330] 合适的溶剂的实例是酮类,醚类和酯类,例如甲乙酮,异丁基甲酮,环戊酮,环己酮,2-庚酮,甲基戊基酮,N-甲基吡咯烷酮, γ -丁内酯,二噁烷,四氢呋喃,2-甲氧基乙醇,2-乙氧基乙醇,1-甲氧基-2-丙醇,1,2-二甲氧基乙烷,醋酸乙酯,醋酸正丁酯,醋酸丙二醇单甲基醚酯,乳酸乙酯,碳酸丙烯酯和3-乙氧基-丙酸乙酯。

[0331] 在基底涂覆之后,溶剂通常通过干燥除去。

[0332] 所述的配料是通过已知的涂覆方法来均匀的施涂到基底上,例如通过旋涂、浸渍、刀涂、幕帘涂覆、刷涂或者喷涂,特别是通过静电喷涂以及反转辊涂覆,以及通过电泳沉积来涂覆。还可以将该光敏层施涂到一种临时的柔性载体上,然后经由层压将其转移涂覆到最终的基底上,例如覆铜印刷电路板。

[0333] 施涂量（涂层厚度）和基底（层载体）的类型取决于所期望的应用场合。涂层厚度通常包含下面的值：大约 $0.1\ \mu\text{m}$ – 大于 $100\ \mu\text{m}$ ，优选 $0.5\ \mu\text{m}$ – $50\ \mu\text{m}$ 。在例如通过立体平版印刷来制造三维制品中，可以获得的制品的尺寸仅仅受到曝光设备尺寸的限制。

[0334] 根据本发明的辐射敏感组合物被用作例如负性抗蚀剂，其具有非常高的感光性，并且其可以在水性碱介质中显影而不发生溶胀。它们适于作为光致抗蚀剂用于电子器件，例如电镀抗蚀剂，蚀刻抗蚀剂，并处于液体膜和干膜中，焊接抗蚀剂，作为抗蚀剂来制造任何屏蔽类型的彩色滤光片，或者来形成在等离子体显示器和场致发光显示器制造中的结构，用于制造印刷板，例如平版印刷板，用于制造活版印刷，平板印刷，凹版印刷，苯胺印刷或者丝网印刷模具用的印模，生产浮雕复印，例如用于生产盲字印文，用于生产邮票，用于模塑品的蚀刻或者用作制造集成电路中的微抗蚀剂。该组合物还可以用作可光构造的电介质，用于封装材料或者作为计算机芯片、印刷电路和其它电学或者电子元件制造中的绝缘涂层。用于涂覆基底的可能的层载体和加工条件因此是变化的。

[0335] 根据本发明的化合物还用于制造图像记录或者图像再现（复印，复制）用的单-或者多-层材料，其可以是单色的或者多色的。包括在其中的是用于全息信息存储用的材料，例如是全息图像或者三维全息数据存储用的材料。这样的材料还可以用在彩色测试系统中。在该工艺中还可以使用包含微胶囊的配料，以及生产图像，在曝光步骤之后可以进行加热步骤。这样的系统和工艺以及它们的用途描述在例如 US5376459 中。

[0336] 对于信息的照相记录来说这里使用例如聚酯膜，纤维素醋酸酯或者塑涂的纸张；对于平版印模来说，这里使用专门处理过的铝；对于生产印刷电路来说，这里使用覆铜层压材料；和对于生产集成的开关电路来说，这里使用硅晶片。照相材料和平版印模的层厚度通常是大约 $0.5\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$ ，印刷电路是 $1.0\ \mu\text{m}$ – 大约 $100\ \mu\text{m}$ 。

[0337] 本发明还涉及上述的式 I 化合物的用途，其用作下述物质制造中的辐射敏感酸给体：表面涂料组合物，耐刮擦涂料，抗污涂料，防雾涂料，防腐蚀涂料，粉末涂料组合物，印刷油墨，无压印刷油墨，喷墨印刷油墨，印刷板，牙齿化合物，用于牙齿的复合材料，复合材料，立体平版印刷树脂，粘合剂，防粘涂料，保形涂料，光纤涂料，彩色滤光片，抗蚀剂材料或者图像记录材料，全息法树脂。

[0338] 本发明还涉及一种涂覆的基底，其在至少一个表面上涂覆有根据本发明的组合物。

[0339] 本发明另外的主题是一种在电磁辐射或者电子束作用下光聚合或者交联可阳离子或者酸催化聚合的或者可交联的化合物的方法，在该方法中上述的式 I 的化合物用作光潜酸给体；以及涉及一种上述的方法，该方法用于制造表面涂料组合物，耐刮擦涂料，抗污涂料，防雾涂料，防腐蚀涂料，粉末涂料组合物，印刷油墨，无压印刷油墨，喷墨印刷油墨，印刷板，牙齿化合物，用于牙齿的复合材料，复合材料，立体平版印刷树脂，粘合剂，防粘涂料，保形涂料，光纤涂料，彩色滤光片，抗蚀剂材料或者图像记录材料，全息法树脂。

[0340] 措词“成像曝光”包括依靠激光束的曝光来通过包含预定图案的掩模的照射，所述的掩模是例如透明正片、金属掩模、在透明载体上的铬掩模，所述的激光束是例如通过计算机控制来在涂覆基底的表面上进行移动的，并且该移动是以产生图像的方式来进行的，并且用计算机控制的电子束（CTP）进行照射。图像还可以通过在两个束或者图像之间的干涉来产生，例如用于全息用途。其还可以使用液晶掩模，该掩模可以从像素到像素进行

激励来产生数字图像,例如如下面的文献中所述:A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre 的 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, 第 275-281 页和 K. -P. Nicolay 的 *Offset Printing* 1997, 6, 第 34-37 页中。

[0341] 如同已经提及的,式 I 的化合物特别是还可以用作光致抗蚀剂中的酸给体。抗蚀剂体系可以通过含有式 I 化合物的配料的成像曝光和随后的显影步骤来获得。术语“光致抗蚀剂”不局限于化学增强的抗蚀剂,而是还包括全部的这样的抗蚀剂材料,即,在其中反应是通过辐射化学产生酸而开始,并且该抗蚀剂材料在显影步骤中产生了曝光区域和未曝光区域之间的溶解性差异。例如,还包括例如如 US5998092 和 SPIE, 第 3999 卷第 569-578 页 (2000) 中所述的可以在水性介质中加工的抗蚀剂,以及例如如 SPIE, 第 3999 卷第 62-73 页 (2000) 所述的基于频哪醇重排的抗蚀剂。

[0342] 因此,本发明还涉及一种光致抗蚀剂,其包含作为辐射敏感的酸给体的式 I 的化合物。

[0343] 化学增强的光致抗蚀剂被理解为是一种抗蚀剂配料,在其中辐射敏感组分提供了催化量的酸,该酸随后催化该抗蚀剂的至少一种酸敏组分发生化学反应。这产生了该抗蚀剂的照射部分和未照射部分之间的溶解性差异。作为该方法的催化性的结果,酸分子可以在许多位置上引发反应,这是因为它通过该反应性聚合物基质从一个反应位点扩散到下一个反应位点,假定它没有被副反应捕捉或者消灭。因此甚至低的酸浓度也足以获得在抗蚀剂的照射部分和未照射部分之间的溶解性大的差异。因此通常仅仅加入少量的潜酸化合物是足够的。但是,潜酸给体在它们被照射之前必需是化学和热稳定的。该潜催化剂还必需容易溶解在液体抗蚀剂配料和固体抗蚀剂膜中,目的是避免粒子的形成,该粒子将对于抗蚀剂在微电子加工方法中的使用产生不利的影响。

[0344] 从上面的谈论中清楚的是潜酸给体的化学和热稳定性对于将它用于化学增强的光致抗蚀剂中来说是重要的。

[0345] 在抗蚀剂的曝光区域和未曝光区域之间的溶解性差异(其是由于酸催化反应的作用而产生的)取决于抗蚀剂中的其它组分。如果根据本发明的组合物包含了在照射之后和任选的在热后处理之后,提高该组合物在显影剂中的溶解性的组分,那么它就是一种正性光致抗蚀剂。

[0346] 本发明因此还涉及一种正性光致抗蚀剂。

[0347] 但是,如果组合物的组分在照射之后和任选的在热后处理之后,降低了在显影剂中的溶解性,则它是一种负性光致抗蚀剂。

[0348] 本发明因此还涉及一种负性光致抗蚀剂。

[0349] 关于化学增强的光致抗蚀剂的综述可以在例如下面的文献中找到:H. Ito, *IBM Journal of Research and Development*, 第 41 卷第 1/2 期第 69 页 (1997); H. Ito, *SPIE* 第 3678 卷第 2 页 (1999); 关于负性抗蚀剂可以在下面找到:J. M. Shaw 等人 *IBM Journal of Research and Development*, 第 41 卷第 1/2 期第 81 页 (1997)。

[0350] 在其中可以使用本发明的式 I 的化合物作为光潜酸给体的合适的负性和正性(例如化学增强的)抗蚀剂配料公开在 W004/074242 第 19 页最后一段到第 38 页第 7 行。所述的公开在此引入作为参考。

[0351] 很显然在抗蚀剂配料中的常规的添加剂 (c) 也可以加入到相应的包含本发明的

式 I 化合物的配料中。这样的添加剂的实例以本领域技术人员已知的常规量用于光致抗蚀剂中,并且它是例如染料,颜料,增塑剂,表面活性剂,流动改进剂,润湿剂,粘合力促进剂,触变剂,着色剂,填料,溶解促进剂,感光剂,酸增强剂,光谱敏化剂和有机碱化合物。另外还可以加入溶剂和表面活性剂。全部的公开内容在 W004/074242,第 41 页第 15 行到第 45 页第 4 行中给出。所述的公开在此引入作为参考。

[0352] 为了制备光致抗蚀剂,将适当的在溶剂中的本发明的组合物施涂到基底上,加热蒸发溶剂,并将涂覆的基底曝露到电磁辐射例如激光。

[0353] 曝光后以及如果需要在热处理之后,使用显影剂以本领域技术人员通常已知的方式除去组合物的曝光部位(在正性抗蚀剂的情况)或者组合物的未曝光部位(在负性抗蚀剂的情况)。任选在显影步骤之前进行另外的加热步骤。全部的公开内容在 W004/074242,第 45 页第 5 行到第 47 页第 8 行中给出。所述的公开在此引入作为参考。

[0354] 因此,本发明还涉及一种通过下面的步骤制造光致抗蚀剂的方法:

[0355] (1) 将上述组合物施涂到基底上;

[0356] (2) 将该组合物加热到 60°C -160°C 的温度;

[0357] (3) 用波长为 150nm-1500nm 的光进行成像曝光;

[0358] (4) 任选的将组合物加热到 60°C -160°C 的温度;和

[0359] (5) 随后用溶剂或者水性碱性显影剂进行显影。

[0360] 本发明还涉及上述的式 I 化合物的用途,其作为光潜酸给体用于聚合或者交联阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物或者用来在酸作用下提高化合物的溶解性,这提高了它们在显影剂中的溶解性,还涉及一种在电磁辐射作用下光聚合或者交联阳离子或者酸催化可聚合的或者可交联的化合物的方法,在该方法中式 I 的化合物被用作光潜酸给体。

[0361] 本发明另外的主题是一种上述的方法,该方法用于制造表面涂料组合物,包括耐刮擦涂料,抗污涂料,防雾涂料,抗污涂料,防腐蚀涂料,粉末涂料组合物,印刷油墨,包括喷墨印刷油墨印刷板的无压印刷油墨,包括复合材料的牙齿化合物,立体平版印刷树脂,粘合剂,防粘涂料(不粘涂料,尤其是硅不粘涂料),保形涂料,光纤涂料,彩色滤光片,抗蚀剂材料或者包括全息法树脂的图像记录材料。

[0362] 根据本发明的组合物(其包含式 I 的阳离子光引发剂)还可以用于 W002/064268 所述的真空沉积方法中。即,该光引发剂适于闪蒸真空沉积。因此,在一种从闪蒸真空沉积的阳离子可固化单体材料来形成固体聚合物结构的方法中,其包括下面的步骤:

[0363] (i) 制备阳离子可固化单体与热稳定的、在室温时化学失活的阳离子光引发剂的混合物;

[0364] (ii) 真空闪蒸所述的混合物来产生蒸汽;

[0365] (iii) 冷凝该蒸汽来产生一种膜;和

[0366] (iv) 将所述的膜曝露到辐射源来产生聚合物固体膜,

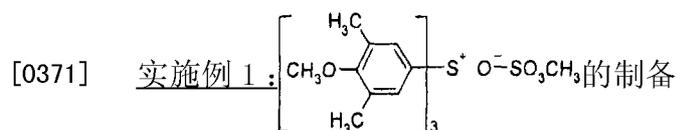
[0367] 所述的光引发剂是上述的式 I。

[0368] 用于所述的程序的合适的设备,以及具体涉及的单体描述在 W002/064268 中,其教导在此引入作为参考。

[0369] 用于释放出酸的 UV 照射通常是用下面波长的光来进行的:1nm-600nm,优选

10nm-600nm, 尤其是 100nm-600nm, 更具体是 150nm-500nm。合适的辐射存在于例如日光或者来自人工光源的光中。可以使用众多的广泛变化的光源类型。点光源和扁平性辐射器 (“灯毯”) 都是合适的。其实例包括炭弧灯、氙弧灯、中压 -、高压 - 和低压 - 水银灯, 适当时掺杂金属卤化物 (金属卤化物灯), 微波激励的金属蒸汽灯, 准分子灯, 超光化学荧光管, 荧光灯, 氙气白炽灯, 小电珠, 照相泛光灯, 发光二极管 (LED), 电子束和 X 射线。此外, 曝露于等离子体或者电晕对于活化本发明的光引发剂化合物来说也是合适的辐射。灯与待曝光的基底之间的距离可以根据目标应用以及灯的类型和强度来变化, 并且可以是例如 0cm-150cm, 或者 0.5cm-150cm, 优选 2cm-150cm。同样合适的是激光光源例如准分子灯。还可以使用在可见光区中的激光器。

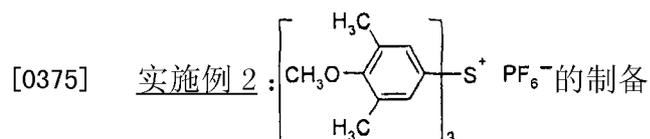
[0370] 下面的实施例更详细的说明本发明。除非另有指示, 否则在下面的说明书和权利要求中所述的份数和百分比是以重量为单位。这里具有大于 3 个碳原子烷基基团指的是没有提及任何的具体的异构体, 在每种情况中表示正异构体。



[0372] a) 在 2.5L 的反应器中将 355.50g 氯化铝悬浮在 600ml 的邻二氯苯中。然后加入 190g 的 2,6-二甲基酚, 将该混合物室温搅拌。在 20°C 的温度将 52.90g 亚硫酸氯和 20ml 邻二氯苯的混合物缓慢加入到所述的反应混合物中。将该反应混合物室温搅拌 3 小时, 然后将该混合物倾倒入 6 升的水/冰中。除去水层, 并将 6 升的己烷加入到有机相中, 这里三酞盐发生沉淀, 将其过滤。然后将该产物通过重结晶来纯化, 并直接用于甲基化反应 b) 中。

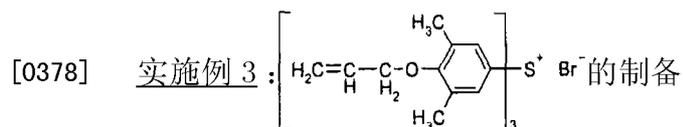
[0373] b) 在 350ml 反应容器中将 9.11g 上面的产物和 14.61g 碳酸钾悬浮在 30ml 的二甲基甲酰胺中。将该混合物加热到 85°C, 然后逐滴加入 13.33g 硫酸二甲酯。将该混合物在 90°C 搅拌 4 小时, 然后倾倒入水中。过滤沉淀物, 用二氯甲烷吸收, 水洗。干燥有机相并浓缩。将残留物通过柱色谱法纯化。

[0374] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.34 6H s, 3.77 9H s, 3.69 3H s, 2.32 18H s。



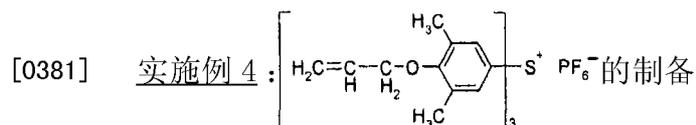
[0376] 将 4.48g 实施例 1 的化合物溶解在 50ml 二氯甲烷中。将 3.49g 六氟磷酸钾溶解在 50ml 水中。将这两个相混合并强力搅拌 2 小时。然后将有机相水洗两次, 干燥并蒸发。结晶该期望的化合物。

[0377] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, DMSO-d_6): 7.58 6H s, 3.76 9H s, 2.30 18H s。



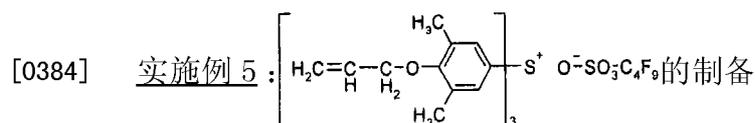
[0379] 将 20g 实施例 1a) 的化合物和 32.07g 的碳酸钾悬浮在 40ml 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中。将该混合物加热到 65°C, 然后逐滴加入 29.26g 的烯丙基溴。将该混合物在 70°C 搅拌另外 5 小时, 然后倾倒入水中。用乙酸乙酯萃取产物。干燥有机相。产物通过重结晶来纯化。

[0380] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.46 6H s, 6.11-6.02 3Hm, 5.42 3Hd, 5.29 3H d, 4.39 6H d, 2.35 18H s。



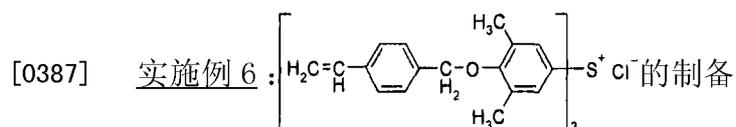
[0382] 将 5g 实施例 3) 的化合物溶解在 25ml 的二氯甲烷中。将 1.71g 硝酸银溶解在 10ml 水中并加入到第一种溶液中。将该混合物强力搅拌, 产生浅灰色沉淀物。将 1.85g 的六氟磷酸钾溶解在 20ml 水中并加入到该反应混合物中, 室温搅拌另外 1 小时。过滤该混合物, 分离有机相并用水清洗。将该有机相干燥并蒸发。获得期望的化合物。

[0383] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.28 6H s, 6.15-6.03 3Hm, 5.45 3Hd, 5.31 3H d, 4.41 6H d, 2.36 18H s。



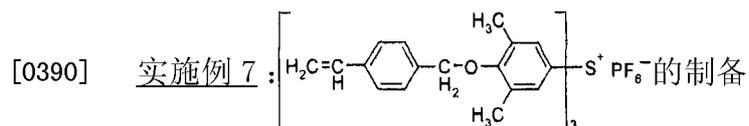
[0385] 类似于实施例 4) 所述的方法, 将实施例 3) 的化合物用全氟丁基磺酸钾 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$) 进行处理。

[0386] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.31 6H s, 6.13-6.03 3Hm, 5.43 3Hd, 5.32 3H d, 4.41 6H d, 2.35 18H s。



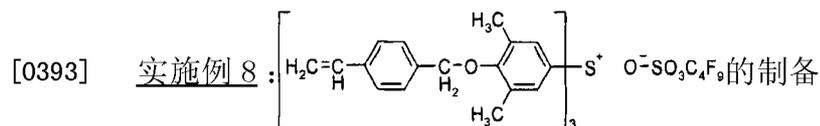
[0388] 类似于实施例 3) 所述的方法, 将实施例 1a) 的化合物用 4-氯亚甲基苯乙烯进行处理, 获得实施例 6) 的化合物。

[0389] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.54 6H s, 7.46 6H d, 7.40 6H d, 6.74 3H dxd, 5.79 3H d, 5.30 3H d, 4.90 6H s, 2.37 18H s。



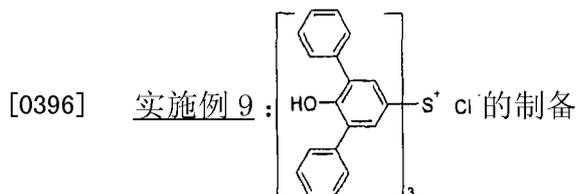
[0391] 类似于实施例 2) 所述的方法, 将实施例 6) 的化合物用六氟磷酸钾进行处理, 获得实施例 7) 的化合物。

[0392] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.46 6H d, 7.42 6H d, 7.32 6H s, 6.75 3H dxd, 5.80 3H d, 5.31 3H d, 4.93 6H s, 2.38 18H s。

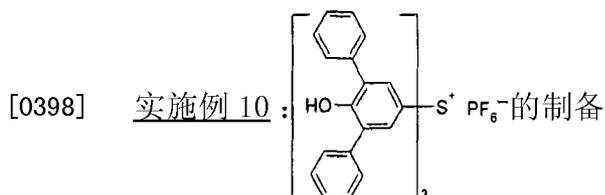


[0394] 类似于实施例 2) 所述的方法, 将实施例 6) 的化合物用全氟丁基磺酸钾 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$) 进行处理, 获得实施例 8) 的化合物。

[0395] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, CDCl_3): 7.47 6H d, 7.41 6H d, 7.37 6H s, 6.75 3H dxd, 5.80 3H d, 5.31 3H d, 4.91 6H s, 2.37 18H s。

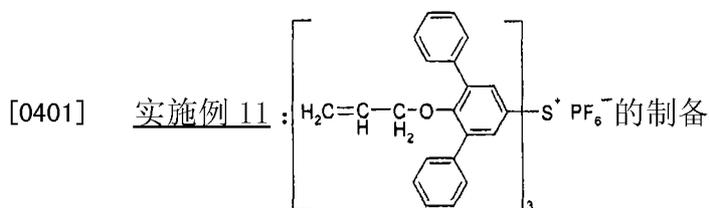


[0397] 在 350ml 磺化烧瓶中, 将 24.6g 的 2,6-二苯酚 (0.1mol) 悬浮在 150ml 的二氯甲烷中并冷却到 0°C。分批加入 14.7g 氯化铝 (0.11mol) 来产生一种粉红色的悬浮液。然后逐滴加入亚硫酸氟 (3.9g ; 33mmol)。反应混合物变成绿色并且悬浮的材料完全溶解。在 1.25h 之后, 使温度升高到 22°C 并将混合物另外搅拌 4.5h。将反应物质倾倒入冰 / 水 / HCl 混合物中, 用二氯甲烷萃取。将有机相用碳酸氢钠水溶液清洗到中性, 并蒸发。获得褐色粉末状的 23.3g (87%) 粗的氯化三 (2'-羟基-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基) 铯, 其不进行纯化而用于下面的步骤中。

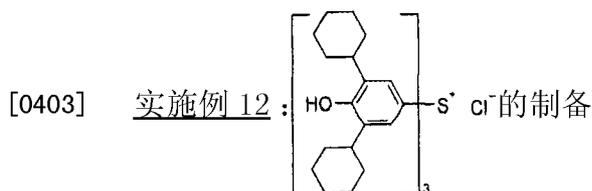


[0399] 将 8.0g 实施例 9 的产物在 100ml 甲醇中的溶液在搅拌下逐滴加入到溶解在 100ml 去离子水中的 2.21g 六氟磷酸钾中。1h 后, 过滤该淡黄色的悬浮液, 用几部分的去离子水进行清洗, 真空干燥。获得 8.76g (96%) 的六氟磷酸三 (2'-羟基-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基) 铯浅褐色粉末。

[0400] 元素分析 : C₅₄ H₃₉ O₃ S. PF₆; 计算为 : C71.05 ; H 4.31 % ; S3.51 %。测量为 : C69.32% ; H4.50% ; S3.98%。



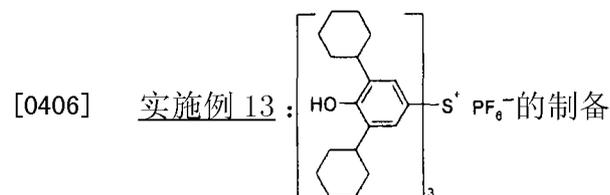
[0402] 在 200ml 磺化烧瓶中, 将 5.0g 实施例 9 的粗产物溶解在 70ml 的 50°C 的 DMF 中。加入碳酸钾 (2.85g) 和碘化钾 (大约 20mg), 随后加入 1.85g 的烯丙基氯。24h 之后, 将绿色反应混合物倾倒入水中, 用己烷振荡。过滤绿色沉淀物, 用己烷清洗, 并真空干燥。将粗产物用回流的醚吸收, 用己烷清洗并干燥。获得 3.0g 的氯化三 (2'-烯丙氧基-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基) 铯的微黄绿色粉末。将该产物溶解在 120ml 乙醇中, 并逐滴加入到六氟磷酸钾 (0.72g) 在 180ml 水的溶液中。过滤沉淀物, 真空干燥得到 2.3g 的六氟磷酸三 (2'-烯丙氧基-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基) 铯的微黄绿色粉末, 在 140-145°C 熔化和分解。



[0404] 在 500ml 磺化烧瓶中, 将 25.85g 的 2,6-二环己基酚 (0.1mol) 溶解在 150ml 二氯

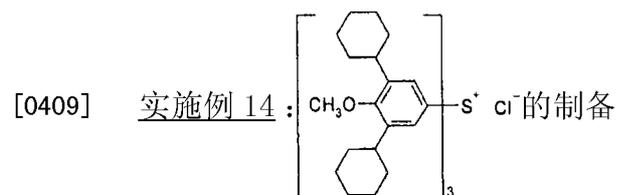
甲烷中并冷却到 0°C。然后分批加入 14.7g 氯化铝 (0.11mol) 来产生一种红色溶液。然后逐滴加入亚硫酸氯 (3.9g ;33mmol)。在 0.5h 之后,使温度升高到 22°C 并将混合物另外搅拌 4h。将反应物质倾倒入冰 / 水 /HCl 混合物中。过滤白色沉淀物,用二氯甲烷清洗,真空干燥。获得 24.8g (88%) 的氯化三 (3,5-二环己基 -4-羟基 -苯基) 铈的白色固体。

[0405] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, DMSO-d_6): 9.65 (3H, s, OH), 7.15 (6H, s), 3.02 (6H, m), 1.70 (30H, m), 1.38 (12H, m), 1.12 (18H, m)。



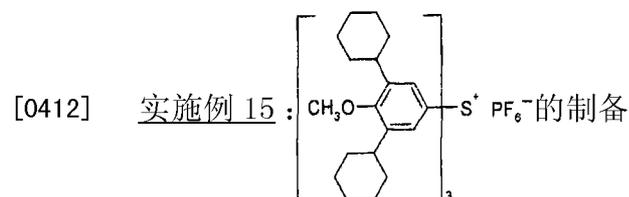
[0407] 将 12g 实施例 12 的产物在 150ml 乙醇中的溶液在搅拌下逐滴加入到溶解在 100ml 去离子水中的 3.16g 六氟磷酸钾中。1h 后,将该白色悬浮液通过蒸发大部分的乙醇来浓缩,并过滤产物,用几部分的水进行清洗,真空干燥。获得 12.2g (90%) 的六氟磷酸三 (3,5-二环己基 -4-羟基 -苯基) 铈白色粉末。

[0408] 元素分析 : $\text{C}_{54} \text{H}_{75} \text{O}_3 \text{S} \cdot \text{PF}_6$; 计算为 :C68.33% ;H7.96% ;S3.38% ;O5.06%。测量为 :C68.50% ;H7.77% ;S3.38% ;O5.70%。



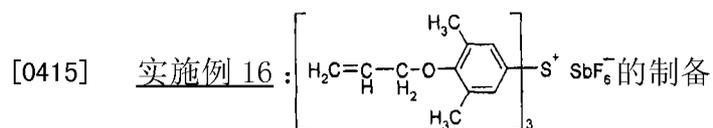
[0410] 在 200ml 碘化烧瓶中,将 10.0g (3.6mmol) 实施例 12 的化合物溶解在 60ml 甲醇中。加入甲醇钠 (2.12g, 39mmol), 随后在 15min 内逐滴加入 6.45g (51mmol) 硫酸二甲酯。搅拌 7h 后,将混合物在 80°C 加热 20h。蒸发浓缩该混合物,用二乙醚吸收并过滤。用水将白色沉淀物清洗到中性,并真空干燥。获得 6.0g (57%) 纯的氯化三 (3,5-二环己基 -4-甲氧基 -苯基) 铈。对滤出液进行萃取产生另外的 4.4g 的淡粉色产物。

[0411] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (δ ppm, DMSO-d_6): 7.26 (6H, s), 3.76 (9H, s), 2.98 (6H, m), 1.67 (30 H, m), 1.38 (12H, m), 1.16 (18H, m)。



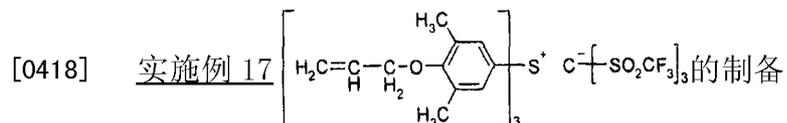
[0413] 将 4.4g 实施例 14 的产物在 60ml 乙醇中的溶液在搅拌下逐滴加入到溶解在 200ml 去离子水中的 1.10g 六氟磷酸钾中。1h 之后,过滤该白色悬浮液,将沉淀物用几部分去离子水清洗,并真空干燥。获得 3.9g (79%) 的六氟磷酸三 (3,5-二环己基 -4-甲氧基 -苯基) 铈的白色粉末。

[0414] 元素分析 : $\text{C}_{57} \text{H}_{81} \text{O}_3 \text{S} \cdot \text{PF}_6$; 计算为 :C69.06% ;H8.24% ;S3.23%。测量为 :C69.03% ;H7.90% ;S3.34%。



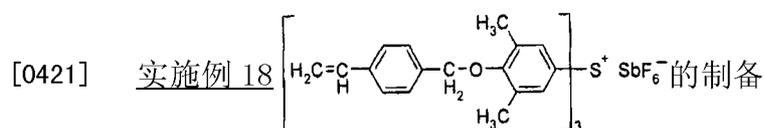
[0416] 类似于实施例 4) 所述的方法,将实施例 3) 的化合物用六氟锑酸钠 (NaSbF_6) 进行处理来得到标题的化合物。

[0417] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (ppm, CDCl_3) : 7.26 6H s, 6.16-6.03 3Hm, 5.44 3H d, 5.31 3H d, 4.41 6H d, 2.36 18H s。



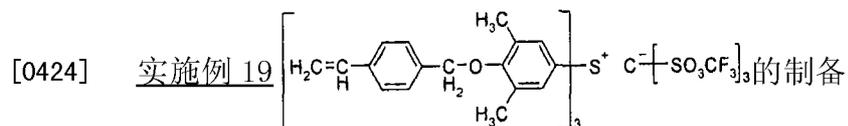
[0419] 类似于实施例 4) 所述的方法,将实施例 3) 的化合物用三(三氟甲基磺酰基)-甲基锂 ($\text{Li}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C})$) 进行处理来得到标题的化合物。

[0420] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (ppm, CDCl_3) : 7.19 6H s, 6.14-6.05 3Hm, 5.46 3H d, 5.33 3H d, 4.42 6H d, 2.36 18H s。



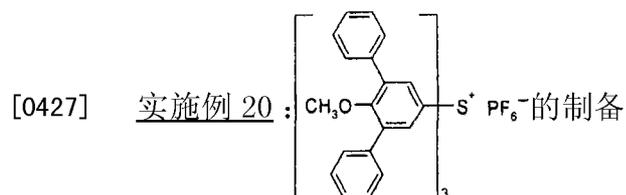
[0422] 类似于实施例 2) 所述的方法,将实施例 6) 的化合物用六氟锑酸钠 (NaSbF_6) 进行处理来得到标题的化合物。

[0423] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (ppm, CDCl_3) : 7.46 6H d, 7.41 6H d, 7.30 6H s, 6.743H dx d, 5.79 3H d, 5.30 3H d, 4.92 6H s, 2.37 18H s。



[0425] 类似于实施例 2) 所述的方法,将实施例 6) 的化合物用三(三氟甲基磺酰基)-甲基锂 ($\text{Li}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C})$) 进行处理来得到标题的化合物。

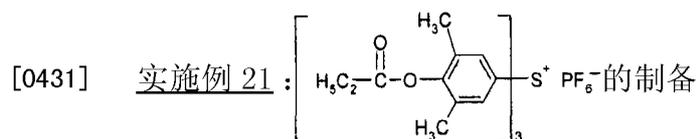
[0426] $^1\text{H-NMR}$ 数据 (ppm, CDCl_3) : 7.47 6H d, 7.41 6H d, 7.23 6H s, 6.753H dx d, 5.80 3H d, 5.31 3H d, 4.93 6H s, 2.37 18H s ;



[0428] a) 类似于实施例 14) 所述的方法,将 6.0g (7.5mmol) 实施例 9) 的产物用在甲醇中的甲醇钠和硫酸二甲酯进行处理,得到 5.9g 所期望氯化物褐色粉末,其不进行进一步的纯化而用于下面的步骤中。

[0429] b) 将该粗产物用六氟磷酸钾以类似于实施例 15 所述的方法进行处理。分离褐色粉末状的产物 (4.9g)。

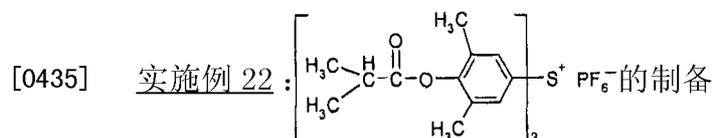
[0430] 元素分析 : $\text{C}_{57} \text{H}_{45} \text{O}_3 \text{S} \cdot \text{F}_6\text{P}$; 计算为 : C71.69% ; H4.75% ; S3.36% 。 测量为 : C71.03% ; H4.50% ; S3.98% 。



[0432] a) 将 1.85g 的氯化钠 (在矿物油中, 50%) 在干燥气氛下悬浮在 100ml 的无水二甲基甲酰胺中。在 0°C 分批加入 5.0g (11.6mmol) 的实施例 1a) 的产物。在 30min 后, 逐滴加入 3.54g (38.3mmol) 的丙酰氯, 并将该混合物在 2 小时内升温到 20°C。将反应混合物倾倒入冰水中, 并用二氯甲烷萃取, 用水清洗到中性, 并蒸发。获得 7.2g 的中间体氯化物黄色固体, 其不进行进一步的纯化而使用。

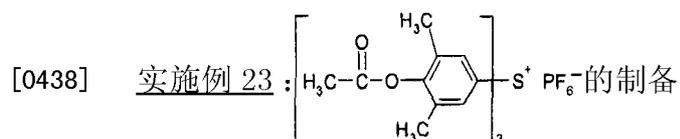
[0433] b) 将该粗产物溶解在 50ml 乙醇中, 并在搅拌下 1 小时内逐滴加入到六氟磷酸钾 (2.58g ; 14mmol) 的水溶液中。过滤沉淀物, 用水、二乙醚清洗, 然后真空干燥。获得 6.7g 的六氟磷酸三 (3,5-二甲基-4-丙酰氧-苯基)-铈浅褐色固体。

[0434] 元素分析 : $C_{33} H_{39} O_6 S F_6 P$; 计算为 : C55.93% ; H5.55% ; S4.52%。测量为 : C55.84% ; H4.56% ; S4.50%。



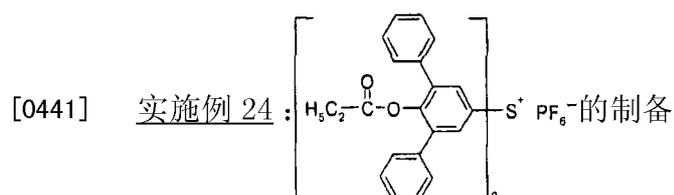
[0436] 类似于实施例 21) 所述的方法, 将实施例 1a) 的产物用异丁酰氯和六氟磷酸钾处理来得到六氟磷酸三 (4-异丁酰氧基-3,5-二甲基-苯基) 铈的白色粉末。

[0437] 1H -NMR 数据 (ppm, DMSO- d_6) : 7.71, 6H s ; 2.97, 3H 七重峰 ; 2.18, 18H s ; 1.29, 3H d。



[0439] 类似于实施例 21) 所述的方法, 将实施例 1a) 的产物用乙酰氯和六氟磷酸钾进行处理来得到六氟磷酸三 (4-乙酰氧基-3,5-二甲基-苯基) 铈的白色粉末。

[0440] 1H -NMR 数据 (ppm, DMSO- d_6) : 7.71, 6H s ; 2.40, 9H s ; 2.19, 18H, s。



[0442] 类似于实施例 21) 所述的方法, 将实施例 9) 的产物用丙酰氯和六氟磷酸钾进行处理来得到六氟磷酸三 (2' -丙酰氧-[1,1' ; 3' , 1''] 三联苯-5' -基) 铈的黄色粉末。

[0443] 元素分析 : $C_{63} H_{51} O_6 S F_6 P$; 计算为 : C69.99% ; H4.75% ; S2.97%。测量为 : C71.11% ; H4.80% ; S3.37%。

[0444] 应用实施例 A1 :

[0445] 一种组合物是通过混合下面的组分来制备的 :

[0446] 81.80 份的 3,4-环氧环己基甲基羧酸酯 (CYRACURE® UVR6105, 由 Dow Chemical 提供)

[0447] 11.73 份的 3-乙基-3-羟基甲基-氧杂环丁烷 (CYRACURE® UVR6000, 由

Dow Chemical 提供)

[0448] 5.92 份的 ϵ -己内酯三醇 (Tone Polyol301, 由 Dow Chemical 提供)

[0449] 0.56 份的硅表面添加剂 (Byk307, 由 BYK 提供)

[0450] 100.0 份的复印清漆, 苯胺印刷油墨基本配方

[0451] 将 3% 的实施例 2 的化合物搅拌到所述的配料中, 然后将其用 $4\ \mu\text{m}$ 绕线棒施涂到 $85\ \mu\text{m}$ 厚的铝膜上。

[0452] 固化是通过将传送带上的样品在安装有铝反射器的 $1 \times 120\text{W}/\text{cm}$ 中压水银灯 (IST) 下移动来进行的。用 Tela™ 棉纸通过干打磨来测量固化。带速是以 $10\text{m}/\text{min}$ 的步幅变化的。光引发剂的反应性越高, 带子可以移动的越快来实现涂层固化。对于所述的组合物, 涂层的固化是在 $180\text{m}/\text{min}$ 的传送带速度来实现的。

[0453] 为了测量这样的样品的黄变, 将上面的带有 3% 的化合物 2 的配料施涂 ($30\ \mu\text{m}$) 到 Q-panel (白色聚酯底漆) 上, 并在传送带上在 $200\text{W}/\text{cm}$ 中压水银灯 (IST) 下以 $20\text{m}/\text{min}$ 的速度进行固化。在固化后直接测量的 b^* 值是 2.3。然后将样品在荧光管 (TLK40/05) 下照射 16 小时, 重新测量 b^* 值: 它是未变的 2.3。

[0454] 应用实施例 A2-A4:

[0455] 实施例 A2-A4 的测试条件如实施例 A1 所述。测试的化合物和结果列于下表中:

[0456]

实施例	下面的光引发剂	浓度	固化速度 (m/min)	在 0h/16h 后的 b^*
A2	实施例 4	4%	190	1.2/3.0
A3	实施例 7	4%	150	0.3/1.3
A4	实施例	4%	130	-2.2/-0.3