



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101641643 B

(45) 授权公告日 2013.08.07

(21) 申请号 200880009820.X

代理人 林柏楠 刘金辉

(22) 申请日 2008.03.25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03F 7/004 (2006.01)

07105510.7 2007.04.03 EP

G03F 7/038 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 1/00 (2006.01)

2009.09.25

C07D 487/00 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

C08F 2/50 (2006.01)

PCT/EP2008/053456 2008.03.25

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

CN 1251103 A, 2000.04.19,

W02008/119688 EN 2008.10.09

CN 1571788 A, 2005.01.26,

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 韩超

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 K·迪耶特里克 K·米斯特里

K·施图德尔 T·容

L·A·恩格尔布雷希特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

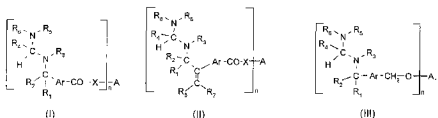
权利要求书3页 说明书61页

(54) 发明名称

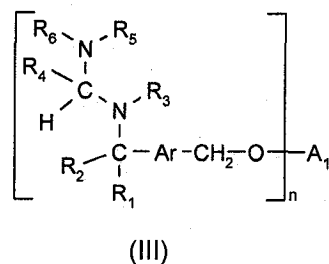
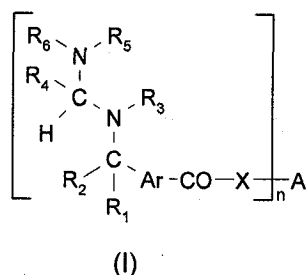
可光活化的氮碱

(57) 摘要

本发明涉及式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物, 其中 Ar 例如是亚苯基、亚联苯基或亚萘基, 它们都是未取代的或被 C₁-C₄烷基、C₂-C₄链烯基、CN、OR₁₁、SR₁₁、CH₂OR₁₁、COOR₁₂、CONR₁₂R₁₃或卤素取代; R₁、R₂、R₇和 R₈各自独立地是氢或 C₁-C₆烷基; R₃和 R₅一起以及 R₄和 R₆一起形成 C₂-C₆亚烷基桥, 其是未取代的或被一个或多个 C₁-C₄烷基取代; R₁₁是氢或 C₁-C₆烷基; R₁₂和 R₁₃各自独立地例如是氢、苯基、C₁-C₁₈烷基、被一个或多个 O 间隔的 C₁-C₁₈烷基; n 是 1-10; X 是 O、S 或 NR₁₀; A 和 A₁是合适的连接基团; 这些化合物适合用做潜伏性光产碱。



1. 式 (I) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物：



其中

Ar 是亚苯基；

R₁ 和 R₂ 各自独立地是氢；

R₃ 和 R₅ 一起形成亚丙基桥；

R₄ 和 R₆ 一起形成 C₃-C₅ 亚烷基桥；

R₁₁ 是氢或 C₁-C₆ 烷基；

R₁₂ 和 R₁₃ 各自独立地是氢或 C₁-C₁₈ 烷基；

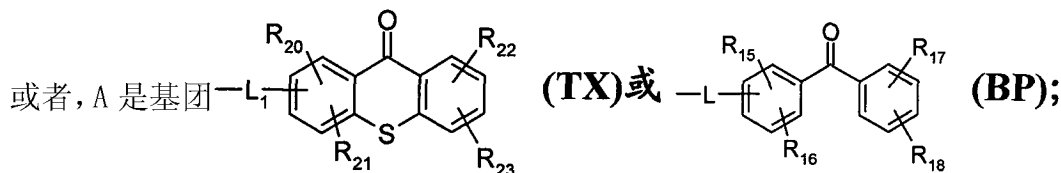
式 (I) 化合物中的 n 是 1 或 2；式 III 化合物中的 n 是 1；

X 是 O、S、NR₁₀ 或直接键；

R₁₀ 是氢，

如果 n 是 1，则 A 是 C₁-C₁₈ 烷基，其是未间隔的或被一个或多个 O 间隔，其中未间隔的或被间隔的 C₁-C₁₈ 烷基是未取代的或被 OR₁₁、NR₁₂R₁₃ 或 OCOR₁₄ 取代；

或者，A 是 C₂-C₈ 链烯基；



或者，如果 X 是 O，则 X-A 另外表示 X⁻Y⁺；

L₁ 是 C₁-C₈ 亚烷基 -S；

L 是 C₁-C₈ 亚烷基 -S；

R₁₄ 是 -CH = CH₂；

R₁₅、R₁₆、R₁₇ 和 R₁₈ 是氢；

R₂₀、R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 是氢；

如果 n 大于 1，则 A 作为 n 价的饱和或不饱和的 C₂-C₅₀ 烃基是 C₂-C₁₈ 亚烷基，其任选地被一个或多个 O 间隔，并且未间隔的或被间隔的 C₂-C₁₈ 亚烷基是未取代的或被 OR₁₁ 取代；

或者，如果 n 大于 1，则 A 是 n 价的多亚烷基亚胺，其是未间隔的或被 (CO)、(CO)O 或双

键间隔，并且未间隔的或被间隔的 n 价的多亚烷基亚胺是未取代的或被 $\left[\begin{array}{c} R_{25} \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R_{26} \end{array} \right]_y \begin{array}{c} R_{27} \\ | \\ -Si-R_{28} \\ | \\ R_{29} \end{array}$ 取

代；

如果 n 是 1，则 A₁ 是氢或 C₂-C₁₈ 烷酰基，后者是未取代的或被 COOR₁₂ 取代；

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 和 R_{29} 是甲基；

y 是 1-12 的整数；和

Y 作为 n 价的阳离子性抗衡离子是碱金属。

2. 一种组合物，其含有：

(A) 至少一种权利要求 1 的式 (I) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物；和

(B) 至少一种能进行碱催化的加成、缩合或取代反应的有机化合物，或至少一种能通过碱催化的反应被转化成不同形式的化合物。

3. 根据权利要求 2 的组合物，其中组分 (B) 是能通过碱催化的反应而聚合或交联的有机材料。

4. 根据权利要求 2 的组合物，其中组分 (B) 是以下体系之一：

a) 具有烷氧基硅烷和 / 或烷氧基硅氧烷侧基的丙烯酸共聚物；

b) 双组分体系，其含有含羟基的聚丙烯酸酯、聚酯和 / 或聚醚以及含有脂族或芳族的聚异氰酸酯；

c) 双组分体系，其含有官能聚丙烯酸酯和聚环氧化物，其中所述聚丙烯酸酯含有硫醇、氨基、羧基和 / 或酸酐基团；

d) 双组分体系，其含有氟改性或硅氧烷改性的含羟基的聚丙烯酸酯、聚酯和 / 或聚醚以及含有脂族或芳族的聚异氰酸酯；

e) 双组分体系，其含有（聚）酮亚胺和脂族或芳族的聚异氰酸酯；

f) 双组分体系，其含有（聚）酮亚胺以及不饱和的丙烯酸树脂或乙酰乙酸酯树脂或 α -丙烯酰氨基甲基乙二醇酸甲酯；

h) 双组分体系，其含有（聚）噁唑啉和含有酸酐基团的聚丙烯酸酯或不饱和的丙烯酸树脂或聚异氰酸酯；

i) 双组分体系，其含有环氧基官能的聚丙烯酸酯和含羧基或氨基的聚丙烯酸酯；

l) 基于烯丙基缩水甘油醚的聚合物；

m) 双组分体系，其含有（聚）醇和 / 或聚硫醇和（聚）异氰酸酯；

n) 双组分体系，其含有 α ， β -烯属不饱和的羰基化合物，和含有含活化的 CH_2 基团的聚合物；

o) 双组分体系，其含有含活化的 CH_2 基团的聚合物，其中活化的 CH_2 基团存在于主链或侧链中或存在于这两者中，或者含活化的 CH_2 基团例如（聚）乙酰基乙酸酯和（聚）氰基乙酸酯的聚合物；和聚醛交联剂；

p) 双组分或单组分体系，其含有封端型异氰酸酯和氢给体；

q) 硫醇迈克尔体系。

5. 根据权利要求 3 的组合物，其中组分 (B) 是环氧树脂或不同环氧树脂的混合物。

6. 根据权利要求 3 的组合物，其中组分 (A) 的存在量是 0.01-20 重量%，尤其是 0.01-10 重量%，基于组分 (B) 计。

7. 根据权利要求 3 的组合物，其中除了组分 (A) 和 (B) 之外，还含有敏化剂 (C)，敏化剂 (C) 尤其是选自二苯酮和二苯酮衍生物。

8. 一种进行碱催化的反应的方法，其中包括用波长为 200-650nm 的光对根据权利要求 3-7 中任一项的组合物进行辐照。

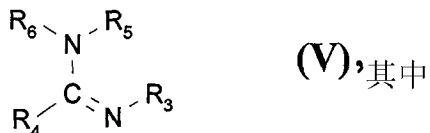
9. 根据权利要求 8 的方法, 其中在暴露于光之前、期间或之后进行加热。

10. 权利要求 1 的式 (I) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物作为光引发剂用于光化学诱导的且碱催化的聚合、加成或取代反应的用途。

11. 根据权利要求 8 或 9 的方法, 用于制备涂料、粘合剂、油墨、模塑组合物或光结构化的层。

12. 一种被涂布的基材, 在此基材的至少一个表面上涂有根据权利要求 2 的组合物。

13. 一种制备式 (V) 化合物的方法,



R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 如权利要求 1 中所定义;

此方法包括用波长为 200-650nm 的光辐照权利要求 1 的式 (I) 或 (III) 化合物, 这任选地在敏化剂 (C) 的存在下进行。

14. 权利要求 1 的式 (I) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物作为原料用于制备多官能的光潜伏性胺的用途, 其中

X 是 0;

n 是 1;

A 是氢或 C_1 - C_{18} 烷基; 和

A_1 是氢或 C_2 - C_{18} 烷酰基;

其中使所述式 (I) 或 (III) 的化合物与多官能的醇、胺、硫醇、环氧化物、异氰酸酯、羧酸或羧酰氯反应。

15. 权利要求 1 的式 (I) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物作为组分用于制备被光潜伏性胺基团封端的低聚物的用途, 其中:

X 是 0;

n 是 1;

A 是氢或 C_1 - C_{18} 烷基; 和

A_1 是氢或 C_2 - C_{18} 烷酰基。

可光活化的氮碱

[0001] 本发明涉及具有苄基取代基的胺,其可以通过光化学方式被转化成脞衍生物,和涉及一种以光化学方式制备脞衍生物的方法。本发明还涉及可碱聚合的或可碱交联的含胺的组合物,涉及一种进行光化学诱导的碱催化反应的方法,和涉及胺作为光引发剂用于碱催化反应的用途,以及这些化合物作为原料用于制备多官能潜伏性光产碱 (photolatent base) 的用途。

[0002] 碱的光解产生以及通过这种光生的胺引起的光聚合反应或光诱导的交联反应是公知的,参见例如 Fréchet, J. Pure and Appl. Chem. (1992), 64, 1239, 和 Dietliker, “用于自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合的光引发剂 (Photoinitiators for Free Radical, Cationic 和 Anionic 聚合物的聚合)”, Wiley/SITA Technology 1998, 第 IV 章, 第 479-517 页。所描述的大多数化合物的辐照产生了伯胺或仲胺,它们主要用作光生的交联剂。作为用于碱催化反应的催化剂,伯胺或仲胺是不太合适的。

[0003] 一些会产生叔胺的对光不稳定的化合物是公知的。这些化合物例如包括 Bartl 等在 J. Am. Chem. Soc. (1990), 112, 6918 中描述的苄基 - 和二 - 或三 - 苄基甲烷 - 铵盐,以及例如在 W097/16406 中描述的 N-(二苯酮 - 甲基)三 -N- 烷基铵三苯基硼酸盐。这些化合物的辐照产生了三烷基胺,它们比伯胺或仲胺更适合用做碱催化反应中的催化剂。

[0004] 具有 N,N-二甲基二硫代氨基甲酸根抗衡离子的 N- 苯酰基铵盐也在辐照时释放出叔胺,如 Tachi 等在 J. Polym. Sci. Part A :Polym. Chem. (2001), 39, 1329 中所述。所有这些化合物是在各种配料中的溶解度受限的那些盐。

[0005] 从 EP 898202 和 WO 01/92362 知道 α -氨基酮也能释放叔胺。

[0006] 其它适用于碱催化反应的是脞或胍型的胺,例如双环脞,尤其是 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU) 和 1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬 -5- 烯 (DBN),以及四甲基胍 (TMG),它们是非常适用于这些体系的催化剂。EP 448154 例如描述了以盐的形式使用脞碱,例如 DBU、DBN 或 TMG。这些碱通过加热而被活化。

[0007] 一些潜伏性光产碱能在暴露于光时释放出适用于催化这些反应的强碱,这些潜伏性光产碱是已知的。例如 W094/28075 描述了胺、铵化合物和磷烷类型的可 UV 脱封端的碱。作为封端剂,可以尤其提到 α -酮基羧酸、芳族或 N- 杂环的甲酸衍生物、乙酸衍生物或含氧乙酸衍生物,用它们能将胺碱转化成它们的非反应性盐,并且它们能在辐照时脱封端。因为所述盐是离子性盐,所以它们在配料中的溶解度受到限制。

[0008] WO 97/31033 描述了具有 $pK_a \geq 12$ 的碱的光化学释放;例如提到了 N- 苄氧基羰基四甲基胍。

[0009] α -铵、 α -亚铵或 α -脞铵酮或链烯的离子性盐能在辐照时释放出相应的叔胺碱,例如描述在 W098/38195 和 W000/10964 中。W098/32756 描述了能在辐照时释放出脞碱的 α -氨基酮;W098/41524 公开了相应的 α -氨基链烯。在这种情况下,碱的释放是通过分子内 γ -氢消除反应发生的,这能通过 α -氨基链烯中的双键的特定位置实现。根据 W098/32756 或 W098/41524 所述从光潜伏性胺产生的强碱例如适用于催化反应,例如迈克尔加成反应。W003/033500 描述了可光活化的 1,3-二胺碱的合成方法以及它们用于固化涂

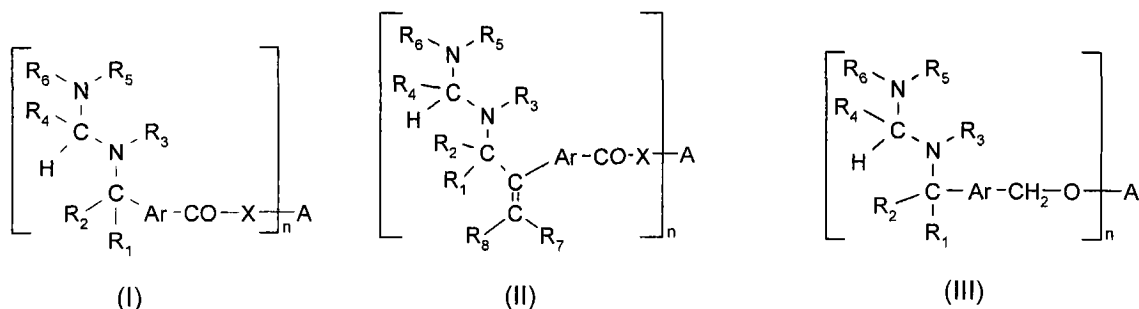
料体系的用途。

[0010] 但是,仍然需要可光活化的强胺碱,其能有效地在用紫外光或可见光辐照时释放出脒碱,并在可碱固化的配料中在不存在光的情况下能产生具有高储存稳定性的一步法体系。

[0011] 现在,惊奇地发现一些具有特定取代基的可光活化的 1,3-二胺碱显示意料不到的改进的稳定性,并在暴露于紫外线或光后在用碱催化固化的不同涂料体系中显示更高的反应性,尤其是在固化过程的一个阶段中涉及异氰酸酯基团的那些。

[0012] 所以,本发明的主题是式 (I)、(II) 和 (III) 的潜伏性光产碱化合物:

[0013]



[0014] 其中,

[0015] Ar 是亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基或亚蒽醌基,它们都是未取代的或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基、C₂-C₄ 链烯基、CN、OR₁₁、SR₁₁、CH₂OR₁₁、COOR₁₂、CONR₁₂R₁₃ 或卤素取代;

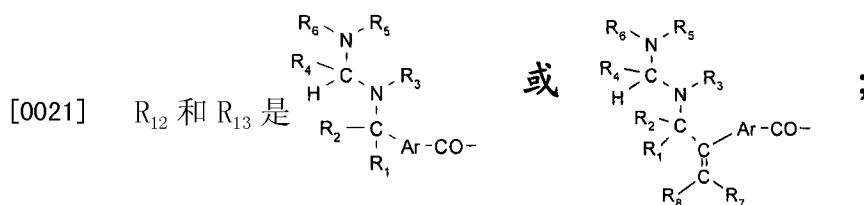
[0016] R₁、R₂、R₇ 和 R₈ 各自独立地是氢或 C₁-C₆ 烷基;

[0017] R₃ 和 R₅ 一起形成 C₂-C₆ 亚烷基桥,其是未取代的或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代;

[0018] R₄ 和 R₆ 一起形成 C₂-C₆ 亚烷基桥,其是未取代的或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代;

[0019] R₁₁ 是氢、C₁-C₆ 烷基或苯基;

[0020] R₁₂ 和 R₁₃ 各自独立地是氢、苯基、C₁-C₁₈ 烷基、被一个或多个 O 间隔的 C₁-C₁₈ 烷基;或

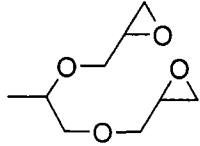


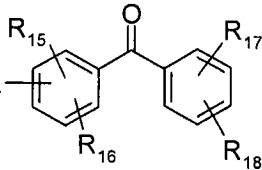
[0022] n 是 1-10;

[0023] X 是直接键、O、S 或 NR₁₀;

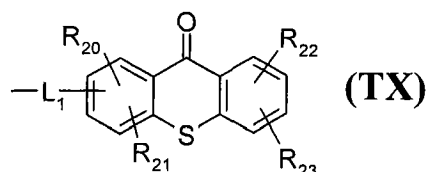
[0024] 如果 n 是 1,则 A 是氢、未间隔的 C₁-C₁₈ 烷基或被一个或多个 O 或 N(R'₁₃) 间隔的 C₁-C₁₈ 烷基,其中未间隔或被间隔的 C₁-C₁₈ 烷基是未取代的或被一个或多个 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₆ 羟基烷基、CN、OR₁₁、SR₁₁、NR₁₂R₁₃、COOR₁₂、OCOR₁₄ 或卤素取代;或

[0025] A 是 C₂-C₁₈ 链烯基,或是被一个或多个 O 间隔的 C₃-C₁₈ 链烯基,其中 C₂-C₁₈ 链烯基或被间隔的 C₃-C₁₈ 链烯基是未取代的或被一个或多个 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₆ 羟基烷基、CN、OR₁₁、SR₁₁、NR₁₂R₁₃、COOR₁₂、卤素或 C₇-C₁₅ 芳烷基取代;或

[0026] 如果 n 是 1, 则 A 是基团 $\left[\text{C}_{\text{H}_2} \right]_z$ 或  ; 或

[0027] 如果 n 是 1, 则 A 是基团 $-\text{L}-$  (BP) 或

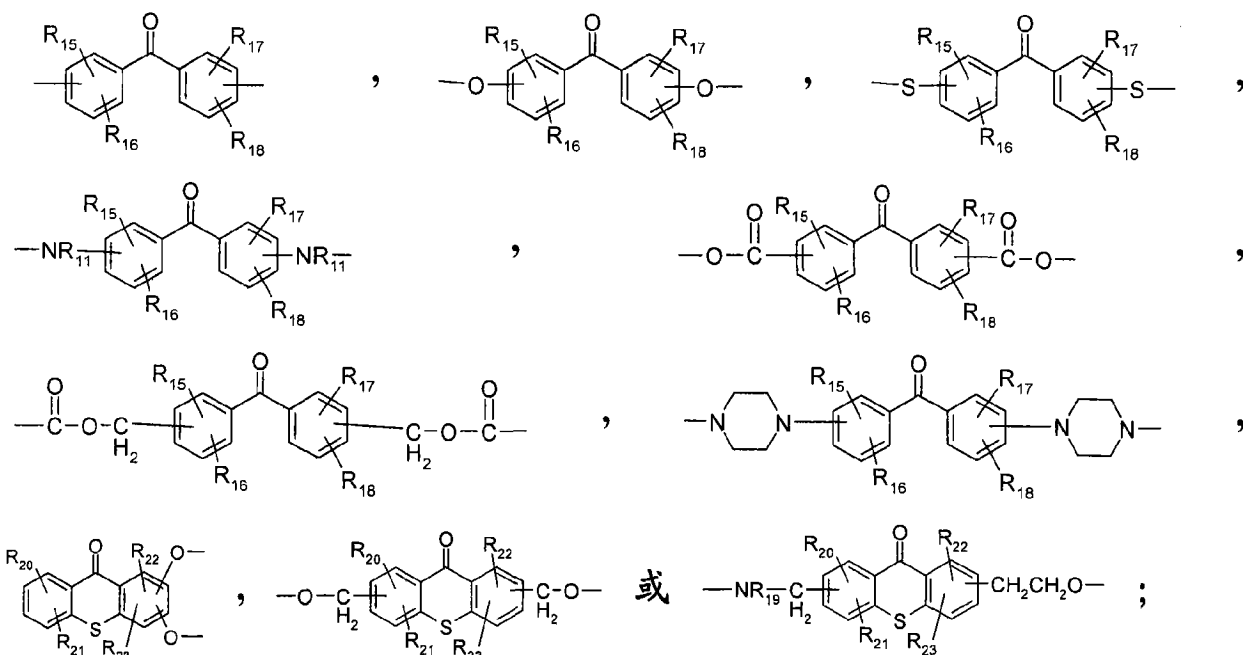
[0028]



[0029] 或如果 X 是 O, 则 X-A 另外表示 XY^+ ;

[0030] 如果 n 大于 1, 则 A 是 n 价的饱和或不饱和的 C_2-C_{50} 烃基, 其任选地被一个或多个以下基团间隔: O, S, $\text{N}(\text{R}'_{13})$, 亚苯基, 亚萘基,

[0031]



[0032] 其中未间隔或被间隔的 n 价的饱和或不饱和的 C_2-C_{50} 烃基是未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_6 羟基烷基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ 、 COOR_{12} 或卤素取代;

[0033] 或如果 X 是 NR_{10} , 则 A 是 n 价的多亚烷基亚胺; 其中 n 价的多亚烷基亚胺是未间隔的或被一个或多个 (CO)、(CO)O 或双键间隔, 和其中未间隔或被间隔的 n 价多亚烷基亚胺是

未取代的或被 $\left[\begin{array}{c} \text{R}_{25} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R}_{26} \end{array} \right]_y \text{Si}-\text{R}_{28}$ 取代;

[0034] 或如果 X 是 O, 则一个或多个 X-A 另外表示 X_nY^{m+} 或 X_nY^{n+} ;

[0035] y 是 1-20 的整数;

[0036] z 是 1-8 的整数;

[0037] R'_{13} 具有上述对于 R_{12} 和 R_{13} 给出的含义,或是基团 (TX);

[0038] R_{10} 具有上述对于 A 给出的含义,如果 n 是 1 的话;

[0039] 如果 n 是 1,则 A_1 是氢、 C_1 - C_{18} 烷基、被一个或多个 O 和 / 或 CO 间隔的 C_2 - C_{18} 烷基,其中未间隔或被间隔的 C_2 - C_{18} 烷基是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、苯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代;

[0040] 或所述未间隔或被间隔的 C_2 - C_{18} 烷基是被 C_6 - C_{10} 芳基取代的,其中 C_6 - C_{10} 芳基是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或卤素取代;

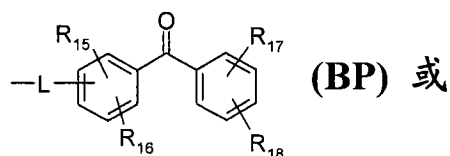
[0041] 或 A_1 是 C_3 - C_{18} 烯基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 、卤素或被 C_6 - C_{10} 芳基取代,其中 C_6 - C_{10} 芳基是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或卤素取代;

[0042] C_2 - C_{18} 烷基氨基羰基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代;

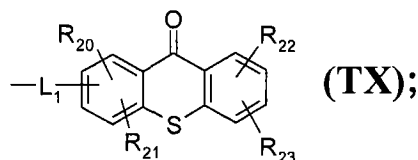
[0043] C_6 - C_{20} 芳基氨基羰基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或卤素取代;

[0044] C_7 - C_{20} 芳基烷基氨基羰基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或卤素取代;

[0045] C_7 - C_{15} 芳酰基或 C_5 - C_{15} 杂芳酰基,它们都是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或卤素取代;或如果 n 是 1,则 A_1 表示基团



[0046]



[0047] 如果 n 大于 1,则 A_1 是:

[0048] n 价的 C_2 - C_{30} 烷基,其任选地被一个或多个 O 间隔,其中未间隔或被间隔的 C_2 - C_{30} 烷基是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代;

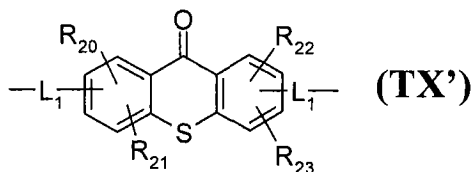
[0049] n 价的 C_8 - C_{20} 芳酰基或 C_6 - C_{20} 杂芳酰基,它们都是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代;

[0050] n 价的 C_{10} - C_{20} 芳酰基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代;或是

[0051] n 价的 C_1 - C_{30} 烷基氨基羰基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代,其中所述未取代或取代的 n 价 C_1 - C_{30} 烷基氨基羰基任选地包含几个单价的 C_1 - C_{30} 烷基氨基羰基,后者经由异氰酸酯或其衍生物的二聚体或三聚体连接;或是

[0052] n 价的 C_6 - C_{20} 芳基氨基羰基,其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯

基、CN、OR₁₁、SR₁₁、NR₁₂R₁₃、COOR₁₂ 或卤素取代；或



[0054] L 是直接键；未取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基，被苯基或一个或多个 OH 取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基；被一个或多个 O、S、O(CO)、(CO)O 间隔的 C₁-C₂₀ 亚烷基；

[0055] 或是 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO)、C₁-C₂₀ 亚烷基 -N(R₁₉)(CO)、C₁-C₂₀ 亚烷基 -S、C₁-C₂₀ 亚烷基 -O、C₁-C₂₀ 亚烷基 -(NR₁₉) 或 C₁-C₂₀ 亚烷基 -(CO)-N(R₁₉)，其中在基团 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO)、C₁-C₂₀ 亚烷基 -N(R₁₉)(CO)、C₁-C₂₀ 亚烷基 -S、C₁-C₂₀ 亚烷基 -O、C₁-C₂₀ 亚烷基 -(NR₁₉) 和 C₁-C₂₀ 亚烷基 -(CO)-N(R₁₉) 中，与二苯酮基团的键连是经由杂原子 N、S 或 O 或者经由 CO 基团连接的；或

[0056] L 是 (CO)-Q；

[0057] Q 是直接键、C₁-C₈ 亚烷基或被一个或多个 O 间隔的 C₁-C₈ 亚烷基；

[0058] L₁ 是直接键、CO；未取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基，被苯基或一个或多个 OH 取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基；被一个或多个 O、S 或 NR₂₄ 间隔的 C₁-C₂₀ 亚烷基；被一个或多个 O、S 或 NR₂₄ 间隔并且被 OH 取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基；

[0059] 或是未取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO) 或被 OH 取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO)；或是这样的 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO)，其中亚烷基被一个或多个 O 间隔；C₁-C₂₀ 亚烷基 -N(R₁₉)(CO)、C₁-C₂₀ 亚烷基 -S、C₁-C₂₀ 亚烷基 -O、C₁-C₂₀ 亚烷基 -(NR₁₉) 或 C₁-C₂₀ 亚烷基 -(CO)-N(R₁₉)，其中在基团 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO) 或被 OH 取代的 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO) 中，或在其中亚烷基被一个或多个 O 间隔的 C₁-C₂₀ 亚烷基 -O-(CO) 中，在 C₁-C₂₀ 亚烷基 -N(R₁₉)(CO)、C₁-C₂₀ 亚烷基 -S、C₁-C₂₀ 亚烷基 -O、C₁-C₂₀ 亚烷基 -(NR₁₉) 或 C₁-C₂₀ 亚烷基 -(CO)-N(R₁₉) 中，与噻吨酮基团的键连是经由杂原子 N、S 或 O 或者经由 CO 基团连接的；或

[0060] L₁ 是 (CO)-C₁-C₂₀ 亚烷基 -O，其中与噻吨酮基团的键连是经由 O 原子连接的；或

[0061] L₁ 是 (CO)-Q；

[0062] Y 是 n 价的阳离子性抗衡离子；

[0063] R₁₄ 是 -CH=CH₂ 或 -C(CH₃)=CH₂；

[0064] R₁₅、R₁₆、R₁₇ 和 R₁₈ 各自独立地是氢、卤素、C₁-C₁₂ 烷基、OR₁₁、SR₁₁、NR₁₂R₁₃ 或 (CO)OR₁₁；

[0065] R₁₉ 是氢或 C₁-C₆ 烷基；

[0066] R₂₀、R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 各自独立地具有对于 R₁₅、R₁₆、R₁₇ 和 R₁₈ 给出的含义；

[0067] R₂₄ 是氢、C₁-C₁₀ 烷基或被 OH 取代的 C₁-C₁₀ 烷基；和

[0068] R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈ 和 R₂₉ 各自独立地是 C₁-C₄ 烷基。

[0069] 与不使用特定取代基的相似衍生物相比，在式 (I)、(II) 和 (III) 的新化合物的光活化后稳定性和反应性在特定取代基的存在下得到改进。

[0070] 此外,酯基或醇基可以容易地与其它官能化衍生物反应,例如环氧基醇、全氟化醇、三(烷氧基)甲硅烷基醇、 ω -丙烯酰基醇、脂肪酸或己内酯,得到具有分子设计性能的衍生物,例如低挥发性、高疏水性,或带有适合其它转变的新官能团。

[0071] 此外,酯基或醇基允许更容易地与多官能的或聚合的醇、胺、酯、异氰酸酯或其它能与这些官能团反应的官能团反应,得到具有低挥发性和迁移的多官能光潜伏性胺。

[0072] 这些本发明的化合物例如能制备所谓的一步法体系,其中低聚物或单体能进行碱催化的交联反应,具有十分优异的储存稳定性。仅仅暴露于光才能引起被碱催化的反应,例如有机加成和缩合反应,例如通过加成或缩合反应进行聚合或交联。可聚合或可交联的体系可以以完全无溶剂或基本无溶剂的形式配制,这是因为这些化合物能溶解于单体或低聚物中且对它们没有影响。用于引发交联反应的活性催化剂直到暴露于光后才产生。这些含有能通过碱催化被交联的低聚物或单体的体系可以用于许多目的,例如用于油漆体系、涂料、模塑组合物、光刻蚀成像体系、粘合剂、热熔体、形成泡沫体、柔性版、油墨等。

[0073] C_1 - C_{18} 烷基是直链或支化的,例如是 C_1 - C_{14} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_4 烷基。例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、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、十六烷基和十八烷基。 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_4 烷基具有对于上述 C_1 - C_{18} 烷基给出的相同含义,只是具有相应的碳原子数。

[0074] C_1 - C_6 羟基烷基例如是上述 C_2 - C_6 烷基、 C_2 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷基,但是被 OH 单取代或多取代。例如 1-6 个、例如 1-4 个或 1 或 2 个羟基取代基位于直链或支化的烷基上。例子是羟基甲基、羟基乙基、二羟基丙基、羟基丙基、二羟基乙基,尤其是羟基乙基。

[0075] 被一个或多个 O 或 $N(R_{13})$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基例如是被 O 或 $N(R_{13})$ 或被这两者间隔 1-8 次、1-7 次、1-6 次、1-5 次、1-4 次、1-3 次或 1 或 2 次。在基团被多于一个 O 间隔的情况下,所述氧原子彼此被至少一个亚甲基分开,即氧原子是非连续的。例子是以下结构单元: $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$, 其中 $y = 1-8$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$,

[0076] $-\text{CH}_2-\text{N}(R_{13})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(R_{13})-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{N}(R_{13})]_y-\text{CH}_3$, 其中 $y = 1-8$, $-(\text{N}(R_{13})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{N}(R_{13})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{N}(R_{13})-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{N}(R_{13})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等。

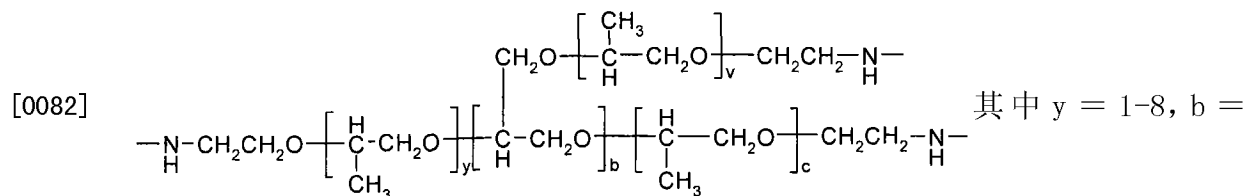
[0077] 所述被一个或多个 O 或 $N(R_{13})$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基任选地被例如 OR_{11} 取代,导致例如以下结构: $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 $y = 1-8$, 等。

[0078] C_2 - C_{18} 链烯基是单不饱和或多不饱和的、直链或支化的,是例如 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_2 - C_{16} 链烯基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_2 - C_6 链烯基或 C_2 - C_4 链烯基。例子是烯丙基、甲代烯丙基、乙烯基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基或 7-辛烯基,尤其是烯丙基或乙烯基。

[0079] 被一个或多个 O 间隔的 C_3 - C_{18} 链烯基是例如被 O 间隔 1-8 次、1-7 次、1-6 次、1-5 次、1-4 次、1-3 次或 1 或 2 次。链烯基如上所定义,是单不饱和或多不饱和的,是直链或支化的。在基团被多于一个 O 间隔的情况下,所述氧原子彼此被至少一个亚甲基或双键分开,即氧原子是非连续的。例子是: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$, 其中 $y = 1-8$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 或 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 等。

[0080] C_2-C_6 亚烷基是直链或支化的,例如是亚甲基、亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、1,1-二甲基亚乙基、1,1-二甲基亚丙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、1-甲基亚丁基、2-甲基亚丙基、亚戊基或亚己基。

[0081] 被一个或多个 O 或 $N(R_{13})$ 间隔的 C_2-C_{18} 亚烷基是例如 $-(CH_2CH_2O)_y-CH_2CH_2-$, 其中 $y = 1-8$; $-(CH_2CH_2CH_2O)_z-CH_2CH_2CH_2-$ 其中 $z = 1$ 或 2 , $-(CH_2CH_2NR_{13})_y-CH_2CH_2-$, 其中 $y = 1-8$; $-[CH_2CH_2N(CH_2CH_2NR_{13})_vCH_2CH_2NH_2]_y-(CH_2CH_2NR_{13})_b-CH_2CH_2-$,



0-7, $c = 0-7$, $v = 0-7$, 等。

[0083] C_2-C_6 亚烷基桥的例子是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基,优选亚丙基和亚戊基,尤其是亚丙基。这些桥是例如未取代的或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代。 C_1-C_4 烷基是如上所述,具有所示的相应碳原子数目。

[0084] C_7-C_{15} 芳烷基表示被芳族基团取代的 C_1-C_9 烷基,芳族基团例如是苯基、萘基、蒽基或菲基。例子是苯基- C_1-C_9 烷基、萘基- C_1-C_5 烷基、蒽基-甲基、菲基-甲基。烷基是直链或支化的,并具有上述含义。具体例子是苄基、苄乙基、 α -甲基苄基、苄基戊基、苄基己基或 α , α -二甲基苄基,尤其是苄基和萘基甲基,特别是苄基。烷基也可以位于芳环的不同位置上,例如在萘酰环的 1-位或 2-位上。这也适用于蒽基和菲基环的不同位置。

[0085] 亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基或亚蒽醌基可以经由环中的不同位置连接到基团上,例子是 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、1,2-亚萘基、2,3-亚萘基等。

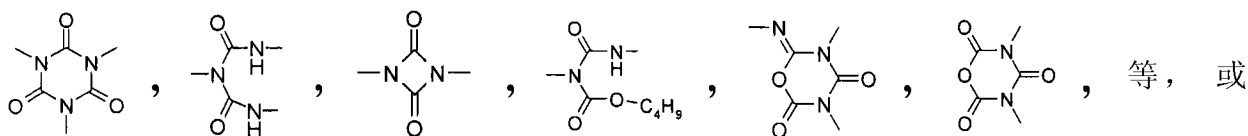
[0086] 与 C_1-C_{18} 烷基羰基相似, C_1-C_{18} 烷酰基是直链或支化的,是例如 C_1-C_{16} 烷酰基、 C_1-C_{14} 烷酰基、 C_1-C_{12} 烷酰基、 C_1-C_8 烷酰基、 C_1-C_6 烷酰基或 C_1-C_4 烷酰基,或 C_2-C_{12} 烷酰基或 C_2-C_8 烷酰基。例子是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基或辛酰基,优选乙酰基。

[0087] 被一个或多个 O 和 / 或 CO 间隔的 C_2-C_{18} 烷酰基是例如被间隔 1-12 次,例如间隔 1-6 次、1-4 次、1-3 次、1 次或 2 次。间隔基 O 和 CO 可以被几个或 1 个亚甲基隔开,但是也可以是连续的,由此形成间隔基团 (CO)O 或 O(CO)。

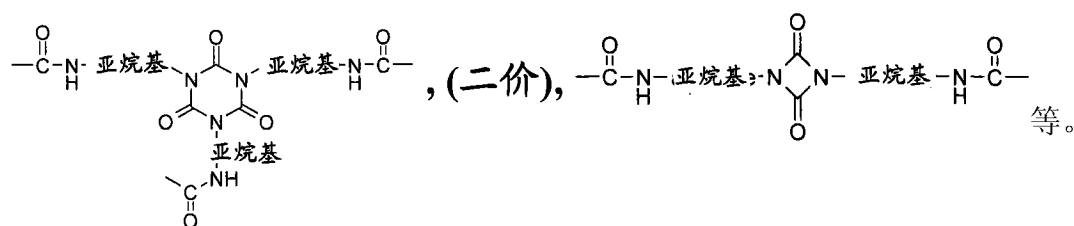
[0088] C_3-C_6 烯酰基是单不饱和或多不饱和的,是例如被 CO(=“酰基”)封端的上述 C_2-C_5 烯烃。例子是丙烯酰基、2-甲基-丙烯酰基、丁烯酰基、戊烯酰基、1,3-戊二烯酰基、5-己烯酰基。

[0089] C_1-C_{30} 烷基氨基羰基表示 $(C_1-C_{30} \text{ 烷基})NH(CO)$,例如 $(C_1-C_{18} \text{ 烷基})NH(CO)$ 或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})NH(CO)$,其中烷基是如上所定义,具有所示的相应碳原子数目。

[0090] 包含几个经由异氰酸酯或其衍生物的二聚体或三聚体连接的单价 C_1-C_{30} 烷基氨基羰基的 C_1-C_{30} 烷基氨基羰基是例如经由以下基团连接:



相似的基团(例如在下面所列原料中给出的前体),得到例如以下基团 A_1 :(三价):



[0091] C_6-C_{20} 芳基氨基羰基表示 $(C_6-C_{20} \text{ 芳基})NH(CO)-$, 例如 $(C_6-C_{10} \text{ 芳基})NH(CO)-$, 其中 C_6-C_{20} 芳基是例如苯基、萘基、蒽基或菲基, 它们都是未取代或取代的。取代基的例子是 C_1-C_4 烷基, 例如甲基, 以及 C_1-C_4 烷氧基, 例如甲氧基。

[0092] C_7-C_{14} 芳基烷基氨基羰基表示 $(C_7-C_{14} \text{ 芳烷基})NH(CO)-$, 例如 $(C_7-C_{10} \text{ 芳烷基})NH(CO)-$, 其中芳烷基如上所定义。

[0093] C_7-C_{15} 芳酰基是 C_6-C_{14} 芳基 $-CO$ 。合适的 C_6-C_{14} 芳基的例子是苯基、萘基、蒽基和菲基。在萘酰基、蒽酰基和菲酰基中, CO 可以在相应环体系的不同位置中连接, 例如在萘环的 1-位或 2-位。这也适用于蒽酰基和菲酰基, 例如 1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基。

[0094] C_5-C_{15} 杂芳酰基是 C_4-C_{14} 杂芳基 $-CO$ 。合适的 C_4-C_{14} 杂芳基的例子含有一个或多个、例如 1 或 2 个、尤其 1 个杂原子。合适的杂原子的例子是 N、P、O 和 S, 例如 N、O 或 S, 优选 N 或 O。例子是噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、萘并 [2,3-b] 噻吩基、噻蒽基、二苯并呋喃基、苯并吡喃基、咕吨基、苯并氧硫杂环己二烯基 (phenoxathiinyl)、吡咯基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、中氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹啉基、喹唑啉基、肉碱基、喋啶基、咪唑基、 β -吡啶基、菲啶基、吡啶基、白啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻嗪基、异噻唑基、呋喃基、茛基、吩噻嗪基、蒽醌-2-基 (= 9,10-二氧杂-9,10-二氢蒽-2-基)、2-咕吨基、8-甲基-2-咕吨基、3-咕吨基、2-苯并氧硫杂环己二烯基、2,7-苯并氧硫杂环己二烯基等。

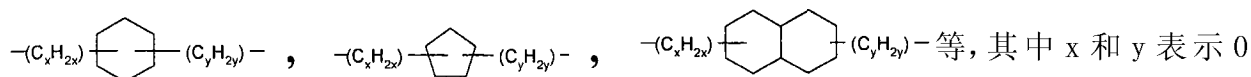
[0095] n 价基团是例如 2-10、2-8、2-6、2-5、2-4、3 或 2 价的。

[0096] 饱和或不饱和 C_2-C_{50} 烃基的例子是：

[0097] C_1-C_{50} 亚烷基, 其是直链或支化的, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、1,1-二甲基亚乙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十四烷基、亚十六烷基、亚十八烷基等；

[0098] C_2-C_{50} 亚烯基, 其是单不饱和或多不饱和的、直链或支化的, 例如亚乙烯基、1-亚丙烯基、1-亚丁烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1,3-亚戊二烯基、5-亚己烯基、7-亚辛烯基等；

[0099] C_3-C_{50} 亚环烷基, 例如亚环丙基、亚环戊基、亚环己基、亚环辛基、亚环十二烷基、双环亚癸基等, 以及含有环的直链或支化亚烷基, 例如结构单元：



至基团碳原子总数达到 50 的值；其它桥接或稠合的环体系也包括在内, 例如 等；或 C_3-C_{50} 亚环烯基。

[0100] 其它具体例子是从下文在制备本发明化合物的方法中所述的特定原料衍生的。

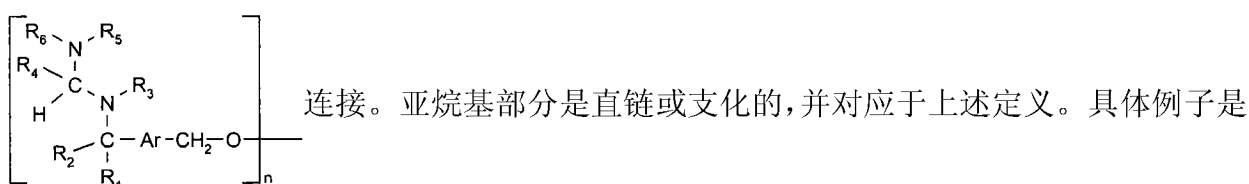
[0101] 三价的 C_2-C_{50} 烃基是例如 C_2-C_{50} 烷三基, 其中烷烃结构部分是直链或支化的, 等；或是含有上述烯烃、环烷基或环烯基结构部分的相应基团。

[0102] 相似地,也布置了四价基团或更高价的基团。具体例子是从下文在制备本发明化合物的方法中所述的特定原料衍生的。

[0103] 被一个或多个 O、N(R₁₃)、亚苯基或亚萘基间隔的 n 价的饱和或不饱和 C₂-C₅₀ 烃基是上述基团,例如被 1-25 个、1-20 个、1-15 个、1-10 个、1-8 个、1-6 个、1-4 个、3 个、2 个或 1 个 O、N(R₁₃)、亚苯基或亚萘基间隔。间隔原子或基团优选是不连续的。间隔基团 -O- 或 -N(R₁₃)- 优先被 2 或 3 个亚甲基分开,尤其优选被 2 个亚甲基分开。具体例子是从下文在制备本发明化合物的方法中所述的特定原料衍生的。

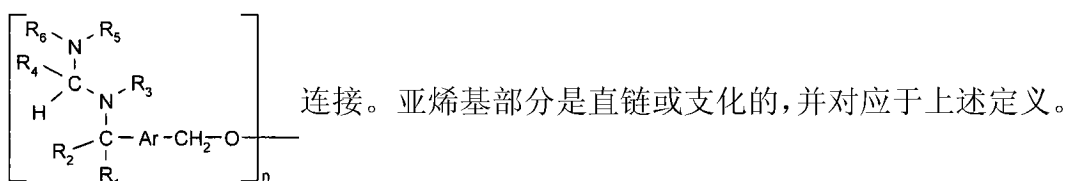
[0104] n 价的饱和或不饱和 C₂-C₅₀ 烃基的其它例子是亚苯基、亚萘基、亚联苯基、
 $-(C_xH_{2x})-\text{C}_6\text{H}_4-(C_yH_{2y})-$ 、 $-(C_xH_{2x})-\text{C}_{10}\text{H}_6-(C_yH_{2y})-$ 、 $-(C_xH_{2x})-\text{C}_6\text{H}_4-(C_yH_{2y})-\text{C}_6\text{H}_4-(C_wH_{2w})-$, 其中 x、y 和 w 表示 0 至基团的碳原子数目总共达到 50 之间的整数。

[0105] n 价的 C₂-C₃₀ 烷酰基表示具有 n 个“酰基”的相应亚烷基,其能与式 III 中的



从下文在制备本发明化合物的方法中所述的特定原料衍生的。

[0106] n 价的 C₂-C₃₀ 烯酰基表示具有 n 个“酰基”的相应亚烯基,其能与式 III 中的



[0107] n 价的 C₈-C₂₀ 芳酰基或 C₆-C₂₀ 杂芳酰基对应于上述相应单价基团所述的相似基团,但是所述基团的一个或多个(即“n”)饱和位被 -CO- 代替。

[0108] 二价 C₈-C₂₀ 芳酰基或 C₆-C₂₀ 杂芳酰基的例子是 CO- 亚苯基 -CO, CO- 亚萘基 -CO, CO- 亚联苯基 -CO, 邻-、间- 和对 -CO- 亚三并苯基 -CO, CO- 亚萘基 -CO, CO- 亚联萘基 -CO, CO- 亚蒽基 -CO, CO- 亚菲基 -CO, CO- 亚芘基 -CO, CO- 亚呋喃基 -CO, CO- 亚苯硫基 -CO, CO- 亚吡啶基 -CO, CO- 亚喹啉基 -CO 或 CO- 亚异喹啉基 -CO, 等。相似地,也安排四价或更高价的基团。

[0109] n 价的 C₁₀-C₂₀ 芳烷酰基、n 价的 C₁-C₃₀ 烷基氨基羰基和 n 价的 C₆-C₂₀ 芳基氨基羰基对应于上述相应单价基团所述的相似基团,但是所述基团的一个或多个(即“n”)饱和位被 -CO- 代替。

[0110] 具体例子是从下文在制备本发明化合物的方法中所述的特定原料衍生的。也参见例如所述从异氰酸酯或其衍生物衍生的二聚体或三聚体连接剂,如上述用于连接几个单价的烷基氨基羰基。

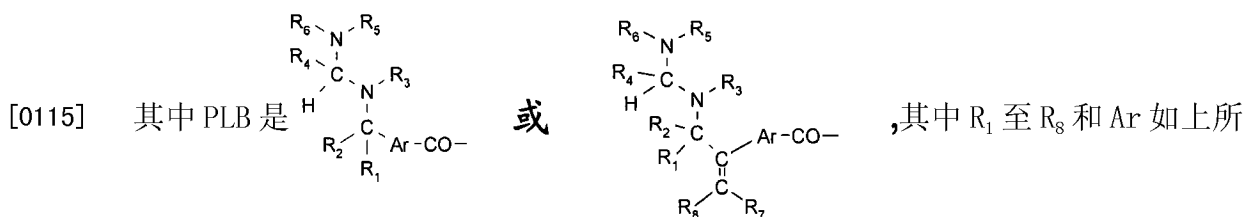
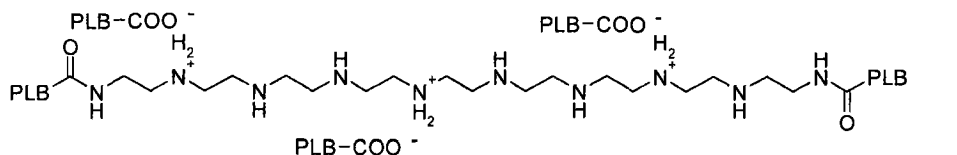
[0111] 在本发明中, n 价的 C₂-C₃₀ 烷酰基、C₈-C₃₀ 芳酰基、C₆-C₂₀ 杂芳酰基、C₁₀-C₂₀ 芳烷酰基、C₁-C₃₀ 烷基氨基羰基和 C₆-C₂₀ 芳基氨基羰基表示经由“酰基”与分子中的相应基团连接,也就是说所述基团是“n- 酰基 - 价”的。

[0112] 作为“n 价阳离子性抗衡离子”的 Y 是例如具有 1、2、3 或 4 个正电荷的阳离子。如

果在式 I 或 II 化合物中的 n 大于 4, 则可以在分子中存在多于一个抗衡离子 Y 。但是, 这也适用于其中 $n = 2-4$ 的式 I 和 II 化合物。

[0113] 如果在式 I 或 II 化合物中的 X 是 O 且 n 大于 1, 则一个或多个基团 $X-A$ 可以表示 $X_n^- Y_n^+$ 或 $X_n^- nY_n^+$ 。这表示不是所有连接分子的潜伏性光产碱结构部分的基团都必须是盐的形式。在一个分子中, 可以存在经由成盐形成的键连以及常规的共价键。对于 X 是 O 的前提仅仅适用于成盐的基团, 所有与潜伏性光产碱结构部分连接的其它基团也可以具有上述 X 的其它定义之一。例如, 形成了分子例如:

[0114]



定义。

[0116] 因此, Y 是例如处于 +1 氧化态的金属阳离子, 例如碱金属离子 Li^+ 、 K^+ 、 Cs^+ , 或“鏷”离子, 例如铵、磷、碘鏷或铊阳离子;

[0117] 或 Y 是处于 +2 氧化态的金属阳离子, 例如碱土金属离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 或 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} , 例如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} , 优选 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} ;

[0118] 或 Y 是处于 +3 氧化态的金属阳离子, 例如 Al^{3+} , 或处于 +4 氧化态的金属阳离子, 例如 Sn^{4+} 或 Ti^{4+} 。

[0119] 鏷阳离子的例子是铵, 四烷基铵, 三烷基-芳基-铵, 二烷基-二芳基-铵, 三芳基-烷基-铵, 四芳基-铵, 四烷基磷, 三烷基-芳基-磷, 二烷基-二芳基-磷, 三芳基-烷基-磷, 四芳基-磷。

[0120] 例如 $N^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$ 或 $P^+R_{22}R_{23}R_{24}R_{25}$, 其中

[0121] R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 各自独立地是氢, 苯基, 被 OH 或 C_1-C_4 烷基取代的苯基, 或是任选地被 OH 、 C_1-C_4 烷氧基、 $NR_{26}R_{27}$ 、苄氧基、苯基或 $Si(OH)_r(OC_1-C_4 \text{ 烷基})_s$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;

[0122] 或者 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 或 R_{25} 中的两个一起形成 5- 或 6- 元的饱和或不饱和的环, 这些环任选地耦合到其它环体系上, 并且 5- 或 6- 元的饱和或不饱和的环任选地包含额外的杂原子, 例如 S 、 NR_{15} 或 O ;

[0123] R_{26} 和 R_{27} 各自独立地是氢或 C_1-C_4 烷基, 后者任选地被 OH 取代; 和

[0124] r 和 s 各自独立地是 0-3, 前提是 $r+s$ 的总和是 3。

[0125] 也合适的是单价的铵阳离子, 例如基于聚乙烯亚胺结构的那些。

[0126] 合适的铵化合物的例子是四甲基铵, 四乙基铵, 四丙基铵, 四丁基铵, 苄基三甲基铵, 苄基三乙基铵, 苄基三丙基铵和苄基三丁基铵。三 (C_1-C_8 烷基) 铵离子也是合适的, 例如三甲基铵。

[0127] 合适的阳离子性抗衡离子 Y 也是染料阳离子。例子是三芳基甲烷, 例如孔雀绿, 二

氢吡啶, 噻嗪, 例如亚甲基蓝, 咕吨酮, 噻吨酮, 噻嗪, 吡啶, 酞菁, 若丹明, 吩嗪, 例如藏红。也合适的是含有酸基团的染料, 例如甲基红、乙基橙、甲基橙、酸黄、玫红酸、苯酚红、荧光黄、玫瑰红、百里酚酞单磷酸、槐黄 O、甲酚紫、若丹明 B、亮绿或变胺蓝。

[0128] Y 优选是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 $\text{N}^+\text{R}_{22}\text{R}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ 或 $\text{P}^+\text{R}_{22}\text{R}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$; 例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{N}^+\text{R}_{22}\text{R}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ 或 $\text{P}^+\text{R}_{22}\text{R}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$, 尤其是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 $\text{N}^+\text{R}_{22}\text{R}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ 。

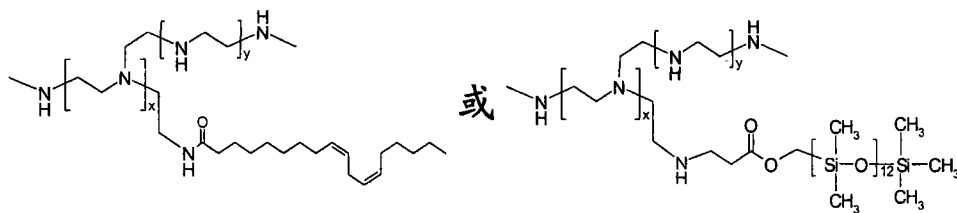
[0129] 如果 X 是 NR_{10} , 则 A 也表示 n 价的多亚烷基亚胺。在所述基团中的亚烷基如上定义, 优选是亚甲基或亚乙基, 尤其是亚乙基, 也就是说 A 优选表示 n 价的聚亚甲基亚胺或聚乙烯亚胺, 尤其是聚乙烯亚胺。例子是 $-\text{N}-\left[(\text{CH}_2)_n-\text{N} \right]_m$, 其中 n

$= 2-6$ 和 $m \geq 1$; $-\text{N}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \right]_x-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\left[\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_y-\text{N}-$, 其中 x

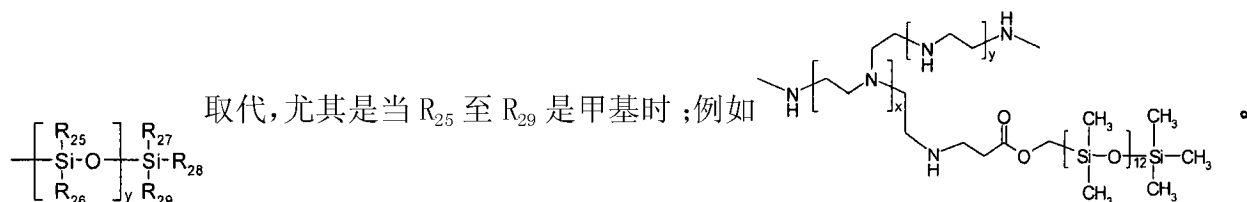
和 $y \geq 1$; $-\text{N}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \right]_x-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \right]_z-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\left[\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_y-\text{N}-$, 其中 x、y 和 $z \geq 1$;

$-\text{N}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \right]_x-\text{CH}_2\text{CH}_2-\left[\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_z-\text{N}-$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\left[\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_y-\text{N}-$, 其中 x、y 和 $z \geq 1$, 例如是 6-9。

[0130] n 价的多亚烷基亚胺是未间隔的或被一个或多个 (CO)、(CO)O 或双键间隔

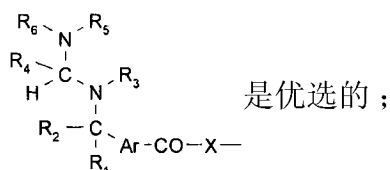
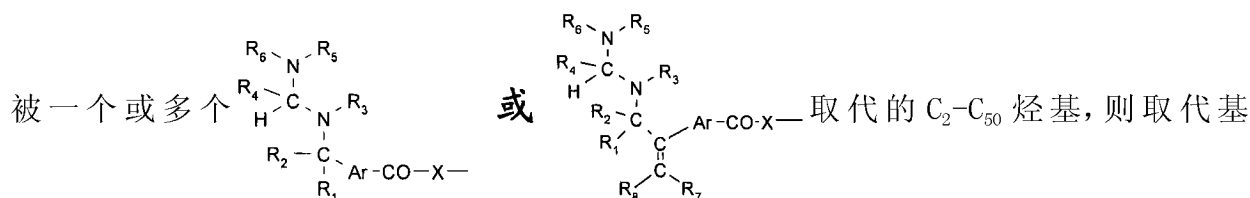


[0131] 并且, 未间隔的或被间隔的 n 价的多亚烷基亚胺是未取代的或被硅氧烷基团例如

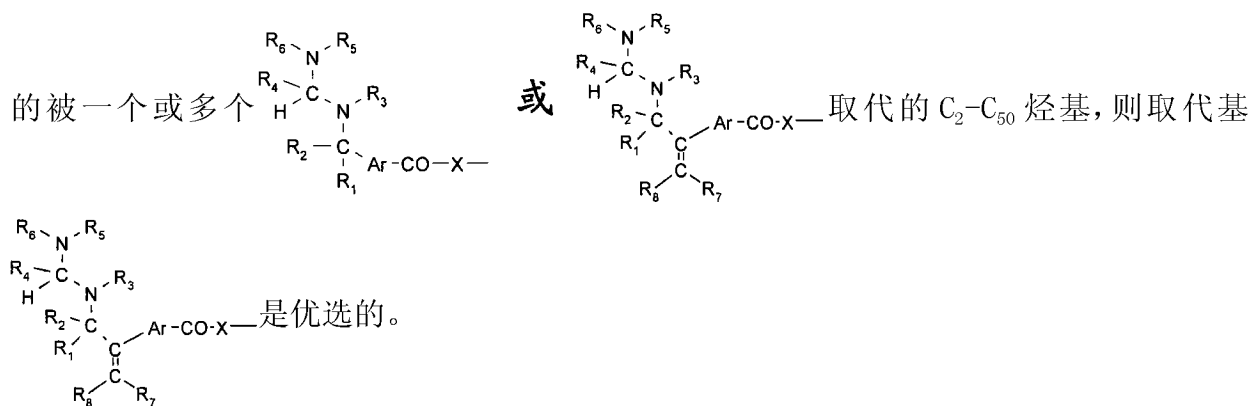


[0132] 其它具体的例子是从下文在制备本发明化合物的方法中所述的特定原料衍生的。

[0133] 如果在式 (I)、(Ia)、(Ib) 或 (Ic) 的化合物中, A 是 n 价的饱和或不饱和的



[0134] 如果在式 (II)、(IIa)、(IIb) 或 (IIc) 的化合物中, A 是 n 价的饱和或不饱和



[0135] 当定义表示一个或多个取代基时, 存在例如 1-4 个、1-3 个、1 或 2 个、优选 1 个取代基。

[0136] 卤素是 Cl、F、Br 或 I, 尤其是 Cl、F 或 Br, 优选是 Cl。

[0137] 在本发明中的术语“和 / 或”或“或 / 和”表示可以存在不仅一个所定义的选择 (取代基), 而且几个所定义的选择 (取代基) 可以一起存在, 也就是不同选择 (取代基) 的混合物。

[0138] 术语“至少”是表示一个或多个一个, 例如 1 或 2 或 3, 优选是 1 或 2。

[0139] 术语“任选地被取代”表示所述基团是未取代的或被取代的。

[0140] 术语“任选地被间隔”表示所述基团是未间隔的或被间隔的。

[0141] 在本发明说明书和权利要求中, 除非另有说明, 否则词汇“含有”将暗示包括所述的整数或步骤或者多个整数或步骤的集合, 但是不排除任何其它整数或步骤或者多个整数或步骤的集合。

[0142] 在本发明中的术语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯以及相应的甲基丙烯酸酯。

[0143] 本发明的主题是如上定义的式 I、II 和 III 的化合物。必须强调式 I 和 II 的化合物, 尤其是式 I 的化合物。

[0144] X 是例如 O、S 或 NR_{10} , 尤其是 O 或 NR_{10} , 尤其优选是 O。所以, 优选的是式 (I) 或 (II) 的潜伏性光产碱化合物, 其中 X 是 O 或 NR_{10} , 尤其是 O。

[0145] n 是例如 1-10、2-10、1-8、2-8、1-6、2-6、1-5、2-5、1-4、2-4、1-3、2 或 1 的整数。优选 n 是 1 或 2, 尤其是 1。

[0146] y 是例如 1-20、1-10、2-10、1-8、2-8、1-6、2-6、1-5、2-5、1-4、2-4、1-3、2 或 1 的整数。

[0147] z 是 1-8 的整数; 例如 1-6、2-6、1-4、2-4 或 1-2。

[0148] Ar 是例如亚苯基, 亚联苯基, 亚萘基, 亚蒽基或亚蒽醌基; 尤其是亚苯基、亚联苯基或亚萘基, 尤其是亚苯基或亚联苯基, 优选是亚苯基。作为亚苯基的 Ar 是例如 1,3-亚苯基或 1,4-亚苯基, 优选是 1,4-亚苯基。

[0149] R_1 和 R_2 例如是氢或 C_1-C_6 烷基, 优选是氢或 C_1-C_4 烷基, 例如 R_1 是氢且 R_2 是 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_4 烷基。优选 R_1 和 R_2 都是氢。

[0150] R_7 和 R_8 例如各自独立地是氢或 C_1-C_6 烷基, 尤其是氢或 C_1-C_4 烷基; 例如 R_7 是氢, R_8 是 C_1-C_6 烷基, 尤其是 C_1-C_4 烷基。优选 R_7 和 R_8 都是氢。

[0151] 如果 n 是 1, 则 A 例如是氢, 或是任选地被一个或多个 O 或 $N(R_{13})$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷

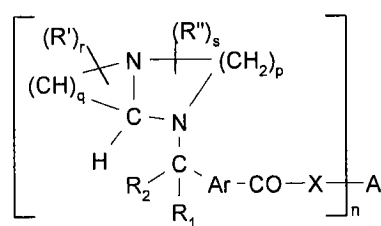
基,其中未间隔的或被间隔的 C_1-C_{18} 烷基是未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_6 羟基烷基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代;尤其是氢, C_1-C_{18} 烷基,尤其是 C_1-C_4 烷基;或是 C_1-C_{18} 烷基,尤其是被一个或多个 0 间隔的 C_1-C_8 烷基;并且,未间隔的和被间隔的烷基都任选地是未取代的或被一个或多个 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或 $COOR_{12}$ 取代,尤其是被 OR_{11} 或 $NR_{12}R_{13}$ 取代,尤其是被 OR_{11} 取代。

[0152] 如果 n 大于 1,则 A 作为 n 价的饱和或不饱和的任选地一个或多个 O、 $N(R_{13})$ 、亚苯基或被亚萘基间隔的 C_2-C_{50} 烃基,其中未间隔的或被间隔的 n 价的饱和或不饱和的 C_2-C_{50} 烃基是未取代的或被一个或多个 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_6 羟基烷基、CN、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOR_{12}$ 或卤素取代,优选是 C_1-C_{12} 亚烷基,其任选地被一个或多个 0 间隔,尤其是被 1 或 2 个 0 间隔,并且未间隔的和被间隔的 C_1-C_{12} 亚烷基都任选地是取代的,尤其是被 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或 $COOR_{12}$ 取代,优选被 OR_{11} 或 $NR_{12}R_{13}$ 取代,尤其是被 OR_{11} 取代。

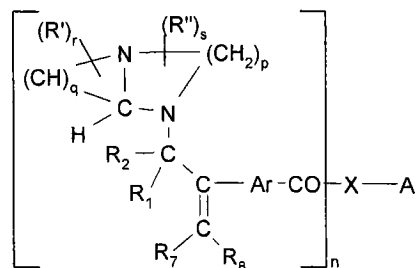
[0153] A_1 优选是 C_1-C_{12} 烷酰基,尤其是任选地被 $COOR_{12}$ 取代的 C_1-C_{12} 烷酰基。

[0154] 当 R_3 和 R_5 一起形成 C_2-C_6 亚烷基桥、 R_4 和 R_6 一起形成 C_2-C_6 亚烷基桥时,例如形成下面的式 (Ia)、(IIa) 和 (IIIa) 结构:

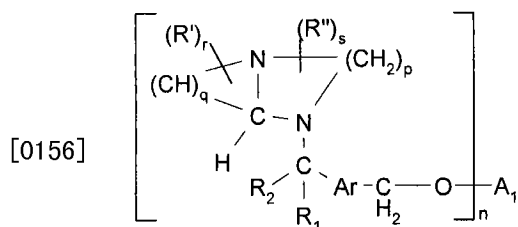
[0155]



(Ia)



(IIa)



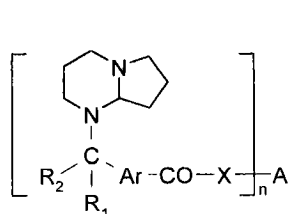
(IIIa)

[0156] , 其中 p 和 q 各自独立地是 2-6, 优选是 3-6, 例如 3

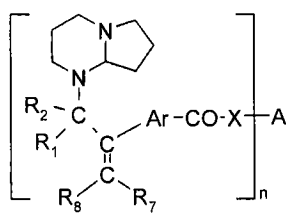
和 5, 或 3 和 3; R' 和 R'' 各自独立地是 C_1-C_4 烷基; r 和 s 各自独立地是 0-6, 优选是 0-4, 例如 0、1 或 2, 尤其是 0 或 1; R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 、Ar、X、A、 A_1 和 n 是如在上面式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物中所定义。

[0157] 优选的是, R_3 和 R_5 以及 R_4 和 R_6 一起是亚丙基, 或 R_3 和 R_5 是亚丙基, R_4 和 R_6 一起是亚戊基。尤其优选的是其中 R_3 和 R_5 以及 R_4 和 R_6 都一起是亚丙基的化合物。

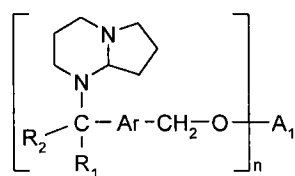
[0158] 因此, 尤其优选的是式 (Ib)、(IIb)、(IIIb)、(Ic)、(IIc) 和 (IIIc) 的化合物:



(Ib)

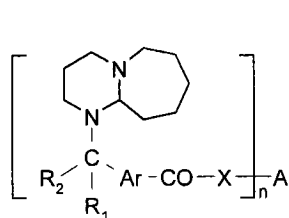


(IIb)

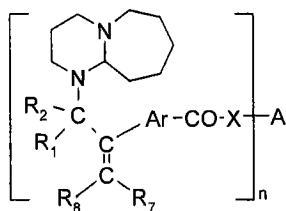


(IIIb)

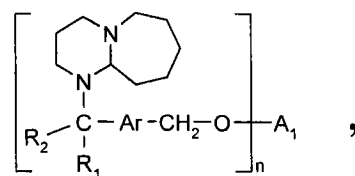
[0159]



(Ic)



(IIc)



(IIIc)

[0160] 其中 R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 、Ar、X、A、 A_1 和 n 是如在上面式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物中所定义。

[0161] 其它感兴趣的是如上定义的式 (I) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物, 其中

[0162] Ar 是亚苯基;

[0163] R_1 和 R_2 各自独立地是氢;

[0164] R_3 和 R_5 一起形成亚丙基桥;

[0165] R_4 和 R_6 一起形成 C_3 - C_5 亚烷基桥;

[0166] R_{11} 是氢或 C_1 - C_6 烷基;

[0167] R_{12} 和 R_{13} 各自独立地是氢或 C_1 - C_{18} 烷基;

[0168] 式 (I) 化合物中的 n 是 1 或 2; 式 III 化合物中的 n 是 1;

[0169] X 是 O、S、 NR_{10} 或直接键;

[0170] R_{10} 是氢,

[0171] 如果 n 是 1, 则 A 是 C_1 - C_{18} 烷基, 其是未间隔的或被一个或多个 O 间隔, 其中未间隔的或被间隔的 C_1 - C_{18} 烷基是未取代的或被 OR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 或 $OCOR_{14}$ 取代;

[0172] 或者, A 是 C_2 - C_8 链烯基;

[0173] 或者, A 是基团 (TX) 或 (BP);

[0174] 或者, 如果 X 是 O, 则 X-A 另外表示 X^+Y^- ;

[0175] L_1 是 C_1 - C_8 亚烷基 -S;

[0176] L 是 C_1 - C_8 亚烷基 -S;

[0177] R_{14} 是 $-CH=CH_2$;

[0178] R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 是氢;

[0179] R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 是氢;

[0180] 如果 n 大于 1, 则 A 作为 n 价的饱和或不饱和的 C_2 - C_{50} 烃基是 C_2 - C_{18} 亚烷基, 其任选地被一个或多个 O 间隔, 并且未间隔的或被间隔的 C_2 - C_{18} 亚烷基是未取代的或被 OR_{11} 取代;

[0181] 或者, 如果 n 大于 1, 则 A 是 n 价的多亚烷基亚胺, 其是未间隔的或被 (CO)、(CO)O 或

双键间隔,并且未间隔的或被间隔的n价的多亚烷基亚胺是未取代的或被

$$\left[\begin{array}{c} R_{25} \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R_{26} \end{array} \right]_y \begin{array}{c} R_{27} \\ | \\ -Si-R_{28} \\ | \\ R_{29} \end{array}$$

取代;

[0182] 如果n是1,则A₁是氢或C₂-C₁₈烷基,后者是未取代的或被COOR₁₂取代;

[0183] R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈和R₂₉是甲基;

[0184] y是1-12的整数;和

[0185] Y作为n价的阳离子性抗衡离子是碱金属。

[0186] 感兴趣的是如上所述的式(I)或(III)的潜伏性光产碱化合物,其中

[0187] Ar是亚苯基;

[0188] R₁和R₂各自独立地是氢;

[0189] R₃和R₅一起形成亚丙基桥;

[0190] R₄和R₆一起形成C₃-C₅亚烷基桥;

[0191] R₁₁是氢或C₁-C₆烷基;

[0192] R₁₂是C₁-C₁₈烷基;

[0193] 在式(I)化合物中的n是1或2;和在式III化合物中的n是1;

[0194] X是O;

[0195] 如果n是1,则A是C₁-C₁₈烷基,其任选地被一个或多个O间隔,其中未间隔的或被间隔的C₁-C₁₈烷基是未取代的或被OR₁₁取代;

[0196] 如果n是2,则A作为n价的饱和或不饱和的C₂-C₅₀烃基是C₂-C₁₈亚烷基,其任选地被一个或多个O间隔,并且未间隔的或被间隔的C₂-C₁₈亚烷基是未取代的或被OR₁₁取代;

[0197] 如果n是1,则A₁是氢或C₂-C₁₈烷基,后者是未取代的或被COOR₁₂取代。

[0198] 本发明的主题也是式(I)的化合物,其中

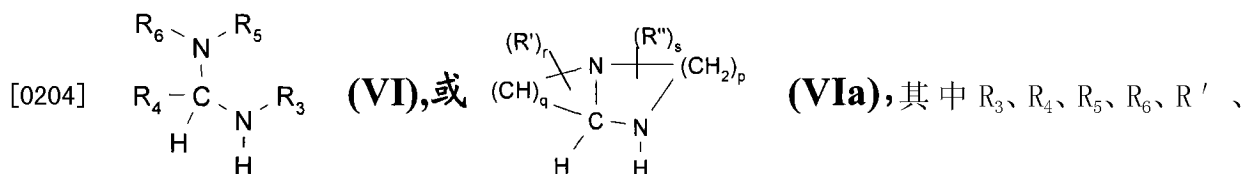
[0199] Ar、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、X和A如上定义,前提是X是O,则A不是氢或C₁₋₁₈烷基。

[0200] 本发明的主题也是式II的化合物,其中

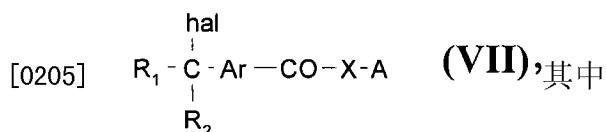
[0201] Ar、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、X和A如上定义,前提是X是O,则A不是氢或C₁₋₁₈烷基。

[0202] 本发明的化合物可以通过本领域技术人员公知的各种方法制备。

[0203] 例如,式(I)的化合物可以通过使式(VI)的化合物



R''、p、q、r和s是如上定义,与式(VII)的化合物反应制备,



[0206] R₁、R₂、Ar和X是如上定义的,包括优选的定义,

[0207] hal是卤素原子、OCOR₂₀或OSO₂R₂₀,和

[0208] R₂₀是C₁-C₈烷基,全氟烷基,或被一个或多个C₁-C₄烷基或氟取代的芳基。hal优选

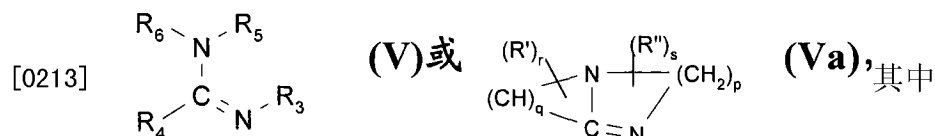
是溴或氯。

[0209] 式 (VI) 或 (VIa) 的化合物与式 (VII) 的化合物之间的反应可以按照公知的方式进行。有利的是使用溶剂或溶剂的混合物, 例子是烃, 例如苯、甲苯、二甲苯等; 卤代烃, 例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯等; 链烷醇, 例如甲醇、乙醇、乙二醇单甲醚等; 以及醚, 例如乙醚、二丁醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚; 酮, 例如丙酮或 2-丁酮, 或二甲基亚砷。也可以使用这些溶剂的混合物。

[0210] 合适的是将碱加入反应混合物中。合适的碱是叔胺, 例如三乙胺、三乙醇胺、2,2,6,6-四甲基哌啶等。也合适的是无机碱, 例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、氧化钙、碳酸氢钠等。

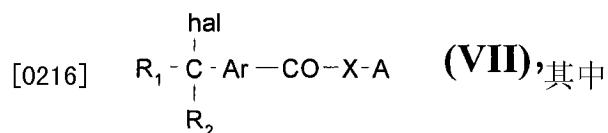
[0211] 此反应可以例如在 -10°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。优选 $10-70^{\circ}\text{C}$ 。

[0212] 另外, 式 (I) 的化合物也可以例如通过使下式 (V) 或 (Va) 的化合物



[0214] R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R' 、 R'' 、 p 、 q 、 r 和 s 是如上所定义的, 包括优选的定义,

[0215] 与式 (VII) 的化合物反应制备,



[0217] R_1 、 R_2 、 Ar 和 X 是如上所定义的, 包括优选的定义,

[0218] hal 是卤素原子、 OCOR_{20} 或 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$, 和

[0219] R_{20} 是 C_1-C_8 烷基, 全氟烷基, 或被一个或多个 C_1-C_4 烷基或被氟取代的芳基;

[0220] 并且, 使反应产物进行随后的还原。

[0221] " hal " 优选是溴或氯。

[0222] 式 (V) 或 (Va) 的化合物与式 (VII) 化合物之间的反应可以按照公知的方式进行。有利的是使用溶剂或溶剂的混合物, 例子是烃, 例如苯、甲苯、二甲苯等; 卤代烃, 例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯等; 链烷醇, 例如甲醇、乙醇、乙二醇单甲醚等; 以及醚, 例如乙醚、二丁醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚; 酮, 例如丙酮或 2-丁酮, 或二甲基亚砷。也可以使用这些溶剂的混合物。

[0223] 此反应可以例如在 -10°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。优选 $0-70^{\circ}\text{C}$ 。

[0224] 上述反应产生了季铵盐。此盐可以被分离, 或通过用合适的还原剂处理而被直接转化成本发明式 (I) 的化合物。还原成本发明式 (I) 化合物的反应可以按照本领域技术人员公知的各种方法进行。合适的还原剂是例如金属氢化物, 例如氢化铝锂、硼氢化钠、氰基硼氢化钠或氢化二丁基铝。也合适的是还原剂例如聚甲基氢化硅氧烷以及合适的活化剂 (Lawrence 等, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. (1999), 3381)。另外, 催化还原可以用氢气进行, 其中使用本领域技术人员公知的和在本领域中常用的金属催化剂。

[0225] 必须选择还原条件以使反应产物的活性更高的亚胺基团被选择性地还原, 且不会影响活性较低的基团 $-\text{CO}-\text{X}-\text{A}$ 。这可以在本领域技术人员公知的条件下进行, 例如通过使用实际上 1 摩尔当量的金属氢化物, 例如硼氢化钠或氢化铝锂。

[0226] 合适的是使用溶剂或溶剂的混合物,例子是烃,例如苯、甲苯、二甲苯等;醚,例如乙醚、二丁醚、叔丁基甲基醚、乙二醇二甲醚或四氢呋喃在具体条件下,根据所用的碱,也合适地使用链烷醇,例如甲醇、乙醇等。

[0227] 此反应可以例如在 -30°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。优选 -10°C 至 $+30^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0228] 式 (I) 的化合物也可以例如通过铑催化的加氢甲酰化反应制备,这是从合适的 N-链烯基- α , ω -二胺开始的。此方法例如参见 Bergmann 等, Aust. J. Chem. (1999), 52, 1131。N-链烯基- α , ω -二胺与一氧化碳和氢气在惰性溶剂例如苯中在压力下和在用铑催化的情况下反应。合适的催化剂的例子是铑配合物,例如可以在现场从乙酸铑和膦例如三苯基膦或 6,6'-{[3,3-二(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二甲氧基-1,1'-二苯基]-2,2'-二基}二(氧基)-二(二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂苯膦(phosphepine)(BIPHEPHOS)制备。

[0229] 式 (I) 化合物也可以通过本领域技术人员公知的其它合成方法制备。

[0230] 其中 n 大于 1 的式 I 化合物按照相似的方式使用合适的 n 价原料代替式 (VII) 的单价化合物来制备。也就是说,使用合适的 n-卤化物酯或磺酸酯。

[0231] 优选在上述反应中, X 是 O 且 A 表示甲基或乙基。为了制备其中 A 不是甲基或乙基的化合物,换句话说为了引入不同的酯基团,可以使用带有合适取代基 A 的相应化合物 (VII)。为了制备其中 A 不是甲基或乙基的化合物,或其中 X 不是 O 的化合物,可以有利地用其中 A 是甲基或乙基的化合物 (VII) 进行上述反应、然后进行本领域技术人员公知的酯交换反应。

[0232] 酯交换反应或氨解反应是用合适的 $\geq n$ 官能的多元醇或 $\geq n$ 官能的多元胺进行的,从而引入 n 价基团。合适的是,使用“ $\geq n$ ”=“大于 n”官能的多元醇或多元胺,因为一般并不是全部的醇或胺基参与酯交换反应或酰胺化反应。

[0233] 当单官能醇用于酯交换反应时,得到其中 X = O 且 n = 1 的式 (I) 或 (II) 化合物。

[0234] 如果使用上述多官能醇,则不是全部醇基可以反应形成酯基。根据反应条件,例如原料的比率,获得了“均匀化合物”,即其中所有或限定数目的多官能基团已经反应的化合物,以及获得了“混合化合物”,即其中不同数目的多官能基团已经反应的化合物的混合物,或获得了“混合化合物”的共混物。因此,显然对于本领域技术人员而言,酯化反应可以仅仅形成“均匀化合物”或仅仅形成“混合化合物”,或形成“均匀化合物”和“混合化合物”的混合物。所有产物,即“均匀化合物”或“混合化合物”或者这两者的混合物都是本发明的主题。

[0235] 显然,化合物的混合物可以通过本领域技术人员熟知的常规方法分离,例如蒸馏、色谱法、结晶。但是,这些混合物也可以原样用做潜伏性光产碱化合物。

[0236] 如果在反应中使用多官能胺,相似的考虑也适用于氨解反应,即,根据反应条件可以获得“均匀化合物”或“混合化合物”或者这两者的混合物。

[0237] 相似的考虑也适用于式 (III) 化合物与多异氰酸酯之间的反应产物,即,根据反应条件可以获得“均匀化合物”或“混合化合物”或者这两者的混合物。

[0238] 酯交换反应可以在本领域技术人员公知的条件下进行。这些包括例如在要引入的醇的存在下加热酯化合物,同时从反应混合物蒸馏出所产生的低分子甲醇或乙醇。低分子醇的蒸馏可以例如通过向反应容器施加真空来促进。在许多情况下,有利的是使用能促进酯交换反应并允许使用较低温度的催化剂。有用的催化剂例如是路易斯酸或布朗

斯台德酸、路易斯碱或布朗斯台德碱,或亲核物质,或金属盐(参见例如 A. G. Grasa 等, Synthesis(2004), (7), 971 ;J. Otera 等, Acc. Chem. Res. (2004), 37, 288 ;H. E. Hoydonckx 等, Topic in Catalysis(2004), 27, 0. A. Mascaretti 等, Aldrichimica Acta(1997), 30, 55 ;R. Sridharan 等, J. Scient. & Indust. Research(1974), 33, 178)。合适的酶是也经常用于促进酯交换反应(参见例如 E. Santaniello 等, Current Org. Chem(2006), 10, 1059 ;S. Negishi, H 和《工业生物催化手册》, CRC Press, (2005), 12/1-12/14 ;H. J. Altenbach, Nachrichten aus Chemie, Technik, und Laboratorium(1988), 36(10), 1114)。

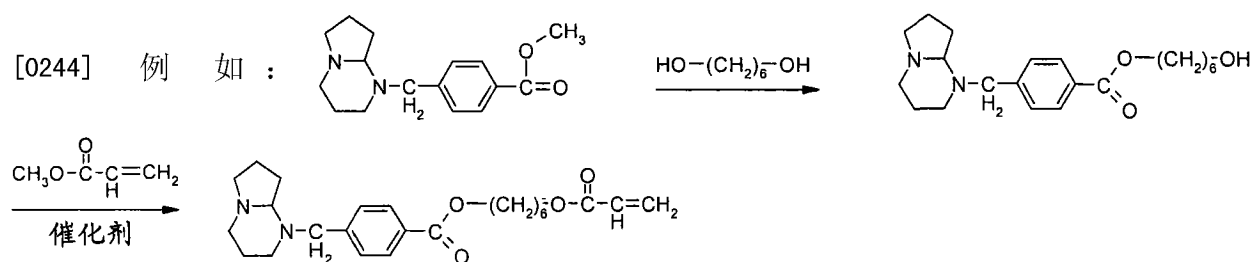
[0239] 为了制备其中 X 是 $N(R_{10})$ 的化合物,换句话说为了引入酰胺基团,带有合适酰胺基团的相应化合物 (VII) 可以用做原料。在许多情况下,可以有利地用其中 X 是氧且 A 是甲基或乙基的化合物 (VII) 进行上述反应、然后进行本领域技术人员公知的氨解反应。

[0240] 氨解反应可以在本领域技术人员公知的条件下进行。这些包括例如在要引入的胺的存在下加热酯化合物,同时从反应混合物蒸馏出所产生的低分子甲醇或乙醇。低分子醇的蒸馏可以例如通过向反应容器施加真空来促进。在许多情况下,有利的是使用能促进酯交换反应并允许使用较低温度的催化剂。有用的催化剂例如是氰化物或稳定的碳烯 (T. Högberg 等, J. Org. Chem. (1987), 52, 2033 ;M. Movassaghi 等, Org. Lett. (2005), 7, 2453)。酶也可以用于促进氨解反应(参见例如 V. Gotor-Fernandez, Current Organic Chemistry(2006), 10(10), 1125-1143)。其它有用的催化剂是族 (IV) 金属烷氧基化物-活化剂配合物 (C. Han 等, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10039)。

[0241] 例如,酯可以与单官能胺例如烷基胺或链烯基胺反应,或与多官能胺例如聚乙烯亚胺反应,例如 LUPASOL[®] FG, 由 BASF AG 公司提供。

[0242] 下面给出适用于酯交换反应的原料的例子。

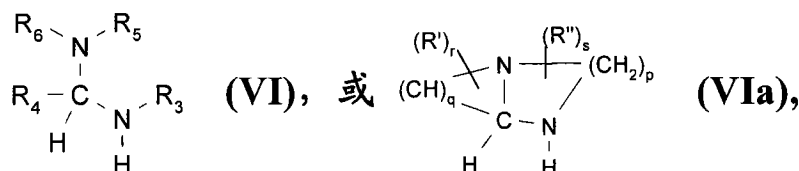
[0243] 如果 A 表示带有额外官能团的取代基,则额外官能团可以按照本领域技术人员公知的方式通过和适于与所述官能团反应的试剂进行反应而被进一步转化。



[0245] 式 (II) 的化合物例如是如下制备的:

[0246] 使式 (VI) 或 (VIa) 的化合物

[0247]



[0248] 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R' 、 R'' 、 p 、 q 、 r 和 s 是如上所定义的,包括优选的含义,

[0249] 与式 (IX) 化合物反应,

[0250]

酐, 9- 苄基三苯基溴化磷, 乙烯基三苯基溴化磷, 或 1, 2- 亚乙烯基二 (三苯基溴化磷)。

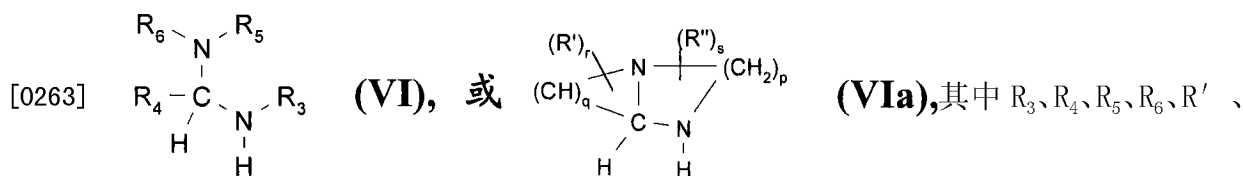
[0258] 式 (VI) 或 (VIa) 的化合物与式 (IX) 的化合物之间的反应可以按照公知的方式进行。有利的是使用溶剂或溶剂的混合物, 例子是烃, 例如苯、甲苯、二甲苯等; 卤代烃, 例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯等; 链烷醇, 例如甲醇、乙醇、乙二醇单甲醚等; 以及醚, 例如乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚等; 以及这些溶剂的混合物。

[0259] 此反应可以例如在 -10°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。优选 $10-50^{\circ}\text{C}$ 的反应温度。

[0260] Wittig 反应例如按照常规方式进行。有利的是使用溶剂或溶剂的混合物, 例子是烃, 例如苯、甲苯、二甲苯等; 卤代烃, 例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯等; 链烷醇, 例如甲醇、乙醇、乙二醇单甲醚等; 以及醚, 例如乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚等; 以及这些溶剂的混合物。

[0261] 此反应可以例如在 -10°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。优选 $10-70^{\circ}\text{C}$ 的反应温度。

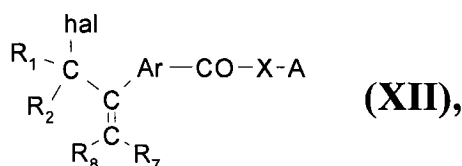
[0262] 式 (II) 化合物也可以如下制备: 在本领域技术人员公知的反应条件下使式 (VI) 或 (VIa) 的化合物,



R'', p, q, r 和 s 如上所定义, 包括优选含义,

[0264] 与式 (XII) 的化合物反应,

[0265]



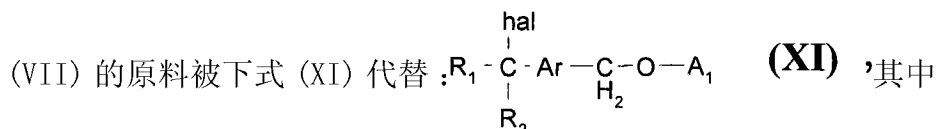
[0266] 其中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{Ar}$ 和 X 如上所定义, 包括优选含义,

[0267] hal 是 $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCOR}_{20}$ 或 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$,

[0268] 例如上述对于 (VI) 或 (VIa) 与 (VII) 反应所述的条件。

[0269] 其中 n 大于 1 的化合物是按照相似的方式使用合适的 n 价的原料代替单价的式 (IX) 化合物制备的。也就是使用合适的 n - 卤化物。另一种方法是先制备单酯, 并且通过用合适的 $\geq n$ - 官能的多元醇或 $\geq n$ - 官能的多元胺进行酯交换或氨解反应来引入 n 价基团。

[0270] 制备式 (III) 化合物的方法与上述对于式 (I) 化合物所述的方法相似。但是, 式



[0271] $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{Ar}$ 和 A_1 如上所定义, 并包括优选的含义,

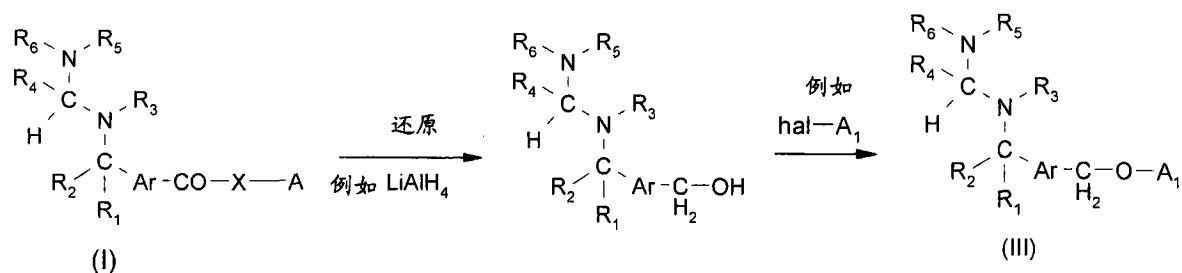
[0272] hal 是卤素原子、 OCOR_{20} 或 $\text{OSO}_2\text{R}_{20}$, 和

[0273] R_{20} 是 C_1-C_8 烷基, 全氟烷基, 或被一个或多个 C_1-C_4 烷基或被氟取代的芳基。 hal 优选是溴或氯。

[0274] 另一种制备式 III 化合物的方法是将式 I 化合物的酯组分还原, 这例如用氢化铝锂、硼氢化锂、在乙醇中的钠进行 (Bouveault-Blanc 工艺), 用合适的催化剂例如亚铬酸铜

或用本领域技术人员公知的其它方法氢化成相应的醇,然后经由已知的反应引入 A_1 ,例如取代或加成反应:

[0275]



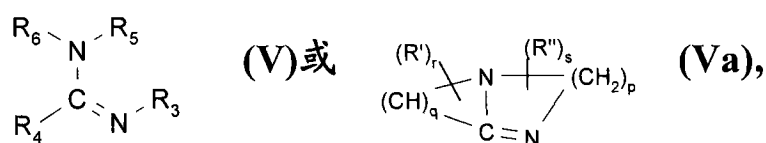
[0276] 上述反应是基于常规化学的,是本领域技术人员熟知的,知道合适的反应条件。

[0277] 它们包括、但不限于例如在 Williamson 醚合成条件下形成醚,用合适的羧酸或羧酰氯进行酯化,用合适的酯进行酯交换,环酯例如己内酯的开环反应,加成到异氰酸酯或环氧化物上的反应。其中 n 大于 1 的化合物是按照相似的方式使用合适的 n 价原料代替单价化合物例如 $hal-A_1$ 来制备的。也就是说,例如合适的 n 价卤化物、 n -羧酸、 n -羧酰氯、 n -羧酸酯、 n -异氰酸酯或 n -环氧化物用于上述醇基的反应。

[0278] 另外,式 (III) 化合物也可以如下制备:

[0279] 使式 (V) 或 (Va) 化合物,

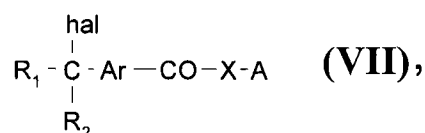
[0280]



[0281] 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R' 、 R'' 、 p 、 q 、 r 和 s 如上所定义,并包括优选的含义,

[0282] 与式 (VII) 化合物反应,

[0283]



[0284] 其中 R_1 、 R_2 、 Ar 和 X 如上所定义,并包括优选的含义,

[0285] hal 是卤素原子、 $OCOR_{20}$ 或 OSO_2R_{20} , 和

[0286] R_{20} 是 C_1 - C_8 烷基,全氟烷基,或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基或被氟取代的芳基;

[0287] 并使反应产物进行随后的还原。

[0288] hal 优选是溴或氯。

[0289] 其中 $n = 1$ 且 $A_1 = H$ 的式 (III) 化合物是通过此反应工序进行的。这些化合物可以进一步通过前面讨论的本领域技术人员公知的方法转化成式 (III) 化合物,其中 $n = 1-10$ 且 A_1 如上所定义,并包括优选的含义,但不是 H 。

[0290] 上述反应获得了季铵盐。此盐可以被分离,或通过用合适的还原剂处理而被直接转化成本发明式 (I) 的化合物。还原成本发明式 (I) 化合物的反应可以按照本领域技术人员公知的各种方法进行。合适的还原剂是例如金属氢化物,例如氢化铝锂、硼氢化钠、氰基硼氢化钠或氢化二丁基铝。也合适的是还原剂例如聚甲基氢化硅氧烷以及合适的活化剂 (Lawrence 等, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. (1999), 3381)。另外,催化还原可以用氢气进

行,其中使用本领域技术人员公知的和在本领域中常用的金属催化剂。

[0291] 必须选择还原条件以使反应产物的活性更高的亚胺基团和活性较低的基团 $-CO-X-A$ 在单罐反应中还原,这平行地进行或在随后的反应步骤中进行。这可以在本领域技术人员公知的条件下进行,例如通过使用至少 3 摩尔当量、优选更高摩尔当量的金属氢化物,例如硼氢化钠或氢化铝锂。其中 $A_1 = H$ 的单价 ($n = 1$) 化合物 (III) 是在这些条件下获得的。这些化合物进一步通过上述反应转化成单价 ($n = 1$) 或多价 ($n > 1$)。

[0292] 合适的是使用溶剂或溶剂的混合物,例子是烃,例如苯、甲苯、二甲苯等;醚,例如乙醚、二丁醚、叔丁基甲基醚、乙二醇二甲醚或四氢呋喃在具体条件下,根据所用的碱,也合适地使用链烷醇,例如甲醇、乙醇等。

[0293] 此反应可以例如在 -30°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。优选 -10°C 至 $+30^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0294] 为了制备其中 A_1 是链烷酰基、烯酰基或芳酰基的式 (III) 化合物,换句话说为了引入不同的酯基,具有 $n = 1$ 且 $A_1 = H$ 的相应化合物 (III) 可以进行本领域技术人员公知的酯交换反应。

[0295] 酯交换反应是用合适的 $\geq n$ 官能的聚酯进行的,从而引入 n 价基团。合适的是,使用“ $\geq n$ ”=“大于 n ”官能的多元醇或多元胺,因为一般并不是全部的醇或胺基参与酯化反应或酰胺化反应。

[0296] 如上对于式 (I) 或 (II) 的化合物所讨论的相似,根据反应条件,例如其中 $n = 1$ 且 $A_1 = H$ 的原料化合物 (III) 和多官能聚酯的比率,获得了“均匀化合物”,即其中所有或限定数目的多官能基团已经反应的化合物,以及获得了“混合化合物”,即其中不同数目的多官能基团已经反应的化合物的混合物,或获得了“混合化合物”的共混物。

[0297] 当内酯用于在本领域技术人员公知的条件下代替酯时,获得了其中 $n = 1$ 的式 (III) 化合物,其中内酯结构部分在基团 A_1 中被引入一次或数次。

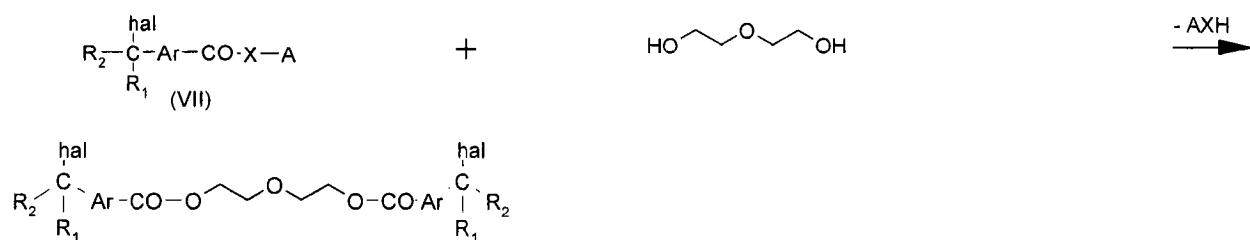
[0298] 相似的考虑也适用于相应的氨解反应。例如为了制备其中 A_1 是烷基氨基羰基或芳基氨基羰基的式 (III) 化合物,其中 $n = 1$ 且 $A_1 = H$ 的相应化合物 (III) 可以在本领域技术人员公知的反应条件下与异氰酸酯进行常规的反应。当例如单官能异氰酸酯用于聚氨酯形成反应时,获得了其中 $n = 1$ 的式 (III) 化合物,而如果多官能胺或“ $\geq n$ ”=“大于 n ”官能的异氰酸酯用于此反应中时,根据反应条件获得了“均匀化合物”、“混合化合物”以及这两者的混合物。

[0299] 如上所述,在式 (I)、(II) 和 (III) 的潜伏性光产碱的制备中,可以形成异构体混合物。这些混合物可以例如通过本领域技术人员公知的方法分离。但是,也可以直接使用作为潜伏性光产碱形成的异构体混合物。

[0300] 为了制备式 (VII)、(IX) 和 (XI) 的 n 价原料,它们在上述反应中用于制备式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物,例如下述具有 n 价连接基团的化合物是在本发明中合适的。

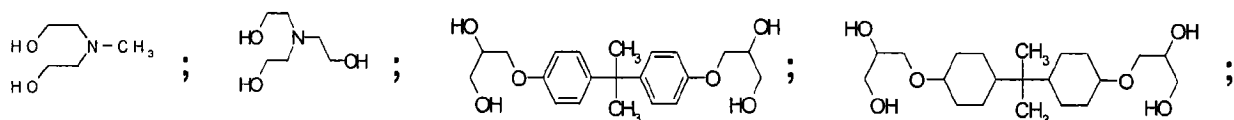
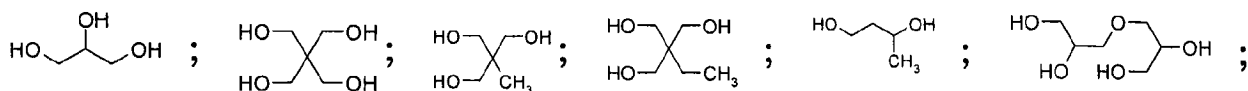
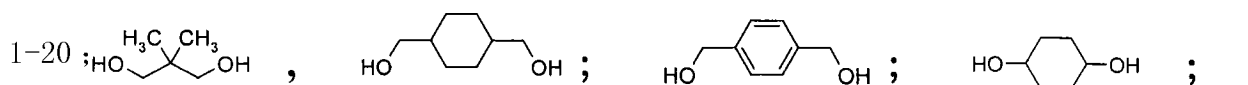
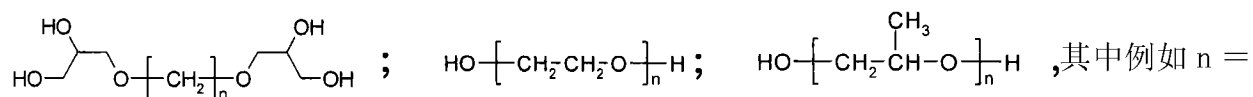
[0301] 例如,二醇与式 VII 化合物反应,得到相应的二价原料,然后反应形成式 I 化合物:

[0302]

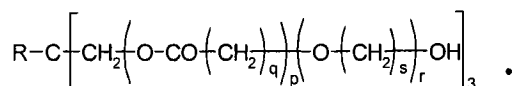


[0303] 下列用于制备式 (VII)、(IX) 和 (XI) 的 n 价化合物的原料必须理解为非限制性的例子。

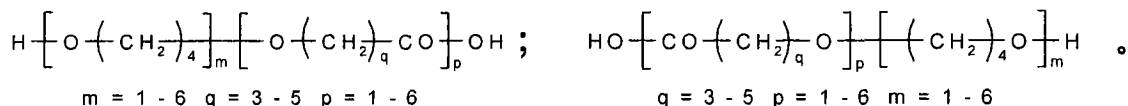
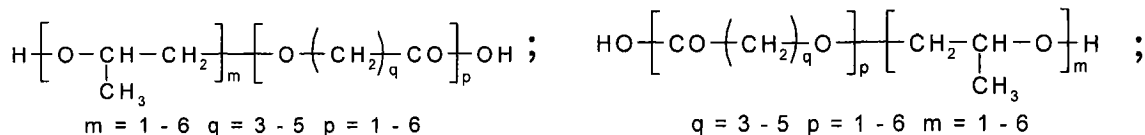
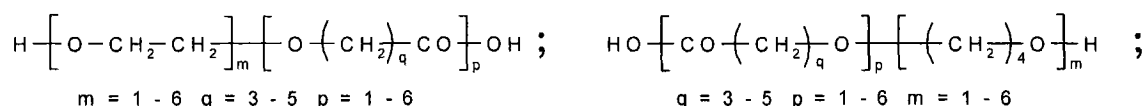
[0304] (1) 合适的二醇和低聚醇的例子： $\text{HO}-[\text{CH}_2]_n-\text{OH}$ ； $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-\text{OH}$ ；



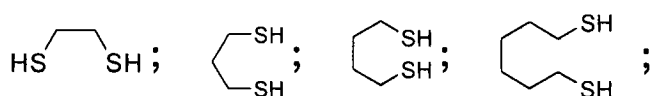
[0305]



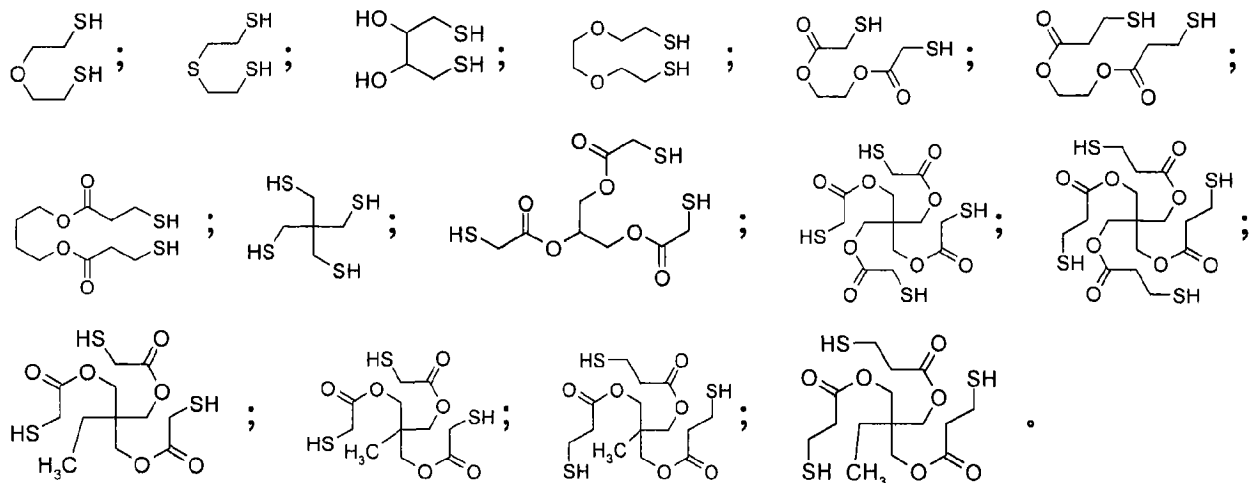
$\text{R} = \text{C}_1-\text{C}_3$ -烷基 $q = 3-5$ $p = 1-6$ $s = 2-6$ $r = 1-6$



[0306] (2) 合适的二硫醇和多硫醇的例子：

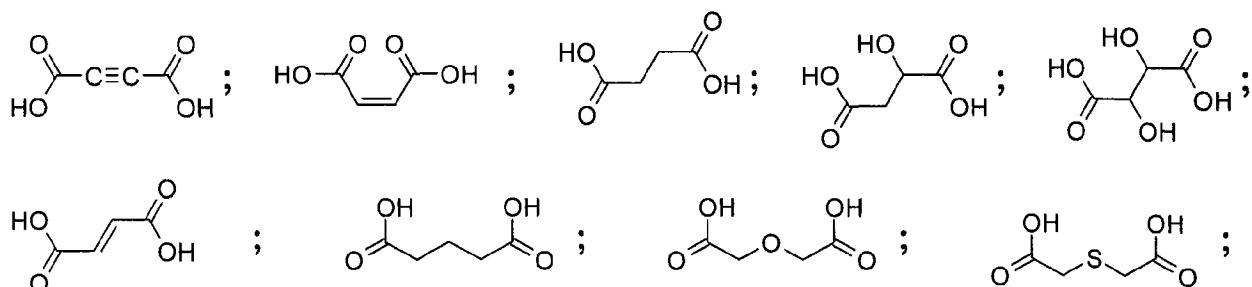


[0307]

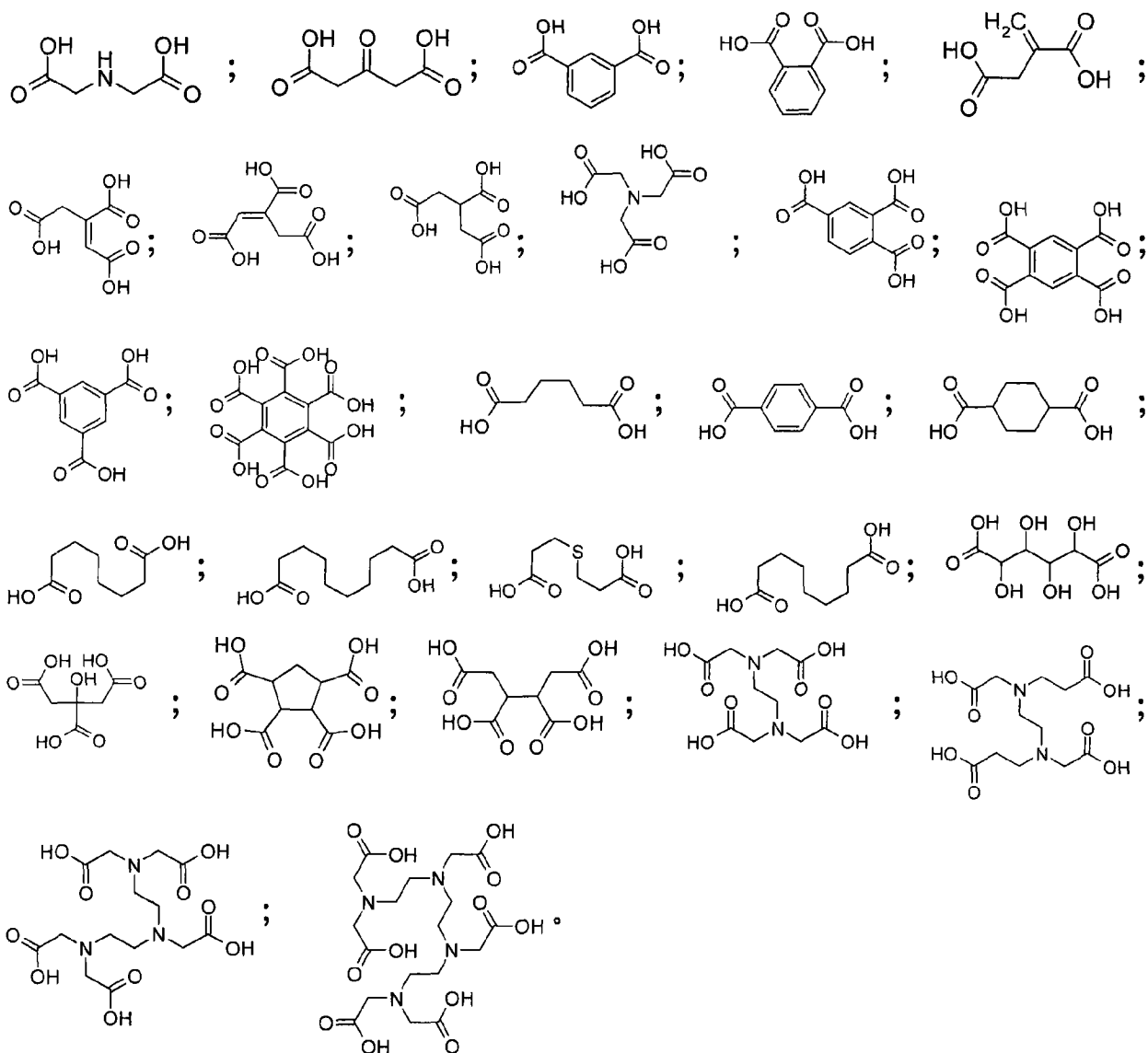


[0308] (3) 合适的二羧酸和多羧酸的例子： ;  ;

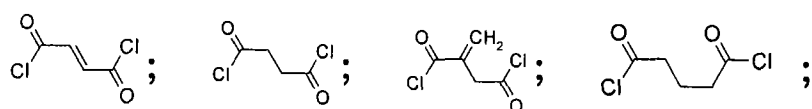
[0309]



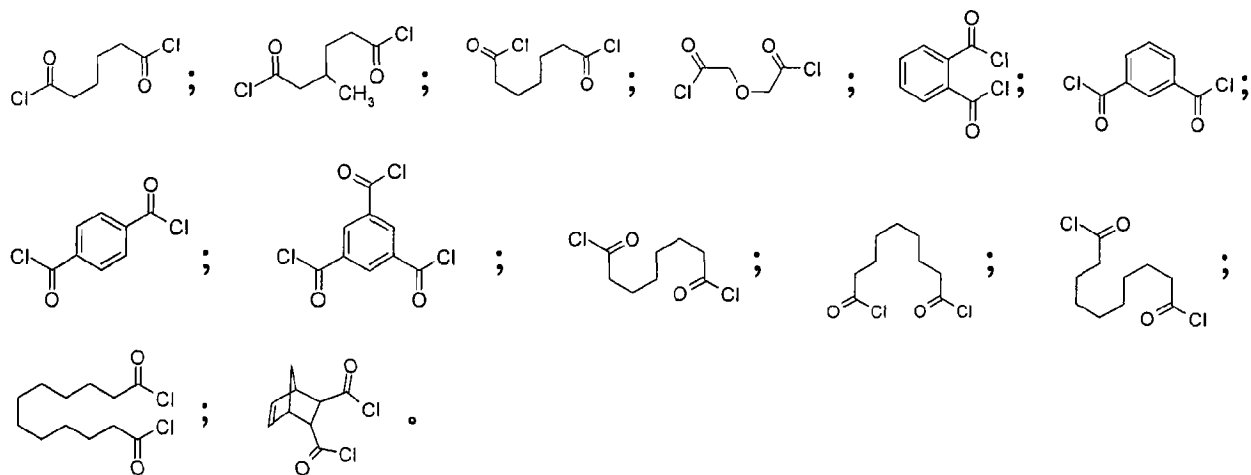
[0310]

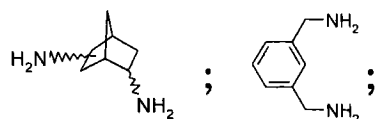


[0311] (4) 合 适 的 酰 氯 的 例 子 :

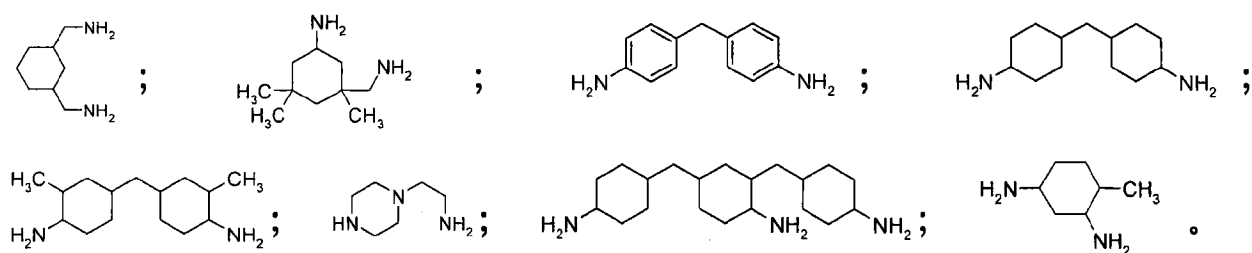


[0312]



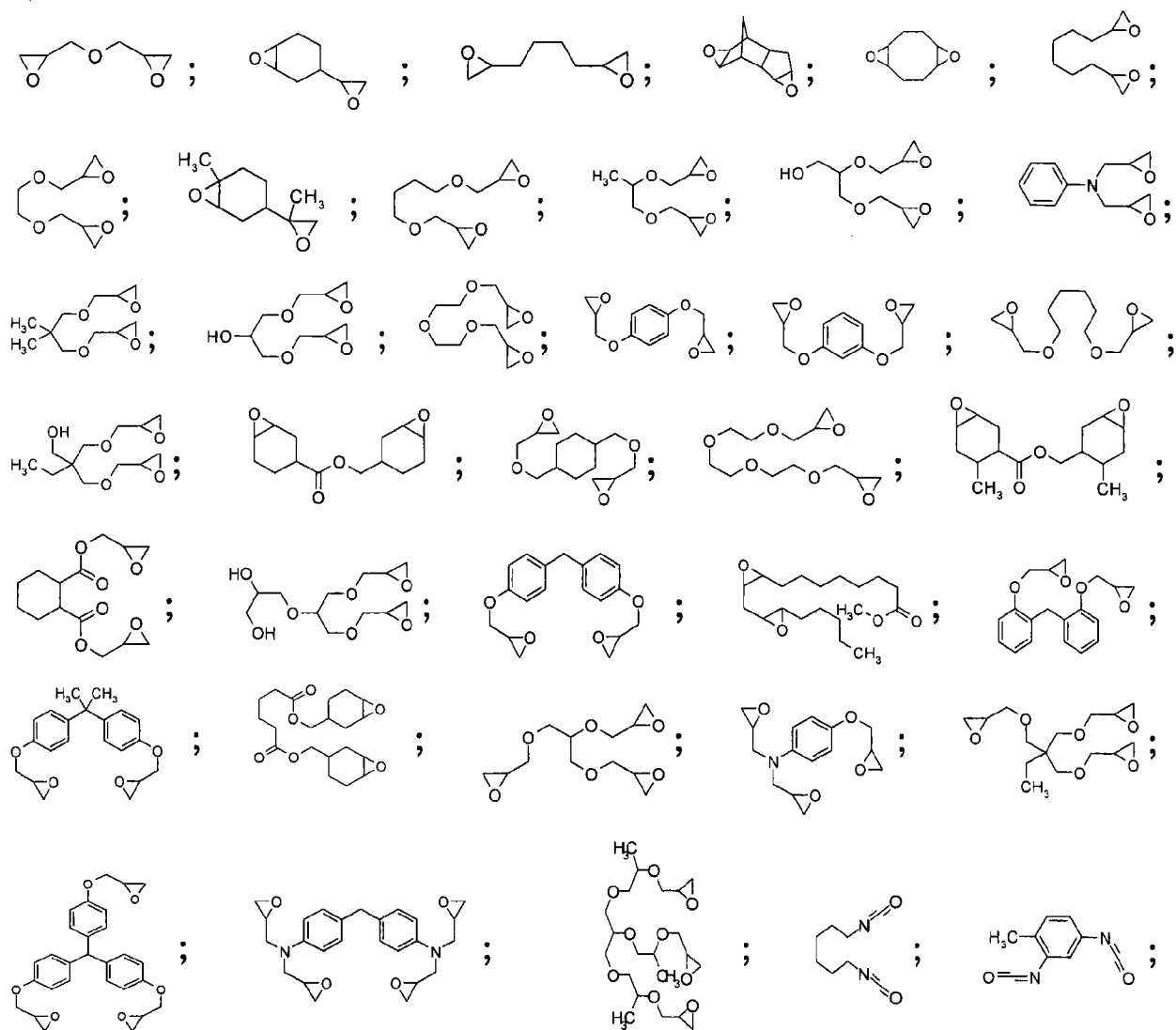


[0317]

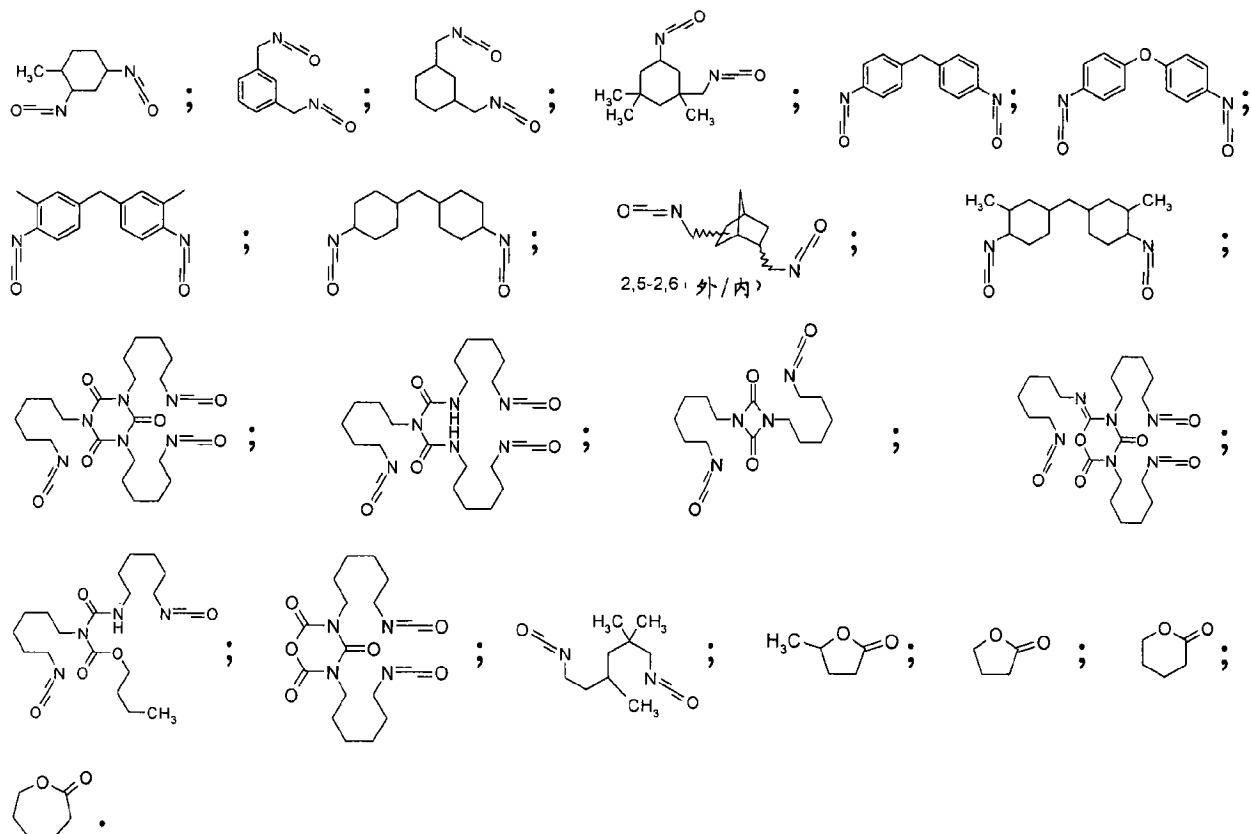


[0318] 也可以在式 III 化合物的反应中使用环氧化物、异氰酸酯或内酯。这种化合物的合适例子是： ;

[0319]

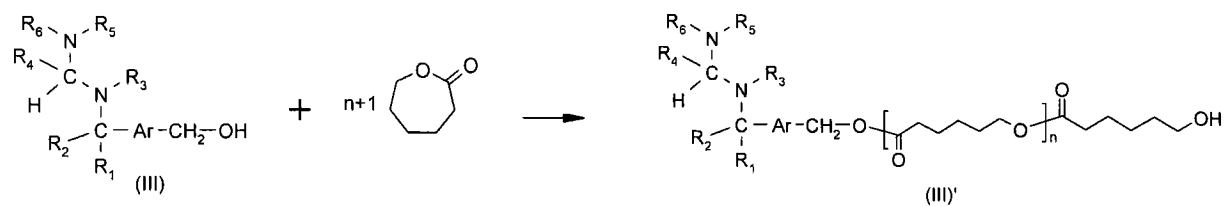


[0320]



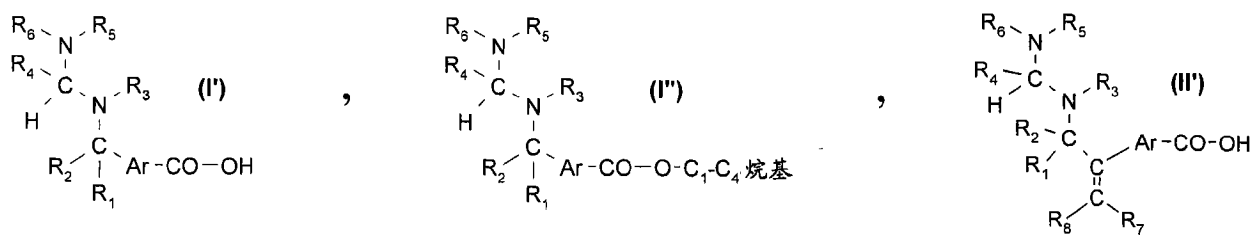
[0321] 与内酯之间的反应例如形成了具有长链取代基的相应的潜伏性光产碱：

[0322]

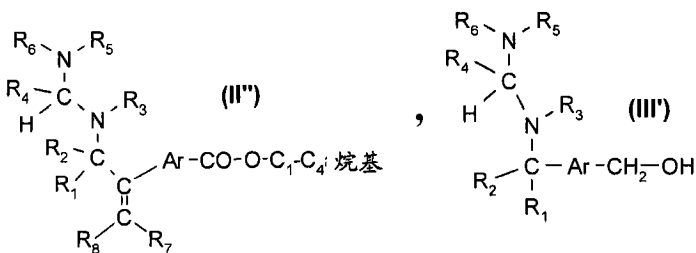


[0323] 本发明的式 (I)、(II) 和 (III) 化合物, 其中 X 是 O; n 是 1; A 是氢或 C₁-C₁₈ 烷基; 且 A₁ 是氢或 C₂-C₁₈ 烷酰基, 即下式的化合物:

[0324]



[0325]



, 其中 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、

R₈ 和 Ar 如上所定义, 它们适合作为原料用于制备多官能的光潜伏性胺, 其中使式 (I)、(II)

或 (III) 与多官能的醇、胺、硫醇、环氧化物、羧酸、羧酰氯或羧酸酯反应。

[0326] 这些多官能的醇、胺、硫醇、环氧化物、羧酸、羧酰氯或羧酸酯的例子是本领域技术人员公知的。具体例子在下面给出。

[0327] 因此,本发明的主题也是根据权利要求 1 的式 (I)、(II) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物作为原料用于制备多官能的光潜伏性胺的用途,其中

[0328] X 是 0 ;

[0329] n 是 1 ;

[0330] A 是氢或 C_1-C_{18} 烷基 ;和

[0331] A_1 是氢或 C_2-C_{18} 烷酰基 ;

[0332] 其中使所述式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物与多官能的醇、胺、硫醇、环氧化物、异氰酸酯、羧酸或羧酰氯反应。

[0333] 本发明的式 (I)、(II) 和 (III) 的潜伏性光产碱化合物,其中 X 是 0 ;n 是 1 ;A 是氢或 C_1-C_{18} 烷基 ;并且 A_1 是氢或 C_2-C_{18} 烷酰基,即上述的式 (I')、(I'')、(II')、(II'') 和 (III') 的化合物,是其它用于制备低聚物的有用组分,低聚物是例如聚酯低聚物、聚氨酯低聚物或聚己内酯低聚物,它们被光潜伏性胺基团封端。

[0334] 在本文中,低聚物表示非单体的低分子量聚合物。如果加入或除去一个组成单元的话,低聚物的性质一般会发生明显的变化,而聚合物却并非如此。在本文中,二聚、三聚、四聚等的化合物理解为是低聚物 ;例如分子质量从大于 1000g/mol 至最多约 10000g/mol 的化合物。

[0335] 所以,本发明的主题也是权利要求 1 的式 (I)、(II) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物作为组分用于制备被光潜伏性胺基团封端的低聚物的用途,其中 :

[0336] X 是 0 ;

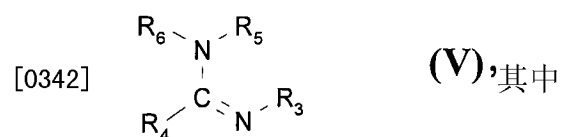
[0337] n 是 1 ;

[0338] A 是氢或 C_1-C_{18} 烷基 ;和

[0339] A_1 是氢或 C_2-C_{18} 烷酰基。

[0340] 根据本发明,式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物能用做潜伏性光产碱。

[0341] 也就是说,式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物在暴露于电磁辐射时会释放出碱。因此本发明的主题也是一种制备碱化合物的方法,其中对式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物进行辐照 ;尤其是制备式 (V) 化合物的方法,



[0343] R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 如权利要求 1 中所定义 ;

[0344] 此方法包括用波长为 200–650nm 的光辐照权利要求 1 的式 (I)、(II) 或 (III) 化合物,这任选地在敏化剂 (C) 的存在下进行。

[0345] 本发明还提供一种组合物,其含有 :

[0346] (A) 至少一种权利要求 1 的式 (I)、(II) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物 ;和

[0347] (B) 至少一种能进行碱催化的加成、缩合或取代反应的有机化合物,或至少一种能通过碱催化的反应被转化成不同形式的化合物。

[0348] 碱催化的聚合、加成、缩合或取代反应可以用低分子质量的化合物（单体）、用低聚物、用聚合物或用这些化合物的混合物进行。能用单体和低聚物 / 聚合物使用本发明的光引发剂进行的反应的例子是 Knoevenagel 反应和迈克尔加成反应，或多元醇与多（异氰酸酯）之间的加成反应。如果合适的话，在异氰酸酯或丙烯酰氧基硅烷或酰氧基硅烷的碱催化交联的情况下，存在其它组分、例如大气水分是有利的，或对于此反应而言是必要的。这例如公开在 EP 1092757 中。此外，一些进行交联反应的化合物可以以封端的形式存在。典型的例子是封端的异氰酸酯，例如参见欧洲专利申请 06121469. 8，将其内容引入本文供参考。其它例子在下面给出。

[0349] 特别重要的是这样的组合物，其中组分 (B) 是能通过碱催化的反应进行聚合或交联的有机材料。有机材料可以是单官能或多官能的单体、低聚物或聚合物的形式。

[0350] 特别优选的低聚 / 聚合体系是例如在涂料和粘合剂工业中常规的基料，是本领域技术人员公知的。

[0351] 这种可碱催化的基料的例子是：

[0352] a) 具有烷氧基硅烷和 / 或烷氧基硅氧烷侧基的丙烯酸共聚物，例子是 US 4772672、US 4444974 或 EP 1092757 中所述的聚合物；

[0353] b) 双组分体系，其含有含羟基的聚丙烯酸酯、聚酯和 / 或聚醚以及含有脂族或芳族的聚异氰酸酯；

[0354] c) 双组分体系，其含有官能聚丙烯酸酯和聚环氧化物，其中所述聚丙烯酸酯含有硫醇、氨基、羧基和 / 或酸酐基团，例如参见 EP 898202；

[0355] d) 双组分体系，其含有氟改性或硅氧烷改性的含羟基的聚丙烯酸酯、聚酯和 / 或聚醚以及含有脂族或芳族的聚异氰酸酯；

[0356] e) 双组分体系，其含有（聚）酮亚胺和脂族或芳族的聚异氰酸酯；

[0357] f) 双组分体系，其含有（聚）酮亚胺以及不饱和的丙烯酸树脂或乙酰乙酸酯树脂或 α -丙烯酰氨基甲基乙二醇酸甲酯；

[0358] h) 双组分体系，其含有（聚）噁唑啉和含有酸酐基团的聚丙烯酸酯或不饱和的丙烯酸树脂或聚异氰酸酯；

[0359] i) 双组分体系，其含有环氧基官能的聚丙烯酸酯和含羧基或氨基的聚丙烯酸酯；

[0360] l) 基于烯丙基缩水甘油醚的聚合物；

[0361] m) 双组分体系，其含有（聚）醇和 / 或（聚）硫醇和（聚）异氰酸酯；

[0362] n) 双组分体系，其含有 α ， β -烯属不饱和的羰基化合物，和含有含活化的 CH_2 基团的聚合物，其中活化的 CH_2 基团存在于主链或侧链中或存在于这两者中，例如参见 EP 161697 中的（聚）丙二酸酯基团。其它含有活化的 CH_2 基团的化合物是（聚）乙酰基乙酸酯和（聚）氰基乙酸酯；

[0363] o) 双组分体系，其含有含活化的 CH_2 基团的聚合物，其中活化的 CH_2 基团存在于主链或侧链中或存在于这两者中；或者含活化的 CH_2 基团例如（聚）乙酰基乙酸酯和（聚）氰基乙酸酯的聚合物；和聚醛交联剂，例如邻苯二甲醛。这些体系参见例如 Urankar 等，聚 m. Prepr. (1994), 35, 933。

[0364] p) 双组分或单组分体系，其含有封端型异氰酸酯和氢给体。这些体系参见例如欧洲专利申请 No. 06121469. 8，将其内容引入本文供参考。

[0365] q) 硫醇迈克尔体系。例子参见 F. Celllesi 等, Biomaterials (2004), 25 (21), 5115。

[0366] 在这些可碱催化的基料中, 以下是特别优选的:

[0367] a) 具有烷氧基硅烷和 / 或烷氧基硅氧烷侧基的丙烯酸共聚物, 例子是 US 4772672、US 4444974 或 EP 1092757 以及 WO 2005/100482A1 中所述的聚合物;

[0368] b) 双组分体系, 其含有含羟基的聚丙烯酸酯、聚酯和 / 或聚醚以及含有脂族或芳族的聚异氰酸酯;

[0369] c) 双组分体系, 其含有官能聚丙烯酸酯和聚环氧化物, 其中所述聚丙烯酸酯含硫醇、氨基、羧基和 / 或酸酐基团;

[0370] i) 双组分体系, 其含有环氧基官能的聚丙烯酸酯和含羧基或氨基的聚丙烯酸酯;

[0371] m) 双组分体系, 其含有 (聚) 醇和 / 或 (聚) 硫醇和 (聚) 异氰酸酯;

[0372] n) 双组分体系, 其含有 α , β -烯属不饱和的羰基化合物, 和含有含活化的 CH_2 基团的聚合物, 其中活化的 CH_2 基团存在于主链或侧链中或存在于这两者中;

[0373] p) 双组分或单组分体系, 其含有封端型异氰酸酯和氢给体。这些体系如下所述, 参见例如欧洲专利申请 No. 06121469. 8, 将其内容引入本文供参考。

[0374] q) 硫醇迈克尔体系。

[0375] 含有 α , β -烯属不饱和羰基化合物和 (聚) 丙二酸酯的双组分体系以及它们的制备方法公开在 EP 161687 中。丙二酸酯基团可以连接在聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰胺或聚乙烯基聚合物的主链或侧链中。 α , β -烯属不饱和羰基化合物可以是被羰基活化的任何双键。例子是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺。在酯基团中, 也可以带有额外的羟基。二酯和三酯也是可以的。

[0376] 典型的是例如己二醇二丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。代替丙烯酸, 也可以使用其它酸和它们的酯或酰胺, 例如巴豆酸或肉桂酸。

[0377] 此体系的各组分彼此在碱催化下在室温反应, 形成交联的涂料体系, 此涂料体系适用于许多用途。因为具有优良的气候稳定性, 例如也适用于外部应用, 可以在必要时用 UV 吸收剂和其它光稳定剂进一步稳定。

[0378] 在本发明组合物中的合适的其它组分 (B) 包括环氧基体系。在制备本发明的含环氧树脂组分 B) 的可固化性混合物中, 合适的环氧树脂是在环氧树脂技术中常规的环氧树脂。这些树脂的例子是:

[0379] 聚缩水甘油基酯和聚 (β -甲基缩水甘油基) 酯, 其是通过在分子中具有至少两个羧基的化合物分别与表氯醇或 β -甲基表氯醇反应制备的。此反应合适地在碱的存在下进行。

[0380] 作为在分子中具有至少两个羧基的化合物, 可以使用脂族多羧酸。这些多羧酸的例子是草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸, 或者二聚或三聚的亚油酸。但是, 也可以使用脂环族多羧酸, 例如四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或 4-甲基六氢邻苯二甲酸。也可以使用芳族多羧酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0381] 聚缩水甘油醚或聚 (β -甲基缩水甘油基) 醚, 其是通过在分子中含有至少两个自由醇羟基和 / 或酚羟基的化合物分别与表氯醇或 β -甲基表氯醇在碱性条件下制备的, 或在酸性催化剂的存在下反应、随后进行碱处理来制备。

[0382] 这种缩水甘油基醚例如衍生自无环的醇,例如来自乙二醇、二甘醇和高级聚氧乙烯二醇、丙烷-1,2-二醇或聚氧丙烯二醇,丙烷-1,3-二醇,丁烷-1,4-二醇,聚氧四亚甲基二醇,戊烷-1,5-二醇,己烷-1,6-二醇,己烷-2,4,6-三醇,1,1,1-三羟甲基丙烷,季戊四醇,脱水山梨醇,和衍生自聚表氯醇。但是,它们也可以衍生自脂环族醇,例如1,4-环己烷二甲醇、二(4-羟基环己基)甲烷或2,2-二(4-羟基环己基)丙烷,或具有芳核,例如N,N-二(2-羟基乙基)苯胺或p,p'-二(2-羟基乙基氨基)二苯基甲烷。缩水甘油基醚也可以衍生自单核酚,例如来自间苯二酚或氢醌,或是基于多核的酚,例如二(4-羟基苯基)甲烷,4,4'-二羟基联苯、二(4-羟基苯基)砒、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷,也衍生自通过醛与酚的缩合获得的酚醛树脂,醛是例如甲醛、乙醛、氯甲醛或呋喃醛,酚例如是苯酚,或与在核中被氯原子或C₁-C₉烷基取代的苯酚缩合,例如4-氯苯酚、2-甲基苯酚或4-叔丁基苯酚,或通过与双酚例如上述那些缩合获得的那些。

[0383] 通过用含有至少两个胺氢原子的胺将表氯醇脱氢氯而获得聚(N-缩水甘油基)化合物。这些胺例如是苯胺、正丁基胺、二(4-氨基苯基)甲烷、间-二甲苯二胺或二(4-氨基氨基苯基)甲烷。

[0384] 但是,聚(N-缩水甘油基)化合物也包括异氰脲酸三缩水甘油基酯、亚环烷基脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物,例如亚乙基脲或1,3-亚丙基脲,以及乙内酰脲的二缩水甘油基衍生物,例如5,5-二甲基乙内酰脲。

[0385] 聚-(S-缩水甘油基)化合物,例子是从二硫醇衍生的二-S-缩水甘油基衍生物,例如乙烷-1,2-二-硫醇或二(4-巯基甲基苯基)醚。

[0386] 脂环族的环氧树脂,例子是二(2,3-环氧基环戊基)醚、2,3-环氧基环戊基缩水甘油基醚、1,2-二(2,3-环氧基环戊氧基)乙烷和3',4'-环氧基环己烷羧酸3,4-环氧基环己基甲基酯。

[0387] 但是,也可以使用其中1,2-环氧化物基团与不同的杂原子和/或官能基团连接环氧树脂;这些化合物包括例如4-氨基苯酚的N,N,O-三缩水甘油基衍生物,水杨酸的缩水甘油基醚缩水甘油基酯,N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油基氧基丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲和2-缩水甘油基氧基-1,3-二(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

[0388] 作为组分(B),也可以使用环氧树脂的混合物。所以,根据本发明,也是含有环氧树脂或不同环氧树脂的混合物作为组分(B)的组合物。

[0389] 本发明的潜伏性光产碱尤其适用于固化基于异氰酸酯的配料。采用根据本发明的潜伏性光产碱化合物,得到在所述体系中的改进的稳定性,并且达到了提高的固化速度。异氰酸酯配料可以例如含有封端形式的异氰酸酯或异硫氰酸酯。

[0390] 所以,尤其感兴趣的是含有(聚)醇和/或聚硫醇以及异氰酸酯或异硫氰酸酯作为组分(B)的组合物,其中异氰酸酯或异硫氰酸酯任选地是(聚)封端型异氰酸酯或(聚)封端型异硫氰酸酯。

[0391] 封端型异氰酸酯是本领域技术人员公知的,例如参见D.A.Wicks, Z.W.Wicks, 有机涂料的进展(Progress in Organic Coatings),41(2001),1-83;以及C.Gürtler, M.Homann, M.Mager, M.Schelhaas, T.Stingl, Farbe+Lack 2004,110(12),34;将这两个文献

都引入本文供参考。

[0392] 这里使用的术语“异氰酸酯”和异硫氰酸酯表示单异氰酸酯和多异氰酸酯以及单异硫氰酸酯和多异硫氰酸酯。

[0393] 一般,此术语包括任何含有一个或多个 $-N=C=Y$ 基团的化合物,其中 Y 是氧或硫。适用于本发明的多异氰酸酯的例子包括脂族化合物,例如三亚甲基-、四亚甲基-、五亚甲基-、六亚甲基-、1,2-亚丙基-、1,2-亚丁基-、2,3-亚丁基-、1,3-亚丁基-、次乙基-和次丁基-二异氰酸酯。另外,可以使用亚环烷基二异氰酸酯,例如 1,3-环戊烷-、1,4-环己烷-和 1,2-环己烷-二异氰酸酯。芳族二异氰酸酯也是合适的,例如间-亚苯基二异氰酸酯,对-亚苯基二异氰酸酯,4,4'-二苯基二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯和 1,4-萘二异氰酸酯,以及脂族-芳族二异氰酸酯,例如 4,4'-二亚苯基甲烷二异氰酸酯,2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯或它们的混合物,4,4'-甲苯胺二异氰酸酯,和 1,4-亚二甲苯二异氰酸酯。也可以使用取代的芳基或芳族二异氰酸酯,例如二茴香胺二异氰酸酯,4,4'-二苯基醚二异氰酸酯和氯二亚苯基二异氰酸酯,1,8-二异氰酸酯基-孟烷,1-甲基-2,4-二异氰酸酯基环己烷,氯亚苯基二异氰酸酯,二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯和萘-1,5-二异氰酸酯。另外,也可以使用三异氰酸酯,例如三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯,1,3,5-三异氰酸酯苯和 2,4,6-三异氰酸酯甲苯。可以使用其它四异氰酸酯,例如 4,4'-二苯酚-二甲基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯,以及其它异氰酸酯,例如苯二甲撑二异硫氰酸酯、异丙基苯-二异氰酸酯和聚合的多异氰酸酯,例如甲苯二异氰酸酯的二聚体和三聚体;二茴香胺二异氰酸酯 (CAS 登记号 No. 91-93-0);甲苯胺二异氰酸酯 (CAS 登记号 No. 91-97-4);六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲 (CAS 登记号 No. 4035-89-6);异佛尔酮二异氰酸酯 (CAS 登记号 No. 4098-71-9);聚合的二苯酚乙烷二异氰酸酯 (CAS 登记号 No. 9016-87-9) 或 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。也可以使用异氰酸酯的各种混合物,尤其是双组分、三组分或四组分的混合物。

[0394] 有机多异氰酸酯也可以是从多元醇和多异氰酸酯衍生的预聚物,使得多元醇含有一个或多个异氰酸酯基团,其中多元醇包括聚醚多元醇或聚酯多元醇,或简单的多元醇,例如二醇,包括乙二醇和丙二醇,以及甘油、三羟甲基丙烷、己三醇、季戊四醇等。

[0395] 对合适的异氰酸酯组分的上述总结不理解为限制本发明,仅仅是说明性例子的列表。

[0396] 如这里所述,本发明组分 (B) 的异氰酸酯包含封端型的异氰酸酯,也就是说反应性异氰酸酯基团与任何合适的封端剂反应。

[0397] 组分 (B) 的例子也是二(环脲)。它们是封端的脂族二异氰酸酯并且在一些实施方案中是优选的,这是因为在释放反应性异氰酸酯基团时不会形成副产物。这些化合物可以称为自封端型异氰酸酯。这些二环脲的例子参见 Ulrich, ACS Symp. Ser. 172 519 (1981, Sherwood, J. Coat. Technol. 54 (689), 61 (1982), 和 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 3 版, 第 23 卷, 第 584 页, 将其全部内容引入本文供参考。

[0398] 适用于异氰酸酯的封端剂是本领域公知的,例如醇、酚、胺、酰亚胺、酰胺、脲、脘、三唑、吡唑、活性亚甲基化合物、酮基肟、肟、丙二酸酯、烷基乙酰基乙酸酯、甲酸酯、内酰胺、咪唑、三唑、吡唑、CH-酸性的环酮和硫醇。

[0399] 例子是脂族、脂环族、芳族的或烷基单醇或酚类化合物,例如低级脂族醇,包括甲

基醇、乙基醇、氯乙基醇、丙基醇、丁基醇、戊基醇、己基醇、庚基醇、辛基醇、壬基醇、癸基醇和月桂基醇,3,3,5-三甲基己醇等。芳族-烷基醇包括例如苯基卡必醇和乙基苯基卡必醇。可以使用二醇醚,例如乙二醇单乙基醚,乙基二醇单丁基醚和它们的等价物。可以使用的酚化合物的例子包括苯酚,取代的苯酚,例如甲酚、二甲酚、硝基苯酚、氯代苯酚、乙基苯酚、叔丁基苯酚和2,5-二叔丁基-4-羟基甲苯。

[0400] 其它可以使用的封端剂的例子包括叔羟基胺,例如二乙基乙醇胺,内酰胺,例如己内酰胺,和脲,例如甲基乙基酮脲、丙酮脲和环己酮脲。

[0401] 具体例子是丁酮脲、二异丙胺,1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑,丙二酸和乙酸的乙基化物,丙酮脲,3,5-二甲基吡唑,表-己内酰胺,N-甲基-,N-乙基-,N-(异)丙基-,N-正丁基-,N-异丁基-,N-叔丁基苄基胺,或1,1-二甲基苄基胺,N-烷基-N-1,1-二甲基甲基苄基胺;苄基胺和具有活化双键的化合物的加合物,例如丙二酸酯、N,N-二甲基氨基丙基苄基胺和其它含有叔胺基团的化合物,任选被取代的苄基胺和/或二苄基胺。

[0402] 在一些情况下使用脲和苯酚是有利的,因为一些特定的被这些脲和苯酚封端的多异氰酸酯在较低温度下被打开封端。

[0403] 合适的CH-酸性酮的例子参见WO 04/058849,将其引入本文供参考。优选的是环戊酮-2-羧基甲基酯,环戊酮-2-羧基乙基酯,环戊酮-2-羧基腈,环己酮-2-羧基甲基酯,环己酮-2-羧基乙基酯,环戊酮-2-羧基甲烷,尤其是环戊酮-2-羧基甲基酯、环戊酮-2-羧基乙基酯、环己酮-2-羧基甲基酯和环己酮-2-羧基乙基酯,特别是环戊酮-2-羧基乙基酯和环己酮-2-羧基乙基酯。

[0404] 本发明的式(I)、(II)和(III)的化合物例如也适合在WO 01/92362中描述的配料中用做潜伏性光产碱,将其内容引入本文供参考。

[0405] 此组合物含有光引发剂、组分(A),其含量是0.01-20重量%,优选0.01-10重量%,基于组分(B)计。

[0406] 组分(B)也可以含有能通过暴露于碱而被转化成不同形式的化合物。它们是例如能在碱性催化下通过消除保护基团而改变它们在合适溶剂中的溶解性的化合物。例子是化学增强的光致抗蚀配料,其在碱性催化下反应,参见例如Leung,Polym. Mat. Sci. Eng. 1993, 68, 30。

[0407] 能在碱性催化下被转化成不同形式的合适组分(B)的其它例子在下面关于光致抗蚀应用的描述中给出。

[0408] 除了光引发剂、组分(A)之外,可光聚合的混合物可以包括各种添加剂。这些添加剂的例子是要防止过早聚合的热抑制剂,例如氢醌、氢醌衍生物、对-羟基Tempo,对-甲基苯酚、-萘酚或位阻酚,例如2,6-二(叔丁基)-对-甲酚。为了提高暗处储存稳定性,可以例如使用铜化合物,例如环烷酸铜、硬脂酸铜或辛酸铜;磷化合物,例如三苯基膦、三丁基膦、亚磷酸三乙基酯,亚磷酸三苯基酯或亚磷酸三苄基酯;季铵化合物,例如四甲基氯化铵或三甲基苄基氯化铵;或羟基胺衍生物,例如N-二乙基-羟基胺,或N-亚硝基苯基羟基胺的铵或铵盐,例如铜铁试剂。为了在聚合期间排除大气氧,可以加入石蜡或相似的蜡状物质,它们由于在聚合物中缺少溶解性而在聚合开始时迁移到表面上,在表面上形成透明的表面层,防止空气的侵入。也可以施加不能透氧的层。可以少量加入的光稳定剂是UV吸收剂,例如羟基苯基苯并三唑、羟基苯基二苯酮、草酰胺或羟基苯基-s-三嗪型化合物。可以

使用各化合物或它们的混合物,其中使用或不使用位阻胺(HALS)。

[0409] 这些 UV 吸收剂和光稳定剂的例子参见 WO 04/074328,第 12 页第 9 行到第 14 第 23 行,将这些内容引入本文供参考。

[0410] 其它添加剂的例子是:填料和增强剂,例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物,碳黑,石墨,木粉,以及其它天然产品的粉状物或纤维,合成纤维。

[0411] 其它添加剂是例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流平助剂、增白剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂。

[0412] 如上所述,其它添加剂的例子是颜料。这些颜料可以是有机或无机的,例如是 1-氨基蒽醌,三苯并[cd, jk] 芘-5,10-二酮,蒽啉,偶氮化合物,偶氮次甲基,喹吖啶,喹吖啶酮,喹吖啶酮,二噁嗪,二酮基吡咯并吡咯,黄蒽酮,蒽蒽醌,异二氢吖啶,异吖啶满酮,异紫蒽酮,紫环酮,茈,酞菁,茈蒽酮或硫蒽系列,包括任选地以金属配合物或色淀形式使用的那些。偶氮化合物可以是例如任何公知的单-或二-偶氮染料,可以例如通过偶联、缩合或色淀形成而获得。

[0413] 例如,有机颜料的例子包括颜色指数颜料黄 3,12,13,14,17,24,34,42,53,62,74,83,93,95,108,109,110,111,119,123,128,129,139,147,150,164,168,173,174,184,188,191,191:1,193,199;颜色橙 5,13,16,34,40,43,48,49,51,61,64,71,73;颜料红 2,4,5,23,48:1,48:2,48:3,48:4,52:2,53:1,57,57:1,88,89,101,104,112,122,144,146,149,166,168,177,178,179,181,184,190,192,194,202,204,206,207,209,214,216,220,221,222,224,226,254,255,262,264;颜料棕 23,24,33,42,43,44;颜料紫 19,23,29,31,37,42;颜料蓝 15,15:1,15:2,15:3,15:4,15:6,16,28,29,60,64,66;颜料绿 7,17,36,37,50;颜料白 6;颜料黑 7,12,27,30,31,32;Vat Red 74,3,6-二(3'-氰基-苯基)-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮或 3-苯基-6-(4'-叔丁基-苯基)-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮。

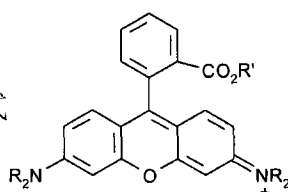
[0414] 优选偶氮苯并咪唑酮、重氮和多环的染料,以及异吖啶满酮和二酮基吡咯并吡咯。

[0415] 特别优选的染料是喹吖啶、二噁嗪、茈、二酮基吡咯并吡咯或重氮缩合染料。喹吖啶优选通过用过氧化氢将二氢喹吖啶氧化而获得,例如参见 US-5 840 901 或 WO-02/077104。

[0416] 染料可以是单种的化学化合物或多种组分的混合物,包括含有多种化学化合物的固溶体或混合晶体。优选均匀的结晶染料,因为它们通常产生比物理混合物和混合相更高的色饱和度。如果在最终应用中希望有较深的色调,则可以通过用不同颜色的着色剂按照公知的方式调色来实现。

[0417] 除了上述添加剂之外,也可以使用额外的助引发剂或敏化剂。一般,这些是芳族的酮或染料,它们能通过例如能量转移或电子转移而改进整体量子产率。适合作为助引发剂的染料例子是三芳基甲烷,例如孔雀绿、二氢吖啶、噻嗪,例如亚甲基蓝,咕吨酮、噻吨酮、

噻嗪、吖啶或吩嗪,例如藏红和式



的若丹明,其中 R 是烷基或芳基,R' 是

氢或烷基或芳基,例如若丹明 B、若丹明 6G 或紫胺 R,以及磺基若丹明 B 或基若丹明 G。也合适的是荧光酮,例如 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0418] 本发明还提供上述组合物,其除了组分 (A) 和 (B) 之外还含有敏化剂 (C)。

[0419] 优选的组分 (C) 是芳族酮,例如取代或未取代的二苯酮、噻吨酮、吡啶酮,或染料,例如噁嗪、吡啶、吩嗪和若丹明以及相应的衍生物。

[0420] 在本文中也合适的是染料与硼酸盐的组合,参见例如 US 4,772,530、GB 2 307 474、GB 2 307 473、GB 2 307 472 和 EP 775 706。

[0421] 特别优选的是取代的二苯酮或噻吨酮。合适的二苯酮的例子是:二苯酮,4,4'-二(二甲基氨基)二苯酮,4,4'-二(二乙基氨基)二苯酮,4,4'-二(乙基甲基氨基)二苯酮,4,4'-二苯基二苯酮,4,4'-二苯氧基二苯酮,4,4'-二(对-异丙基苯氧基)二苯酮,4-甲基二苯酮,2,4,6-三甲基二苯酮,4-苯基二苯酮,2-甲氧基羰基二苯酮,4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫,4-甲氧基-3,3'-甲基二苯酮,异丙基噻吨酮,氯噻吨酮,1-氯-4-丙氧基噻吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,1,3-二甲基-2-(2-乙基己氧基)噻吨酮。

[0422] 也优选的是二苯酮和/或噻吨酮的混合物,例如二苯酮和 4-甲基二苯酮的混合物,或 4-甲基二苯酮和 2,4,6-三甲基二苯酮的混合物。

[0423] 这些敏化剂 (C) (可以单独使用或作为混合物使用) 的其它例子是:

[0424] 1. 噻吨酮

[0425] 噻吨酮,2-异丙基噻吨酮,3-异丙基噻吨酮,2-氯噻吨酮,3-氯噻吨酮,2-十二烷基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,1-甲氧基羰基噻吨酮,2-乙氧基羰基噻吨酮,3-(2-甲氧基乙氧基羰基)噻吨酮,4-丁氧基羰基噻吨酮,3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮,1-氰基-3-氯噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-氯噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-乙氧基噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-氨基噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮,3,4-二[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羰基]噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-(1-甲基-1-吗啉代乙基)噻吨酮,2-甲基-6-二甲氧基甲基噻吨酮,2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基)噻吨酮,2-吗啉代甲基噻吨酮,2-甲基-6-吗啉代甲基噻吨酮,N-烯丙基噻吨酮-3,4-二碳酰亚胺,N-辛基噻吨酮-3,4-二碳酰亚胺,N-(1,1,3,3-四甲基丁基)噻吨酮-3,4-二碳酰亚胺,1-苯氧基噻吨酮,6-乙氧基羰基-2-甲氧基噻吨酮,6-乙氧基羰基-2-甲基噻吨酮,噻吨酮 2-聚乙二醇酯,2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧杂-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物;

[0426] 2. 二苯酮和二苯酮衍生物

[0427] 二苯酮,4-苯基二苯酮,4-甲氧基二苯酮,4,4'-二甲氧基二苯酮,4,4'-二甲基二苯酮,4,4'-二氯二苯酮,4,4'-二甲基氨基二苯酮,4,4'-二乙基氨基二苯酮,4-甲基二苯酮,2,4,6-三甲基二苯酮,4-(4-甲硫基苯基)二苯酮,3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮,甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯,4-(2-羟基乙硫基)二苯酮,4-(4-甲硫基)二苯酮,4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲烷氯化铵,2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烷氯化铵一水合物,4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂三癸基)二苯酮,4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧杂-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲烷氯化铵;[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-(4-异丙基苯基)-甲烷酮;二苯基-[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯

基]-甲烷酮;二苯基-4-基-苯基-甲烷酮;二苯基-4-基-对-甲苯基-甲烷酮;二苯基-4-基-间-甲苯基-甲烷酮;[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-对-甲苯基-甲烷酮;[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-(4-异丙基-苯基)-甲烷酮;[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-(4-甲氧基-苯基)-甲烷酮;1-(4-苯甲酰基-苯氧基)-丙-2-酮;[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-(4-苯氧基-苯基)-甲烷酮;3-(4-苯甲酰基-苯基)-2-二甲基氨基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮;(4-氯-苯基)-(4-辛基硫烷基-苯基)-甲烷酮;(4-氯-苯基)-(4-十二烷基硫烷基-苯基)-甲烷酮;(4-溴-苯基)-(4-辛基硫烷基-苯基)-甲烷酮;(4-十二烷基硫烷基-苯基)-(4-甲氧基-苯基)-甲烷酮;(4-苯甲酰基-苯氧基)-乙酸甲基酯;二苯基-[4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-甲烷酮;

[0428] 3.3-酰基香豆素

[0429] 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(丙氧基)香豆素,3-苯甲酰基-6,8-二氯香豆素,3-苯甲酰基-6-氯香豆素,3,3'-羰基二[5,7-二(丙氧基)香豆素],3,3'-羰基二(7-甲氧基香豆素),3,3'-羰基二(7-二乙基氨基香豆素),3-异丁酰基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二乙氧基香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二丁氧基 y 香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二(甲氧基乙氧基)香豆素,3-苯甲酰基-5,7-二(烯丙氧基)香豆素,3-苯甲酰基-7-二甲基氨基香豆素,3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素,3-异丁酰基-7-二甲基氨基香豆素,5,7-二甲氧基-3-(1-萘酰基)香豆素,5,7-二甲氧基-3-(1-萘酰基)香豆素,3-苯甲酰基苯并[f]香豆素,7-二乙基氨基-3-噻吩基-香豆素,3-(4-氰基苯甲酰基)-5,7-二甲氧基香豆素;

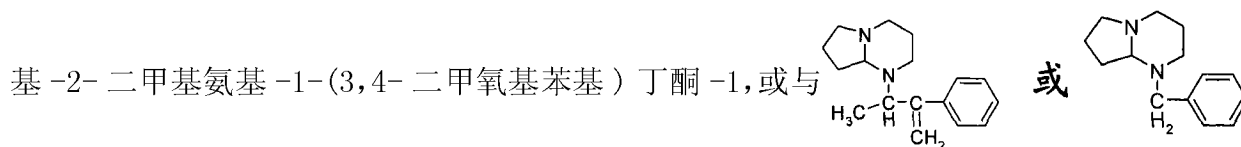
[0430] 4.3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉

[0431] 3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基-β-萘并噻唑啉,3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基苯并噻唑啉,3-乙基-2-丙酰基亚甲基-β-萘并噻唑啉;

[0432] 5. 其它羰基化合物

[0433] 苯乙酮,3-甲氧基苯乙酮,4-苯基苯乙酮,偶苯酰 2-乙酰基萘,2-萘醛,9,10-蒽醌,9-蒽酮,二苯并环庚酮,咕吨酮,2,5-二(4-二乙基氨基亚苄基)环戊酮,α-(对-二甲基氨基亚苄基)酮,例如 2-(4-二甲基氨基亚苄基)茛-1-酮或 3-(4-二甲基氨基苄基)-1-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。

[0434] 显然,式(I)、(II)和(III)的潜伏性光产碱化合物也任选地与其它公知的潜伏性光产碱化合物[作为其它添加剂(C)]组合使用。这些化合物例如参见 WO 97/31033、WO 98732756、WO 98/38195、WO 98/41524、EP 898202、WO 00/10964 和 WO 03/33500。特别是式(I)、(II)和(III)的化合物与 α-氨基酮组合,例如(4-吗啉基-苯甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲基氨基丙烷、(4-吗啉基-苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷或 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(3,4-二甲氧基苄基)丁酮-1,或与



组合。

[0435] 除了上述可碱催化的(可固化的)基料、组分(B)之外,组合物还可以包含其它基料。例如可以是其它烯属不饱和化合物。不饱和化合物可以包括一个或多个烯属双键。它

们可以具有低分子质量（单体）或更高的分子质量（低聚）。具有双键的单体的例子是烷基或羟基烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如甲基、乙基、丁基、2-乙基己基或2-羟基乙基的丙烯酸酯，丙烯酸异冰片基酯，甲基丙烯酸甲基酯或甲基丙烯酸乙基酯。硅氧烷丙烯酸酯也是可以的。其它例子是丙烯腈、丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-取代的（甲基）丙烯酰胺；乙烯基酯，例如乙酸乙烯基酯；乙烯基醚，例如异丁基乙烯基醚；苯乙烯，烷基-和卤代苯乙烯，N-乙烯基吡咯烷酮，氯乙烯或偏二氯乙烯。

[0436] 具有两个或更多个双键的单体的例子是以下物质的二丙烯酸酯：乙二醇，丙二醇，新戊二醇，己二醇或双酚A, 4, 4'-二（2-丙烯酰氧基乙氧基）二苯基丙烷；三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯，丙烯酸乙烯基酯，二乙烯基苯，二乙烯基琥珀酸酯，邻苯二甲酸二烯丙酯，磷酸三烯丙酯，异氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三（2-丙烯酰基乙基）酯。

[0437] 具有较高分子质量的多不饱和化合物（低聚物）的例子是丙烯酸酯化的环氧树脂，丙烯酸酯化的聚酯或含有乙烯基醚基团或环氧基的聚酯，聚氨酯和聚醚。其它不饱和和低聚物的例子是不饱和的聚酯树脂，其大多数是从马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备的，并具有约500-3000的分子量。另外，也可以使用乙烯基醚单体和低聚物，以及马来酸酯封端的具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧基主链的低聚物。特别是，W090/01512中所述的乙烯基醚官能低聚物与聚合物的组合是非常合适的。但是，也合适的是乙烯基醚和马来酸官能单体的共聚物。这种不饱和低聚物也称为预聚物。

[0438] 显然，在分子中具有多于一个特定官能的单体或低聚物是在本发明组合中合适的，例如带有丙烯酸酯官能和异氰酸酯官能低聚物。官能团的任何其它组合也考虑作为本发明组合的一部分。这些“多”官能化合物可以例如用于代替“单”官能化合物或“单”官能化合物的混合物，或除了它们之外另外使用。

[0439] 特别合适的例子是烯属不饱和羧酸与多元醇或聚环氧化物形成的酯，以及在链或侧基中具有烯属不饱和基团的聚合物，例如不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯，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，在侧链中具有（甲基）丙烯酰基团的聚合物和共聚物，以及一种或多种这些聚合物的混合物。

[0440] 如果另外使用可自由基固化的单体、低聚物/聚合物，则合适的是加入能离解成自由基的其它光引发剂。这些光引发剂是公知的，可以工业生产。例子是二苯酮，二苯酮衍生物，例如上述作为合适敏化剂描述的那些；缩酮化合物，例如偶苯酰二甲基缩酮（IRGACURE® 651）；苯乙酮，苯乙酮衍生物，例如 α -羟基环烷基苯基酮，例如1-羟基-环己基-苯基-酮（IRGACURE® 184），2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮（DAROCUR® 1173），1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷，1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基-乙烷，1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮（IRGACURE® 2959）；2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮（IRGACURE® 127）；2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮；二烷氧基苯乙酮； α -氨基苯乙酮，例如（4-甲硫基苯甲酰基）-1-甲基-1-吗啉基乙烷（IRGACURE® 907），（4-吗啉基苯甲酰基）-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷（IRGACURE® 369），（4-吗啉基-苯甲酰基）-1-(4-甲基苄基)-1-二甲基氨基丙烷（IRGACURE® 379），（4-(2-羟基乙基)氨基苯甲酰基）-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷），（3，

4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷;4-芳酰基-1,3-二氧杂环戊烷;苯偶姻烷基醚和偶苯酰缩酮,例如偶苯酰二甲基缩酮;苯基乙醛酸和其衍生物,例如氧代-苯基-乙酸2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯;二聚的苯基乙醛酸酯,例如氧代-苯基-乙酸1-甲基-2-[2-(2-氧代-2-苯基-乙酰基)-丙氧基]-乙基酯(IRGACURE® 754);单酰基氧化膦,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(DAROCUR® TPO);二酰基氧化膦,例如二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊-1-基)氧化膦,二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE® 819)或二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦;三酰基氧化膦;肟酯,例如1,2-辛烷二酮1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基肟)(IRGACURE® OXE01),乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰基肟)(IRGACURE® OXE02)、9H-噻吨-2-碳醛9-氧代-2-(0-乙酰基肟);过酯,例如二苯酮四羧基过酯,例如参见EP 126541;铁铈并化合物或二茂钛,例如二环戊二烯基二(2,6-二氟-3-吡咯并苯基)钛。

[0441] 例子参见EP-A-284 561。这种通过不同机理固化/交联的聚合物体系也称为混杂体系。The DAROCUR®和IRGACURE®化合物可以从CibaSpecialty Chemicals获得。

[0442] 本发明的组合物中也可以加入非反应性的基料,如果可光聚合的化合物是液体或粘性物质,则这是特别有利的。非反应性基料的量可以例如是5-95重量%,优选10-90重量%、特别是40-90重量%,基于所有固含量计。非反应性基料的选择可以按照应用领域以及为此应用所需的性能进行,例如能在含水溶剂和有机溶剂体系中显影的可能性、与基材之间的粘合性和对氧的敏感性。

[0443] 合适基料的例子是分子量为约5000-2,000,000、优选10,000-1,000,000的聚合物。例子是: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/甲基丙烯酸共聚物,聚(甲基丙烯酸烷基酯),聚(丙烯酸烷基酯);纤维素酯和醚,例如乙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,甲基纤维素,乙基纤维素;聚乙炔基丁醛,聚乙炔基甲醛,环化的橡胶;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/偏二氯乙烯共聚物,偏二氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的共聚物,聚乙酸乙烯酯,共聚(乙烯/乙酸乙烯酯),聚合物例如聚己内酰胺和聚(六亚甲基己二酰胺),和聚酯,例如聚(乙二醇对苯二甲酸酯)和聚(六亚甲基二醇琥珀酸酯)。

[0444] 本发明另外提供一种进行碱催化的反应的方法,包括使用波长为200-650nm的光对上述组合物进行辐照。

[0445] 在一些情况下,可以有利地在暴露于光之前、期间或之后进行加热。以此方式,可以在许多情况下加速交联反应。显然,在暴露于光之前加热配料也是合适的,尤其是例如在热熔体(粘合剂)体系的情况下,其中将组合物熔融以涂布基材,然后固化。换句话说,此时加热不是为了促进固化而进行,而是为了将配料涂到基材上。

[0446] 根据本发明也使用上述式(I)、(II)或(III)的潜伏性光产碱化合物作为用于光化学诱导的碱催化聚合、加成或取代反应中的光引发剂;以及使用所述化合物用于制备涂料、粘合剂、油墨、模塑组合物或光结构化的层,以及上述方法用于制备涂料、粘合剂、油墨、模塑组合物或光结构化的层。

[0447] 本发明另外提供在至少一个表面上被上述组合物涂布的带涂层的基材,以及通过

显影方式生产浮凸图象的方法,其中使被涂布的基材进行图象式暴露,然后用溶剂除去未暴露的部分。这里特别感兴趣的是通过激光束暴露于光。

[0448] 本发明的另一个主题是上述聚合或交联的组合物。

[0449] 新组合物对光的敏感性一般在约 200nm 经由 UV 区域达到红外区域(约 20,000nm,尤其是 1200nm),所以跨越了非常宽的范围。合适的辐照包含例如阳光或来自人造光源的光。所以,可以使用许多不同类型的光源。点光源和平面辐照器(灯)都是合适的。例子是碳弧灯、氙弧灯,中压、高压和低压汞灯,如果需要的话用金属卤化物掺杂(金属卤素灯),微波激发的金属蒸气灯,激基缔合物灯,超光合荧光灯,荧光灯,白炽氙灯,电子闪光灯,氙闪光灯,照相灯,发光二极管(LED),有机发光二极管(OLED),电子束和 X-射线,通过同步加速器或激光等离子产生。在灯和本发明要暴露的物质之间的距离可以根据应用和根据灯的类型和/或功率而变化,例如在 2-150cm 之间。也特别合适的是激光光源,例如激基缔合物激光。也可以使用在可见光范围或红外区域中的激光。非常有利的是新物质的高敏感性和通过使用染料作为助引发剂而能适应吸收波长的可能性。通过此方法,可以生产电子工业中的印刷电路、石印胶印版或浮凸印刷版,以及照相图象记录材料。

[0450] 固化可以进一步通过使含有本发明潜伏性光产碱的组合物暴露于电晕放电或等离子进行,例如通过在电弧或在等离子室中的放电来提供等离子。

[0451] 根据所用的光源,在许多情况下有利的是使用上述敏化剂,其吸收谱尽可能地与辐照源的发射谱吻合。

[0452] 本发明的组合物可以用于各种目的,例如作为印刷油墨,例如胶版印刷油墨或用于片供料印刷的油墨;作为透明涂料,作为白色油漆,例如用于木材或金属;作为涂料,尤其用于纸、木材、金属或塑料;作为粉末涂料;作为可日光固化的户外涂料用于建造建筑物和道路;用于照相复制过程,用于全息记录材料,用于图象记录过程或用于生产能使用有机溶剂或含水碱性介质显影的印刷板;用于生产丝网印刷用的掩模;作为牙科填充材料,作为粘合剂,包括压敏粘合剂;作为层压树脂,作为蚀刻抗蚀剂或永久抗蚀剂,和作为焊料掩模用于电路;用于通过物质固化(在透明模具中的 UV 固化)或通过立体印刷工艺生产三维制品,例如参见 US4,575,330;用于生产复合材料(例如苯乙烯型聚酯,其可以含有玻璃纤维和/或其它纤维和其它助剂)和其它厚层组合物,用于涂布或包封电子元件,或作为涂料用于光纤。

[0453] 特别感兴趣的是使用本发明的组合物制备装饰性涂料,例如在所有基材上的外部涂层,例如建筑、栅栏、粗纸板,和作为在石头、水泥或金属上的涂层,用于涂布交通工具例如汽车、铁路或飞机。这些组合物也可以用于汽车 OEM 涂饰和汽车修饰,也用于涂饰车体、汽车的塑料部件和整体安装的汽车部件。本发明的引发剂可以用于在表面、底涂层或透明涂层中的多涂料体系中。它们也可以用于着色的顶涂层中。

[0454] 在表面涂层中,通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物,也可以含有单不饱和单体。这里,预聚物主要对涂膜的性能负责,并且改变以允许熟练操作人员影响固化膜的性能。多不饱和单体用做交联剂,这使涂膜不溶。单不饱和单体用做反应性稀释剂,由此降低粘度且不需要使用溶剂。

[0455] 本发明的可光固化的组合物例如适合用做所有种类基材的涂料,例如木材、织物、纸、陶瓷、玻璃;塑料,例如聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃或乙酸纤维素,尤其是膜的形

式;以及金属例如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 和 GaAs, Si 或 SiO₂, 要在上面涂布保护涂料或通过图象式暴露施加图象。

[0456] 基材可以通过向基材施用液体组合物、溶液或悬浮液来涂布。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的类型和涂布工艺。溶剂应当是惰性的, 换句话说, 应当不与组分发生任何化学反应, 并应当能在涂布操作之后在干燥工艺中再次被除去。合适溶剂的例子是酮、醚和酯, 例如甲基乙基酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、N- 甲基吡咯烷酮、二噁烷、四氢呋喃、2- 甲氧基乙醇、2- 乙氧基乙醇、1- 甲氧基-2- 丙醇、1, 2- 二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁基酯和 3- 乙氧基丙酸乙酯。

[0457] 使用公知的涂布工艺, 将溶液均匀地施用到基材上, 例如通过旋涂、浸涂、刮刀涂、幕涂、刷涂、喷涂(尤其是静电喷涂)和反相辊涂, 以及通过电泳沉积。也可以将光敏层涂到暂时的软质载体上, 然后通过经由层压的层转移法涂布最终的基材, 例如铜包覆的电路板。

[0458] 涂布量(层厚度)和基材(层载体)的性质与所需的应用领域有关。层厚度的范围一般包括约 0.1 微米到大于 100 微米之间的值。

[0459] 本发明的辐照敏感性组合物也可以进行图象式暴露。在这种情况下, 它们用做负型抗蚀剂。它们适用于电子电器(镀锌抗蚀剂、防蚀涂层和防焊剂), 用于生产印刷板, 例如胶版印刷板、苯胺印刷板和浮凸印刷板或丝网印刷板, 用于生产标记印, 并可以用于化学研磨或作为微型抗蚀剂用于生产整体电路。在可能的层载体和涂布基材的工艺条件方面相应地可以有宽范围的变化。

[0460] 当本发明的辐照敏感性组合物是能在光化学释放的胺的影响下从水不溶性形式转化成水溶性形式的树脂时, 它们可以在图象式暴露于光时用做正型抗蚀剂。这种树脂的例子是含有苯并异噁唑和苯酚基团的聚苯乙烯树脂, 参见 Niu 等, J. Polym. Mater. Sci. Eng. (1996), 75, 427; 或聚羟基苯乙烯树脂, 其中的一部分或全部羟基被碳酸酯基团保护, 碳酸酯基团可以在碱性催化下消除, 参见例如 Urankar 等, Macromolecules (1997), 30, 1304。

[0461] 术语“图象式”暴露涉及通过含有预定图案的光掩模暴露, 例如玻片; 或通过计算机控制下移动的激光束暴露, 例如在涂布的基材的表面上移动并从而产生图象, 和用计算机控制的电子束辐照。

[0462] 在材料的图象式暴露之后和在显影之前, 可以有利地进行简短的热处理, 其中仅仅已暴露的部分进行热固化。所用的温度一般是 50-150°C, 优选 80-130°C, 热处理的时间一般是 0.25-10 分钟。

[0463] 用于光固化的其它领域是金属涂料, 例如金属板和管的表面涂料, 以及在聚合物涂层上的光固化, 例如在基于 PVC 的地面或墙覆盖层上。

[0464] 纸涂料的光固化的例子是无色的标签清漆、记录套筒或书封面。

[0465] 本发明化合物用于固化从复合材料组合物制成的成型制品的用途也是令人感兴趣的。复合材料组合物是由自支持性基体材料制成的, 例如玻璃-纤维织物, 或例如植物纤维[参见 K.-P. Miesch, T. Reussmann, Kunststoffe 85 (1995), 366-370], 其被光固化配料浸渍。使用本发明组合物从复合材料组合物制成的成型制品具有高的机械稳定性和抗性。本发明的化合物也可以在模塑、浸渍和涂料组合物中用做光固化剂, 参见例如 EP-A-7086。这些组合物的例子是涂料树脂, 其中对它们的固化活性和抗黄变性有严格要求; 或纤维增

强型模塑品,例如平面或纵向或横向波纹的光扩散板。

[0466] 式 (I)、(II) 和 (III) 的新化合物也适合用于 WO 2005/100482 所述的应用中,将其内容引入本文供参考。所述的是基于硅氧烷封端的聚合物的组合物,其通过辐照和湿度固化;尤其是一种可固化的组合物,其含有:

[0467] (i) 至少一种被甲硅烷基封端的聚合物,和

[0468] (ii) 至少一种潜伏性光产碱,

[0469] 其中被甲硅烷基封端的聚合物包含直链或支化的不含硅烷基团的碱-聚合物,其中碱-聚合物是被硅烷基团封端的。

[0470] 本发明的式 (I)、(II) 和 (III) 化合物是在上述组合物中合适的潜伏性光产碱化合物,即组分 (ii)。

[0471] 本发明的组合物也用于热熔粘合剂中,它们被加热以施用到基材上,然后经由暴露于辐照而交联。在这些组合物中,例如异氰酸酯组合物,特别使用上述封端型异氰酸酯。因此,例如,预先聚合的含有异氰酸酯和受保护或未保护的反应性基团的粘合剂可以例如在高温下加工并在热熔工艺后涂到基材上,然后通过涉及反应性基团的额外固化步骤实现完全固化,这是通过光潜伏性催化剂的光活化而实现的。

[0472] 热熔粘合剂有利地作为压敏粘合剂 (PSA),并适用于代替溶剂基组合物,后者从环境角度而言是不利的。热熔体挤出工艺为了达到高流动粘度而必须采用高的涂布温度。本发明的含有反应性基团的组合物适合在热熔体涂料的制备中用做交联剂,其中交联剂进入与(甲基)丙烯酸酯 PSA 的官能共聚单体之间的化学反应中。在涂布操作之后,PSA 先以热方式交联,或实施双重固化机理,PSA 随后用 UV 光交联。UV 交联辐照例如通过用在 200-400 波长范围内的短波紫外辐照进行,这取决于潜伏性光产碱和/或敏化剂。这些体系和方法例如参见 US 2006/0052472。

[0473] 本发明的潜伏性光产碱也适用于可氧化还原固化的配料,参见例如 EP 申请 No. 08150721.2 (2008 年 1 月 28 日)。

[0474] 这些配料含有:

[0475] (a) 至少上述式 (I)、(II) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物;和

[0476] (b) 可自由基聚合的化合物;和

[0477] (c) 能被胺和/或脒还原的自由基引发剂,尤其是过氧化物,和任选地,

[0478] (d) 能固化 (b) 的引发剂,特别是自由基光引发剂。

[0479] 本发明的组合物也适用于可 UV 固化的粘合剂中。这些可 UV 固化的粘合剂优选是上述封端或未封端形式的 OH/NCO 或 SH/NCO 体系。这些粘合剂是通过有机多异氰酸酯与含活泼氢的化合物之间的缩合反应生产的。

[0480] 异氰酸酯化合物例如是任何芳族、脂族、脂环族、丙烯酰基脂族或杂环的异氰酸酯或多异氰酸酯以及它们的预聚物或混合物。上述术语“多异氰酸酯”包括二异氰酸酯、三异氰酸酯、四异氰酸酯等以及它们的混合物。合适的异氰酸酯化合物可以从 Bayer 公司以商品名 Desmodur® 或从 Rhodia 公司以商品名 Tolonate® 获得。

[0481] 在粘合剂中的含活泼氢的化合物具有官能团,官能团例如选自 COOH、OH、NH₂、NH、CONH₂、-SH 和 CONH。优选,含活泼氢的化合物是 OH 或 SH,得到 OH/NCO 和 SH/NCO 树脂。

[0482] OH/NCO 体系是公知的聚氨酯粘合剂。聚氨酯粘合剂通常是单组分聚氨酯粘合剂

(1K PU 粘合剂)或双组分聚氨酯粘合剂(1K PU 粘合剂),以及单组分或双组分的不含异氰酸酯的聚氨酯粘合剂(例如封端的异氰酸酯)。

[0483] 聚酯多元醇和聚醚多元醇优选用作在 OH/NCO 树脂中的含活泼氢的化合物,是可从商业获得的材料。合适的聚酯多元醇是可从商业获得的,例如以商品名 Desmophen®和 Baycoll®获得。

[0484] 可以存在多官能的脂族胺扩链剂,包括乙二胺、1,4-丁二胺、异佛尔酮二胺、三亚乙基四胺和三氧化乙烯二胺。此外,可以存在干燥剂,例如 Baylith L。

[0485] 合适的含硫醇基的化合物是在 WO 01/92362 中描述的那些或上文给出的那些。如上所述,最优选的硫醇官能化合物是季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和 3-巯基丙酸酯。

[0486] 粘合剂组合物任选地也含有本领域常用的其它添加剂化合物,例如,抗氧化剂,例如位阻胺(HALS)、亚磷酸酯或酚类抗氧化剂;填料树脂,增稠剂,流动调节剂,增塑剂,消泡剂等。

[0487] 粘合剂的暴露例如在层压之前或之后进行。在层压之后的暴露可能导致更快的固化。在层压之前的暴露例如允许使用不透明的基材。此外,通常存在于 OH/NCO 或 SH/NCO 体系中的二胺催化剂例如被式(I)、(II)或(III)的潜伏性碱代替。

[0488] 因此,本发明的潜伏性光产碱化合物也适用于将第一基材粘合到第二基材上的方法,此方法包括以下步骤:

[0489] (i) 将含有上述式(I)、(II)或(III)的潜伏性光产碱化合物的可 UV 固化的粘合剂树脂组合物施用到所述第一基材和第二基材中的至少一种的至少一个透明表面上,

[0490] (ii) 将所述粘合剂组合物放在所述第一基材和第二基材之间,

[0491] (iii) 使所述粘合剂组合物暴露于光化辐照以进行固化。

[0492] 此外,本发明的潜伏性光产碱化合物也适用于将第一基材粘合到第二基材上的方法,此方法包括以下步骤:

[0493] (i) 将含有上述式(I)、(II)或(III)的潜伏性光产碱化合物的可 UV 固化的粘合剂树脂组合物施用到所述第一基材和第二基材中的至少一种的至少一个表面上;

[0494] (ii) 使所述粘合剂组合物暴露于光化辐照,和

[0495] (iii) 将所述粘合剂组合物放在所述第一基材和第二基材之间。

[0496] 所述方法和所用组分的例子参见 WO 08/009575,将其公开内容引入本文供参考。

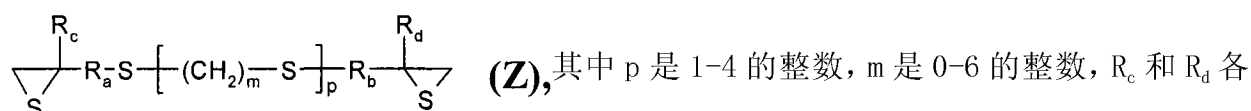
[0497] 本发明的潜伏性光产碱化合物也适用于引入热熔粘合剂或增塑溶胶中,它们通常在使用前在高温(例如 120-240°C)下加工。

[0498] 本发明的式(I)、(II)或(III)的潜伏性光产碱化合物也用于这样的方法中,其中使含有所述潜伏性光产碱化合物的物质组合物在进一步加工前进行辐照。这些方法例如参见 WO 06/008251、EP 1002587 和 WO 04/069427,将其公开内容引入本文供参考。

[0499] 本发明的潜伏性光产碱化合物也适用于固化基于硫杂丙环的树脂,例如参见 EP1564255,将其内容引入本文供参考。

[0500] 这些配料含有:

[0501] 至少一种上述式(I)、(II)或(III)的潜伏性光产碱化合物,和至少一种在分子中具有两个或更多个硫杂丙环的环硫化物化合物,例如化合物



独立地是氢或单价 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基, R_a 和 R_b 各自独立地是二价的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基。优选 (Z) 是二 (2,3-环硫丙基) 硫醚或二 (2,3-环硫丙基) 二硫化物。在本发明中, 这些在分子中具有两个或更多个硫杂丙环的环硫化物化合物 (Z) 因此称为组分 (B), 如在上面给出的组合物权利要求中所述。

[0502] 本发明的式 (I)、(II) 或 (III) 的新化合物的另一个用途是用于 UV 剂量指示剂配料中。本发明的化合物作为潜伏性光产碱引入所述配料中, 其在辐照时释放出碱。碱然后经由合适的也存在于配料中的着色剂化合物活化彩色配料。

[0503] 因此, 本发明的另一个主题是一种组合物, 其含有:

[0504] (a) 对碱有反应的着色剂;

[0505] (b) 式 (I)、(II) 或 (III) 的潜伏性光产碱化合物;

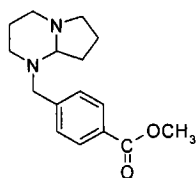
[0506] 其特别适用于确定已被经过辐照的涂层所吸收的辐照剂量。

[0507] 相应的 UV 剂量指示剂配料的例子参见 EP 专利申请 No. 06119455.1 (24.08.2006), 将其公开内容引入本文供参考。

[0508] 以下实施例更详细地说明本发明, 但不限制本发明的范围。在下面的说明书和权利要求中所用的份数和百分比是基于重量的, 除非另有说明。当在实施例中的具有多于 3 个碳原子的烷基没有提到任何特定异构体时, 在每种情况下表示正型异构体。

[0509] **实施例 1** 制备 4-(六氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯

[0510]



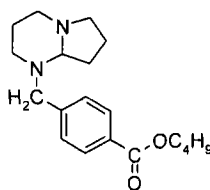
[0511] **1.1** 制备八氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶

[0512] 将 600g 叔丁基甲基醚和 99.35g (0.8mol) 的 2,3,4,6,7,8-六氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶 (DBN) 放入 2.5L 反应烧瓶中, 并加热回流 (55°C)。在 2 小时内向此溶液加入 18.22g (0.48mol) 的氢化铝锂。在加料后, 将灰色悬浮液在 55°C 搅拌 30 分钟。然后将此悬浮液冷却到 5°C 并通过在剧烈搅拌下添加 18g 水、18g 的 10% 氢氧化钠溶液和另外 54g 水来水解。将悬浮液用 C 盐过滤材料过滤 (Hyflo Supra Cel [®], 由 Fluka 提供; No. 56678), 并将滤饼用 400g 叔丁基甲基醚洗涤。将黄色滤液用 Na_2SO_4 干燥并真空浓缩。产率是: 66.44g (66%) 的八氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶, 作为橙色油获得。结构通过 ^{13}C -NMR 光谱确认。

[0513] **1.2** 制备 4-(六氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯

[0514] 将 2.3g (18mmol) 的八氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶滴加到 2.06g (9mmol) 4-(溴甲基)-苯甲酸甲酯在 30g 甲苯中的无色溶液中, 同时搅拌。搅拌在室温继续进行 20 小时, 得到白色的微粘和发粘的悬浮液。过滤此悬浮液, 滤液用真空浓缩。得到作为白色固体的 4-(六氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯, 熔点是 112.4°C -113.9°C。产率是 1.9g (77%)。

[0515] 实施例 2 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸丁基酯
[0516]

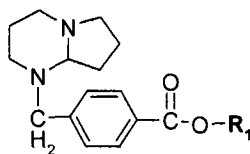


[0517] 将 10g 的 1-丁醇和 2.1g (0.0075mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯 (实施例 1) 放入配备有搅拌器和蒸馏设备的烧瓶中。随后向此溶液加入 0.07g (0.0083mol) 的氢化锂。将悬浮液在 1 小时内加热到 130℃ (油浴温度)。在此温度开始蒸馏出 1-丁醇。当不再有醇时,将反应冷却到室温。用二氯甲烷稀释并用水萃取。有机相用 K_2CO_3 干燥并真空浓缩。微黄色的油在用庚烷搅拌下结晶。过滤悬浮液,得到 1.1g (46%) 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸丁基酯,是白色固体,熔点是 64-67℃。

[0518] 实施例 3-6 :

[0519] 以下实施例 3-6 的化合物是按照实施例 2 所述的方法制备的,不同的是使用表 1 中的醇代替 1-丁醇。

[0520]



[0521] 表 1

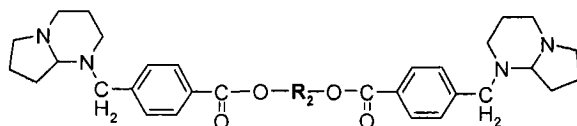
[0522]

实施 例	醇	R_1	产率	mp[℃]
3	1-己醇	C_6H_{13}	54%	48-50℃
4	己烷-1,6-二醇	$(CH_2)_6-OH$	70%	油
5	2-甲氧基乙醇	$(CH_2)_2OCH_3$	30%	油
6	二甘醇单乙基醚	$(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O$ C_2H_5	25%	油

[0523] 实施例 7-9 :

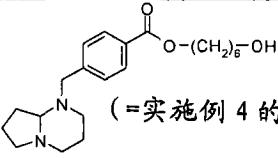
[0524] 以下实施例 7 和 8 的化合物是按照实施例 2 所述的方法制备的,不同的是使用表 2 中的多元醇代替 1-丁醇。实施例 9 是在实施例 2 的条件下获得的,使用实施例 4 的化合物作为醇原料。

[0525]



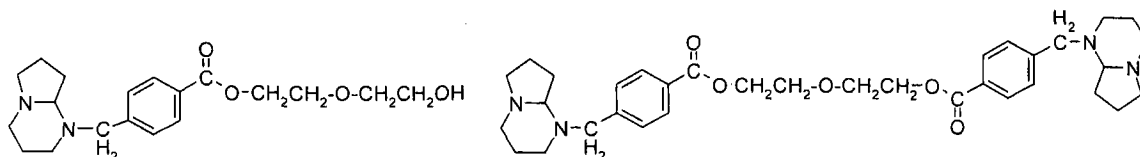
[0526] 表 2

[0527]

实施 例	醇	R ₂	产率	mp [°C]
7	乙二醇	CH ₂ CH ₂	5%	固体
8	1,1,1-三(羟基甲基) 丙烷	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	17%	粘性油
9	 (=实施例 4 的化合物)	(CH ₂) ₆	15%	固体

[0528] 实施例 10: 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯和二甘醇二[4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸酯]

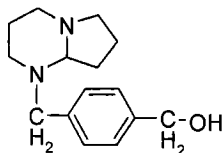
[0529]



[0530] 此实施例的化合物是按照实施例 2 所述的方法制备的,不同的是使用二甘醇作为醇。产物是作为黄色液体获得,其含有约 50% 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯和 50% 二[4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸酯]。结构是通过 ¹H-NMR 分析确认的。

[0531] 实施例 11 制备 [4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯基]-甲醇

[0532]

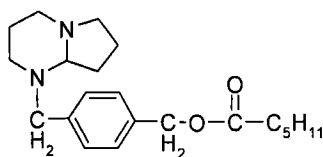


[0533] 将 80g 的四氢呋喃 (THF) 和 2.1g (0.055mol) 氢化铝锂放入反应烧瓶中。向灰色悬浮液中在室温下缓慢地加入 8g (0.03mol) 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯 (如实施例 1 所述制备) 在 80g THF 中的溶液。将反应再搅拌 2 小时,随后通过在激烈搅拌下加入 2g 水、2g 的 10% 氢氧化钠溶液和另外 6g 水来水解。过滤悬浮液,有机相用 K₂CO₃ 干燥和真空浓缩。如此获得 2.95g (40%) 的 [4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯基]-甲醇,是无色的油。结构通过 ¹H-NMR 分析确认。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃), [ppm]: 7.33 (q, 4H); 4.68 (s, 2H, -CH₂OH); 3.93 (d, 1H, -CH₂-NR₂ 的 1H); 3.15-3.05 (m, 3H, -CH₂-NR₂ 的

1H 和 C(4)H₂-); 2. 82 (m, 1H, H-C(6)) ; 2. 43 (m, 1H) , 2. 25 (m, 2H) , 2. 15-1. 65 (m, 8H) ; 1. 5 (m, 1H) 。

[0534] 实施例 12 制备己酸 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苄基酯

[0535]

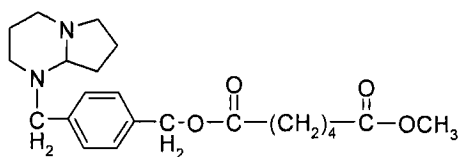


[0536] 将 4g (0. 031mol) 的己酸甲基酯和 1. 9g (0. 0075mol) 的 [4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苄基]-甲醇 (实施例 11 的化合物) 溶解于 40g 甲苯并放入 100ml 反应烧瓶中。加入 0. 14g (0. 017mol) 的氢化锂, 并将悬浮液加热到 125℃ 油浴温度。将反应混合物在此温度再搅拌 4 小时, 然后冷却到室温。在激烈搅拌下缓慢加入 40g 的水, 分离各相, 有机相用 K₂CO₃ 干燥。真空蒸馏出溶剂, 得到 2. 1g (81%) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苄基酯, 是浅粉色的油。结构通过 ¹H-NMR 分析确认。

[0537] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃), [ppm] : 7. 34 (q, 4H) ; 5. 1 (s, 2H, -COO-CH₂-) ; 3. 93 (d, 1H, -CH₂-NR₂ 的一个 H) ; 3. 1 (m, 3H) ; 2. 82 (m, 1H, H-C(6)) ; 2. 45-2. 2 (m, 4H) ; 2. 15-1. 6 (m, 10H) ; 1. 45 (m, 1H) , 1. 3 (m, 4H) , 0. 85 (t, 3H, CH₃-CH₂-) 。

[0538] 实施例 13 制备己烷二酸 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苄基酯甲基酯

[0539]

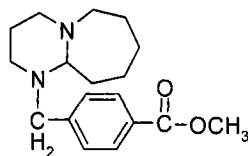


[0540] 实施例 13 的化合物是按照实施例 12 所述的方法制备的, 不同的是使用己烷二酸二甲基酯代替己酸甲基酯。得到 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苄基酯甲基酯, 产率是 41%, 是无色的油。结构通过 ¹H-NMR 分析确认。

[0541] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) [ppm] : 7. 34 (q, 4H) ; 5. 1 (s, 2H, -COO-CH₂-) ; 3. 93 (d, 1H, -CH₂-NR₂ 的一个 H) ; 3. 67 (s, 3H, CH₃OCO-) ; 3. 15 (m, 3H) ; 2. 85 (m, 1H, H-C(6)) ; 2. 5-2. 25 (m, 4H) ; 2. 15-2. 0 (m, 2H) ; 1. 95-1. 65 (m, 11H) ; 1. 45 (m, 1H) 。

[0542] 实施例 14 制备 4-(八氢-嘧啶并-[1,2-a] 氮杂-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯

[0543]



[0544] 14.1 制备十氢-嘧啶并[1,2-a] 氮杂

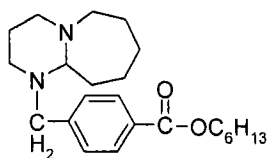
[0545] 十氢-嘧啶并[1,2-a] 氮杂是按照实施例 1a 所述的方法制备的, 但是使用 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10- 八氢-嘧啶并[1,2-a] 氮杂 (DBU) 代替 DBN 作为原料。获得 8g (65%) 十氢-嘧啶并[1,2-a] 氮杂, 是黄色的油。结构通过 ¹³C-NMR 光谱确认。

[0546] 14.2 制备 4-(八氢-嘧啶并[1,2-a] 氮杂-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯

[0547] 4-(八氢-嘧啶并[1,2-a]氮杂-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯是按照实施例 1b 所述的方法制备的。获得 7g(84%) 的 4-(八氢-嘧啶并[1,2-a]氮杂-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯,是黄色的油。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱确认。

[0548] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) [ppm]: 7.96(d, 2H); 7.41(d, 2H); 3.93(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的一个 H); 3.88(s, 3H, $-\text{COOCH}_3$); 3.55(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的一个 H); 3.37(m, 1H); 3.1-2.95(m, 2H); 2.8-2.35(m, 4H); 2.05-1.7(m, 10H)。

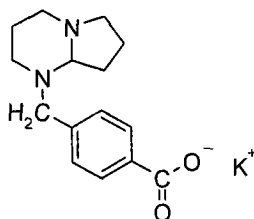
[0549] 实施例 15 制备 4-(八氢-嘧啶并[1,2-a]氮杂-1-基甲基)-苯甲酸己基酯
[0550]



[0551] 实施例 15 的化合物是按照实施例 2 所述的方法制备的,但是使用 4-(八氢-嘧啶并[1,2-a]氮杂-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 14 的化合物)和 1-己醇作为原料。获得 2g(82%) 的 4-(八氢-嘧啶并[1,2-a]氮杂-1-基甲基)-苯甲酸己基酯,是淡黄色的油。结构通过 $^1\text{H-}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱确认。

[0552] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) [ppm]: 7.99(d, 2H); 7.38(d, 2H); 4.3(t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$); 3.93(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的一个 H); 3.55(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的一个 H); 3.39(m, 1H); 3.1-2.95(m, 2H); 2.8-2.35(m, 4H); 2.05-1.25(m, 18H); 0.9(t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。

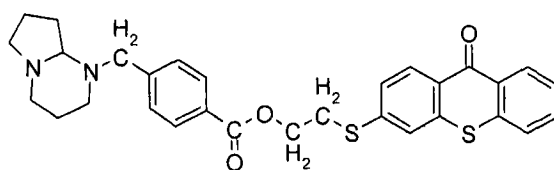
[0553] 实施例 16 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸钾
[0554]



[0555] 将 25g 甲醇和 5.5g(0.02mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 1) 放入烧瓶中。加入 1.1g(0.02mol) 氢氧化钾,将反应混合物在室温搅拌。在 5 天后,将溶液真空浓缩。得到 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸酯,是白色固体。产率是 3.7g(62%)。

[0556] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.65(d, 2H); 6.91(d, 2H); 3.71(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.23(s, 3H, $-\text{COOCH}_3$); 3.10-2.95(m, 2H); 2.88(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 2.64(d, 1H); 2.35-1.55(m, 10H)。

[0557] 实施例 17 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 2-(9-氧代-9H-噻吨-3-基硫烷基)-乙基酯
[0558]



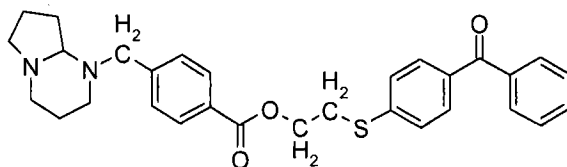
[0559] 将 100g 的甲苯、3.24g(0.0113mol) 的 3-(2-羟基-乙基硫烷基)-噻吨-9-酮(其

按照 EP354458 所述制备) 和 2.1g (0.0075mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 1) 放入配备有搅拌器和蒸馏装置的烧瓶中。随后向反应混合物加入 0.17g (0.021mol) 的氢化锂。将悬浮液加热到 120℃ (油浴温度), 搅拌 24 小时, 然后冷却到室温。在激烈搅拌下缓慢加入 40g 的水, 分离各相, 有机相用 MgSO_4 干燥。真空蒸馏出溶剂, 得到 1.5g (38%) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 2-(9-氧代-9H-噻吨-3-基硫烷基)-乙基酯, 是黄色的固体。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析确认。

[0560] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 8.63-8.57 (2d, 2H, H-C(1') 和 H-C(8')) ; 7.86 (d, 2H) ; 7.65-7.45 (m, 5H) ; 7.36 (d, 2H) ; 4.54 (t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) ; 3.83 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H) ; 3.40 (t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) ; 3.15-3.05 (m, 3H) ; 2.75 (d, 1H) ; 2.45-1.55 (m, 10H)。

[0561] **实施例 18** 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 2-(4-苯甲酰基-苯基硫烷基)-乙基酯

[0562]

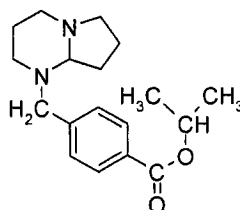


[0563] 将 40g 的甲苯、2.9g (0.0113mol) 的 [4-(2-羟基-乙基硫烷基)-苯基]-苯基-甲烷酮 (按照 US 4297513 A 所述制备) 和 2.1g (0.0075mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 1) 放入配备有搅拌器和蒸馏装置的烧瓶中。随后向此反应混合物加入 0.07g (0.0083mol) 的氢化锂。将悬浮液加热到 120℃ (油浴温度), 在此温度搅拌 6 小时, 然后冷却到室温。在激烈搅拌下缓慢加入 40g 的水, 分离各相, 有机相用干燥 MgSO_4 。真空蒸馏出溶剂, 得到 1.3g (34%) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 2-(4-苯甲酰基-苯基硫烷基)-乙基酯, 是浅褐色的固体。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析确认。

[0564] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.93 (d, 2H) ; 7.80-7.70 (2d, 4H, 2H-C(1') 和 2H-C(10')) ; 7.56 (t, 1H, H-C(8')) ; 7.50-7.35 (m, 6H) ; 4.55 (t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) ; 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H) ; 3.39 (t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) ; 3.15-3.05 (m, 3H) ; 2.62 (d, 1H) ; 2.45-1.55 (m, 10H)。

[0565] **实施例 19** 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸异丙基酯

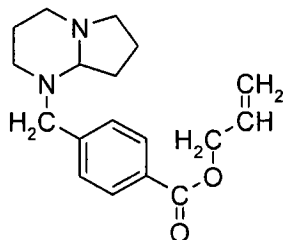
[0566]



[0567] 将 160g 的 2-丙醇和 5.5g (0.02mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 1) 放入烧瓶中。加入 1.1g (0.02mol) 的甲醇钠 (30% 的甲醇溶液)。在搅拌 5 小时后, 无色溶液进行真空浓缩。获得了 4-(六氢-吡咯并[1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸异丙基酯, 是白色的固体。产率是 2.1g (35%)。

[0568] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.96 (d, 2H); 7.44 (d, 2H); 5.24 (sept, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-}$); 3.95 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.79 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.26 (q, 1H); 2.15-1.55 (m, 8H); 1.32 (d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-}$)。

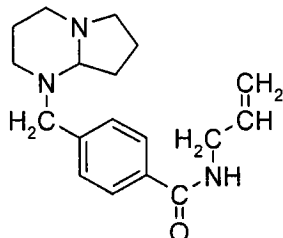
[0569] 实施例 20 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸烯丙基酯
[0570]



[0571] 实施例 20 的化合物是按照实施例 19 描述的方法制备的,不同的是所用的醇是丙-2-烯-1-醇。获得了 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸烯丙基酯,是白色的固体。

[0572] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.99 (d, 2H); 7.46 (d, 2H); 6.04 (dxdxt, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-O-}$); 5.44 (dxd, $J_{\text{反}} = 18\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-O-}$); 5.28 (dxd, $J_{\text{顺}} = 9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-O-}$); 4.82 (dxdxd, 2H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-O-}$); 3.95 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.80 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.26 (q, 1H); 2.15-1.55 (m, 8H)。

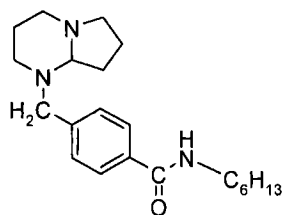
[0573] 实施例 21 制备 N-烯丙基-4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酰胺
[0574]



[0575] 实施例 21 的化合物是按照实施例 19 描述的方法制备的,不同的是使用烯丙基胺代替烯丙基醇。获得的产物是浅黄色的油状固体。

[0576] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.73 (d, 2H); 7.46 (d, 2H); 6.26 (宽 t, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-NH-}$); 5.93 (dxdxt, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-NH-}$); 5.29 (dxd, $J_{\text{反}} = 18\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-NH-}$); 5.22 (dxd, $J_{\text{顺}} = 9\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-NH-}$); 4.08 (dxdxd, 2H, $\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-NH-}$); 3.94 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.80 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.25 (q, 1H); 2.15-1.55 (m, 8H)。

[0577] 实施例 22 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-N-己基苯甲酰胺
[0578]

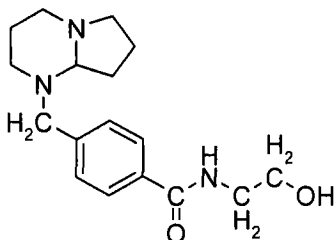


[0579] 将 9.9g(0.04mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 1)和 16.2g(0.16mol) 的己基胺放入烧瓶中。加入 0.2g(0.004mol) 的氰化钠。将此悬浮液加热到 130℃(油浴温度),在此温度搅拌 24 小时,然后冷却到室温。将反应混合物溶解在 50g 二氯甲烷中,并加入 20g 水。分离各相,有机相用 MgSO_4 干燥。真空蒸馏出溶剂,得到 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-N-己基-苯甲酰胺,是白色固体,熔点是 121-126℃。产率是 3.9g(28%)。

[0580] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.70(d, 2H); 7.42(d, 2H); 6.11(宽 t, 1H, $-\text{CO-NH}-$); 3.95(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.47(q, $J = 7\text{Hz}$, 2H, $-\text{CO-NH}-\text{CH}_2-$); 3.17-3.09(m, 3H); 2.82(d, 1H); 2.46(dxd, 1H); 2.28(q, 1H); 2.15-1.25(m, 16H); 0.88(t, $J = 5\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。

[0581] **实施例 23** 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-N-(2-羟基-乙基)-苯甲酰胺

[0582]

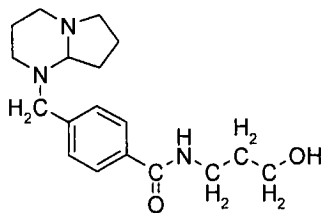


[0583] 将 40g 的四氢呋喃(THF)和 0.44g(0.0013mol) 的 1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)氯化咪唑鎓放入反应烧瓶中。加入 0.56g(0.005mol) 的叔丁氧基化钾(在 THF 中的 1M 溶液),将反应在室温继续搅拌 2 小时。随后向反应混合物加入 5.4g(0.0197mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯(实施例 1)和 1.2g(0.0197mol) 乙醇胺。在室温搅拌 12 小时后,真空蒸馏出溶剂。在用乙醚搅拌时,结晶出浅棕色的油。过滤悬浮液,得到 3.1g(52%) 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-N-(2-羟基-乙基)-苯甲酰胺,是白色的固体。

[0584] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.72(d, 2H); 7.43(d, 2H); 6.80(宽 t, 1H, $-\text{CO-NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.93(d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.83(t, 2H, $-\text{CO-NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.61(t, 2H, $-\text{CO-NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.40(宽 s, 1H, $-\text{CO-NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.15-3.05(m, 3H); 2.81(d, 1H); 2.45(dxd, 1H); 2.24(q, 1H); 2.15-1.45(m, 7H)。

[0585] **实施例 24** 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-N-(3-羟基-丙基)-苯甲酰胺

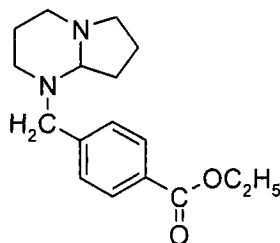
[0586]



[0587] 实施例 24 的化合物是实施例 23 所述的方法制备的,不同的是所用的氨基醇是 3-氨基-1-丙醇。获得了黄色的油状晶体。产率是(69%)。

[0588] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.70 (d, 2H); 7.42 (d, 2H); 6.95 (宽 t, 1H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.93 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.70 (t, 2H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.61 (t, 2H, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$); 3.15-3.05 (m, 3H); 2.80 (d, 1H); 2.45 (dxd, 1H); 2.24 (q, 1H); 2.15-1.40 (m, 9H)。

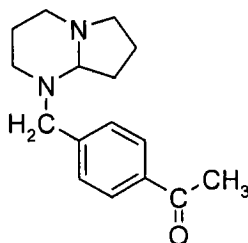
[0589] 实施例 25 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸乙基酯
[0590]



[0591] 将 7.57g (0.06mol) 的八氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶在 20g 甲苯中的溶液滴加入 14.6g (0.06mol) 4-(溴甲基)-苯甲酸乙基酯和 6.1g (0.06mol) 三乙胺在 30g 甲苯中的无色溶液中,同时搅拌。继续在室温搅拌 20 小时,得到白色的微粘性和发粘的悬浮液。过滤出此悬浮液,滤液进行真空浓缩。获得了 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸乙基酯,是白色固体,熔点是 88.6°C - 92.5°C 。产率是 3.2g (18%)。

[0592] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.90 (d, 2H); 7.38 (d, 2H); 4.29 (q, $J = 7$, 2H, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 3.88 (d, 1H, 的 1 个 $\text{H}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$); 3.08 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.05-3.00 (m, 2H); 2.72 (d, 1H); 2.37 (dxd, 1H); 2.20 (q, 1H); 2.15-1.40 (m, 8H); 1.30 (t, $J = 7$, 3H, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。

[0593] 实施例 26 制备 1-[4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯基]-乙酮
[0594]



[0595] 26.1 制备 1-(4-溴甲基-苯基)-乙酮

[0596] 将 50g 的乙腈、2.7g (0.02mol) 的 4-甲基苯乙酮和 3.9g (0.022mol) N-溴琥珀酰亚胺放入反应烧瓶中。加入 0.33g (0.002mol) 偶氮二异丁腈 (AIBN)。将反应混合物加热到回流并在此温度搅拌 2 小时。随后将反应混合物冷却到室温,并真空蒸馏出溶剂。向黄色油中加入 20g 的甲苯,得到白色悬浮液。过滤出此悬浮液,滤液进行真空浓缩。获得了 4.2g 的 1-(4-溴甲基-苯基)-乙酮,是黄色的油。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析确认。

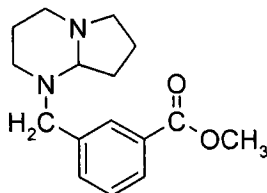
[0597] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.96 (d, 2H); 7.50 (d, 2H); 4.52 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$); 2.62 (s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$)。

[0598] 26.2 制备 1-[4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯基]-乙酮

[0599] 实施例 26.2 的化合物是按照实施例 25 所述的方法制备的,不同的是所用的原料之一是 1-(4-溴甲基-苯基)-乙酮 (实施例 26.1)。获得了白色固体,熔点是 $78-85^\circ\text{C}$ 。产率是 4.5g (32%)。

[0600] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.91 (d, 2H); 7.49 (d, 2H); 3.97 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.18 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}$ 的 1 个 H); 3.15-3.10 (m, 2H); 2.82 (d, 1H); 2.60 (s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$); 2.46 (dxd, 1H); 2.27 (q, 1H); 2.20-1.45 (m, 8H)。

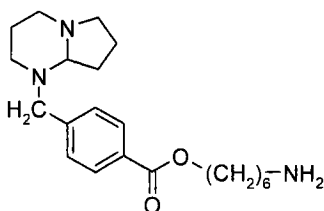
[0601] 实施例 27 制备 3-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯
[0602]



[0603] 实施例 27 的化合物按照实施例 1.2 所述的方法制备,不同的是所用的原料是 3-(溴甲基)-苯甲酸甲酯。获得了 3-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯,是黄色的油。

[0604] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 8.02 (s, 1H, H-C(2)); 7.91 (d, 1H, H-C(4)); 7.60 (d, 1H, H-C(6)); 7.37 (t, 1H, H-C(5)); 3.96 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.90 (s, 3H, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$); 3.13 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.15-3.08 (m, 2H); 2.81 (d, 1H); 2.44 (dxd, 1H); 2.25 (q, 1H); 2.15-1.45 (m, 8H)。

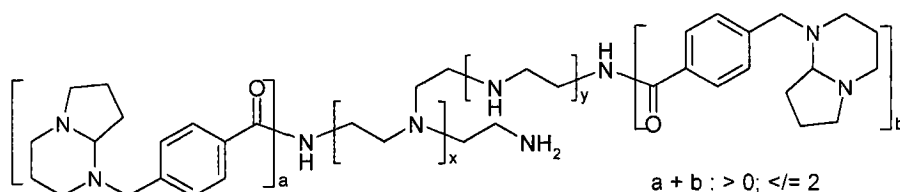
[0605] 实施例 28 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 6-氨基-己基酯
[0606]



[0607] 将 40g 的甲苯、2.6g (0.023mol) 的 6-氨基-1-己醇和 2.1g (0.0075mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯 (实施例 1) 放入配备有搅拌器和蒸馏装置的烧瓶中。随后向此反应混合物加入 0.14g (0.017mol) 的氢化锂。将悬浮液加热到 120℃ (油浴温度),再搅拌 6 小时,然后冷却到室温。在激烈搅拌下缓慢加入 40g 的水,分离各相,有机相用 MgSO_4 干燥。真空蒸馏出溶剂,得到 1.4g (52%) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 6-氨基-己基酯,是浅黄色的油。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析确认。

[0608] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), [ppm]: 7.97 (d, 2H); 7.45 (d, 2H); 4.31 (t, 2H, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$); 3.95 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.15 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ 的 1 个 H); 3.15-3.05 (m, 2H); 2.80 (d, 1H); 2.70 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$); 2.45 (dxd, 1H); 2.27 (q, 1H); 2.15-1.45 (m, 16H); 1.15 (宽 s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)。

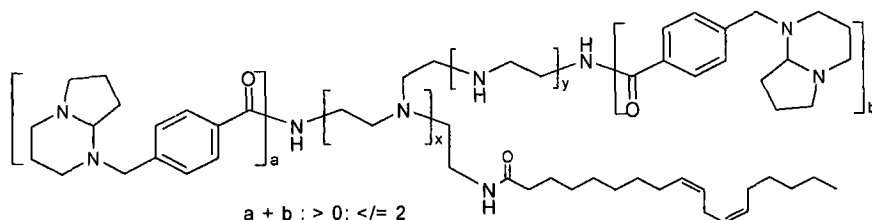
[0609] 实施例 29 制备聚(乙烯亚胺)的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酰胺
[0610]



[0611] 将 10.12g (0.0369mol) 的 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯 (实施例 1) 和 10g 聚(乙烯亚胺) (工业级 LUPASOL FG; 平均摩尔重量: 800g/mol; 由 BASF 公司提供) 放入配备有搅拌器和蒸馏装置的烧瓶中。将反应混合物加热到 130℃。在此温度, 在约 7 小时的时间内蒸馏出释放出的甲醇。反应产物是透明的、高度粘性的黄棕色物质。

[0612] 实施例 30 实施例 29 化合物的脂肪酸改性

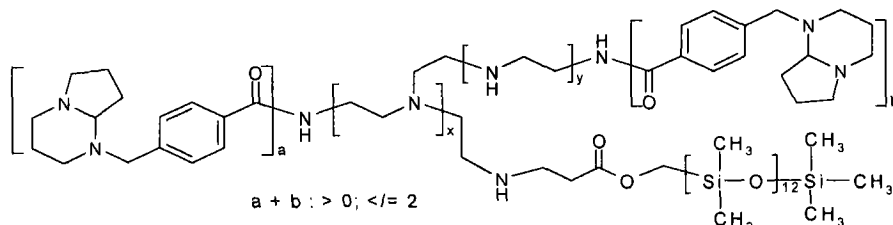
[0613]



[0614] 将 18.83g 的实施例 29 化合物和 11g 的亚油酸甲基酯放入配备有搅拌器和蒸馏装置的烧瓶中。将反应混合物加热到 130℃。在此温度, 在约 7 小时内蒸馏出所释放出的甲醇。反应产物是透明的高度粘性的黄棕色物质。

[0615] 实施例 31 实施例 29 化合物的硅氧烷改性

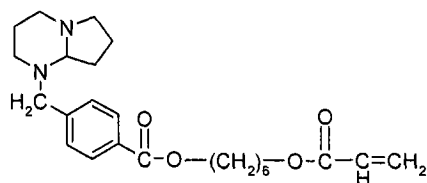
[0616]



[0617] 将 9.79g 的实施例 29 化合物、20g 的 2-丙醇和 18.5g 的被单丙烯酰氧基甲基封端的聚二甲基硅氧烷 [单官能, 摩尔重量: 1000-1200g/mol] 放入配备有搅拌器的烧瓶中, 并加热到 50℃。在 50℃ 反应约 2 小时后, 在减压下蒸馏除去溶剂。获得了透明的粘性反应产物。

[0618] 实施例 32 制备 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 6-丙烯酰氧基己基酯

[0619]

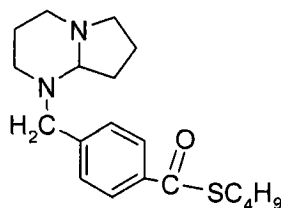


[0620] 将固定化的脂肪酶 (作为 NOVOZYME 435 获得, 由 NOVO NORDISKA/S 提供; 0.3g) 加入 4-(六氢-吡咯并[1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸 6-羟基-己基酯 (实施例 4, 6.2g,

17.2mmol) 和丙烯酸甲酯 (2.8g, 32.5mmol) 在甲苯 (40ml) 中的溶液中。所得的分散液进行搅拌, 并通过旋转蒸发器保持在 60°C /600 毫巴, 反应的进程通过 GLC 监控。在 5 小时后, 将分散液过滤。加入新的酶 (0.3g) 和丙烯酸甲酯 (2.8g), 并将分散液在 60°C /600 毫巴下再保持 8 小时。过滤和挥发物的蒸发留下 6.8g 的标题化合物, 是浅黄色的树脂。分析 (GLC, 面积%) > 90%。对于 $C_{24}H_{34}N_2O_4$ (414), EI-MS m/z , % : 发现 413 (100%), 414 (35%), 415 (10%)。

[0621] **实施例 33** 制备 4-(六氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶-1-基甲基)-硫代苯甲酸 S-丁基酯

[0622]



[0623] 将 0.13g (16.6mmol) 氢化锂加入 4.12g (15mmol) 4-(六氢-吡咯并 [1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯 (实施例 1) 和 2.04g (22.6mmol) 正丁硫醇在 40ml 甲苯中的溶液中。将反应混合物在 24 小时内加热到 60°C。在冷却后, 蒸发溶剂, 残余物用庚烷搅拌。过滤出所形成的沉淀物 (4-(六氢-吡咯并 [1,2-a]-嘧啶-1-基甲基)-苯甲酸甲基酯), 蒸发滤液, 残余物质用相同的工序处理。获得了 4-(六氢-吡咯并 [1,2-a] 嘧啶-1-基甲基) 硫代苯甲酸 S-丁基酯, 是浅黄色的粘性固体。

[0624] 1H -NMR (300MHz, $CDCl_3$), [ppm] : 7.98 (d, 2H) ; 7.41 (d, 2H) ; 3.94 (d, 1H, $-CH_2-NR_2$ 的 1 个 H) ; 3.12 (d, 1H, $-CH_2-NR_2$ 的 1 个 H) ; 3.05-3.00 (m, 2H) ; 2.72 (d, 1H) ; 2.69 (t, 2H, $-CO-S-CH_2-$) ; 2.42 (dxd, 1H) ; 2.24 (q, 1H) ; 2.15-1.40 (m, 8H) ; 1.65 (四重峰, 2H, $COS-CH_2-CH_2-C_2H_5$) ; 1.40 (四重峰, 2H, $COS-C_2H_4-CH_2-CH_3$) ; 0.92 (t, J = 7, 3H, $-CO-SC_3H_5-C_2H_5$)。 ^{13}C -NMR (400MHz, $CDCl_3$) : 191.8 ($-CO-S-C_4H_9$)。APCI-MS m/z , % 对于 $C_{24}H_{34}N_2O_4$ (332.51) : 发现 330 (100%), 250 (55%)。

[0625] 应用实施例 :

[0626] **实施例 A1** :

[0627] 组分 A (=羟基组分) 是通过混合以下组分制备的 :

[0628] 73.0g 的带羟基的聚丙烯酸酯 (70% 在乙酸丁酯中) ; DESMOPHEN® AVP LS 2350 ; 由 Bayer AG 提供

[0629] 0.9g 的添加剂 (10% 在乙酸丁酯中) ; BYK 333 ; 由 Byk 提供

[0630] 0.7g 的添加剂 (50% 供应形式) ; BYK 355 ; 由 Byk 提供

[0631] 0.7g 的添加剂 (4% 供应形式) ; BYK 141 ; 由 Byk 提供

[0632] 24.7g 的二甲苯 / 乙酸甲氧基丙基酯 / 乙酸丁酯按照 1 : 1 : 1 比率的混合物, 作为溶剂

[0633] 可光固化的配料是通过混合以下组分制备的 :

[0634] 0.48g (= 7.3%, 基于 100% 的配料总重量) 的实施例 1 潜伏性光产碱化合物

[0635] 0.28g (= 4.3%) 的二苯酮作为敏化剂化合物 ; DAROCUR® BP ; 由 Ciba Specialty Chemicals 提供

- [0636] 3.76g(= 57.7%) 的组分 A(如上所述)
- [0637] 2.00g(= 30.7%) 的脂族异氰酸酯(HDI 三聚体);DESMODUR® N 3390;
- [0638] 由 Bayer AG 提供
- [0639] 将潜伏性光产碱化合物和敏化剂溶解在组分 A 中,并且异氰酸酯组分仅仅刚好在施用前加入。

[0640] 将配料用缝隙式涂布器涂到 30cm 长的玻璃板上(76 微米的湿膜厚度)。样品在室温干燥 5 分钟,并用两个中压汞灯(各自是 80W/cm)一起以约 5 米/分钟的带速辐照。作为参比,在不存在光的情况下重复此操作。使用来自 Byk-Gardner 的干燥记录仪监控样品的固化时间,其中针在被涂布的基材的整个长度上以恒定速率移动 12 小时。在涂层中痕量的评价允许评估固化过程,此固化过程被分成三个步骤,阶段 1 包括蒸发溶剂,阶段 2 是第一次交联,阶段 3 是在获得不发粘的涂层时结束的。在暴露后,样品在 3 小时后是不发粘的,而未辐照的样品在 7.5 小时后不发粘。

[0641] 结果显示,潜伏性光产碱在辐照时被活化,所释放出的碱加速了交联过程,而在没有暴露的情况下交联需要多于 2 倍的时间,这表示潜伏性光产碱化合物具有高稳定性。

[0642] 实施例 A2

[0643] 可光固化的配料是通过混合以下组分制备的:

[0644] 0.3g(= 2.9%,基于 100%的配料总重量)的实施例 1 的潜伏性光产碱化合物 0.2g(= 1.9%)的二苯酮作为敏化剂化合物;DAROCUR® BP;由 CibaScpecialty Chemicals 提供

[0645] 10.0g(= 95.2%)的脂族异氰酸酯(HDI 三聚体);DESMODUR® N 3390;由 Bayer AG 提供

[0646] 将潜伏性光产碱化合物和敏化剂溶解在异氰酸酯中。将 100 微米厚度的膜施用到玻璃板上。一个样品用两个中压汞灯(各自是 80W/cm)以 5 米/分钟的带速辐照,另一个样品储存在黑暗中。将这些样品再在干燥器中在湿气氛中(相对湿度[RH] = 95%)在 60℃ 储存 40 分钟。

[0647] 辐照后的样品发生交联,形成干燥的泡沫体。未光暴露的样品保持发粘。

[0648] 这表示潜伏性光产碱化合物在辐照时释放出碱,开始了交联过程,而在没有辐照的情况下不能释放出足以完全交联配料的量的碱。

[0649] 实施例 A3

[0650] 组分 A(=羟基组分)是通过混合以下组分制备的:

[0651] 36.0%的三官能聚亚丙基醚多元醇;DESMOPHEN® A 5034BT;由 Bayer AG 提供

[0652] 64.0%的聚酯-多元醇;BAYCOLL® VP KA 8576;由 Bayer AG 提供

[0653] 可光固化的配料是通过混合以下组分制备的:

[0654] 2.4%的实施例 1 的潜伏性光产碱化合物

[0655] 2.4%的异丙基噻吨酮作为敏化剂化合物;DAROCUR® ITX;由 CibaScpecialty Chemicals 提供

[0656] 15.8%的乙酸丁酯作为溶剂;由 Aldrich 提供

[0657] 39.7%的组分 A(如上所述)

[0658] 39.7%的芳族多异氰酸酯预聚物;DESMODUR® E 23;由 Bayer AG 提供

[0659] 在施用前不久将潜伏性光产碱化合物和敏化剂溶解在异氰酸酯中。在玻璃板（板 A）上施用 100 微米厚的膜。将此膜在 40℃干燥 10 分钟。将未用粘合剂配料涂布的第二玻璃板（板 B）压在板 A 上。在层压板 A 和板 B 后，将体系暴露于紫外光（中压汞灯，来自 IST，单程以 5 米 / 分钟的带速通过，两个灯都是 80W/cm）。在将辐照后的样品储存 100 分钟后不再能分开这两个玻璃板。

[0660] 实施例 A4

[0661] A4.1 :制备基于异佛尔酮二异氰酸酯和丙烯酸 4-羟基丁基酯的聚氨酯丙烯酸酯

[0662] 此反应在氮气氛中进行，其中所有工业化学品是在没有进一步提纯的情况下使用的。

[0663] 将 1566.8g (13.78mol 的 NCO) 的异佛尔酮二异氰酸酯、2.3g 的二月桂酸二丁基锡、2.3g 的 2,5-二叔丁基-对甲酚和 802.8g 的乙酸丁酯加入配备有冷凝器和滴加装置的三颈烧瓶中。用干氮气吹扫反应混合物，并使温度缓慢升高到 60℃。加入 1987g (13.78mol) 的丙烯酸 4-羟基丁基酯，将反应溶液缓慢加热到 80℃。将温度保持在 80℃，并用乙酸丁酯 (86.6g) 清洗滴加装置。通过滴定剩余量的异氰酸酯，监控反应，并当异氰酸酯含量基于固体计小于 0.2% 时结束反应。获得了具有以下物理性质的反应产物：

[0664] 剩余量的丙烯酸 4-羟基丁基酯： $< 0.002\%$ ，基于固体（HPLC 分析），

[0665] 颜色： $<<$ 加德纳（Gardner）1，

[0666] 粘度： $43\text{cPa}\cdot\text{s}$ (20℃)，

[0667] 固含量： 79.3% （在 140℃下 1 小时），

[0668] GPC 数据（聚苯乙烯标准） M_n 778, M_w 796, $d = 1.02$.

[0669] A4.2 :制备丙二酸酯聚酯

[0670] 此反应在氮气氛中进行，其中所有工业化学品是在没有进一步提纯的情况下使用的。

[0671] 在具有搅拌器和冷凝器的反应容器中，将 1045g 的 1,5-戊二醇、1377.4g 的丙二酸二乙酯和 242.1g 的二甲苯小心地回流加热。此反应混合物的最高温度是 196℃，而在冷凝器顶部的温度保持在 79℃。以此方式，蒸馏出 862g 的乙醇，对应的转化率是 97.7%。然后在减压下在 200℃汽提出二甲苯。所获得的聚合物具有 98.6% 的固含量，粘度是 $2710\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，酸值是基于固体的 0.3mg KOH/g 。 M_n 是 1838, M_w 是 3186，颜色是基于 APHA 标准的 175 (American Public Health Association; “哈森 (Hazen)” 色值; ISO 6271)。

[0672] A4.3 :制备可光聚合的配料

[0673] 将按照 A4.1 和 A4.2 所述制备的两种树脂组分按照 1 : 2 的重量比混合。然后将 0.5% 的二苯酮 (DAROCUR® BP, Ciba Specialty Chemicals) 作为敏化剂加入配料中，也加入 2.5% 的实施例 1 的潜伏性光产碱。潜伏性光产碱和敏化剂在 50℃能使用磁力搅拌器很好地溶解于配料中。

[0674] 反应性实验是用干燥时间检测装置 (Byk-Rekorder, 来自 BykGardner) 进行的。将针以恒定速率拉过平面玻璃板。用刮刀以 75 微米的槽高度将含有光引发剂的配料涂到此玻璃板上。在检测期间，使用两个日光灯 (Original Hanau 40W 001660) 以 1 米的距离使检测装置暴露于光下。“阶段 1”反映了各组分尚未彼此反应的时间。随后，配料开始胶凝和固化。在“阶段 3”指示的时间时，配料的固化结束。达到各阶段所需的时间越短，配料的

反应性越高。结果列在表 1 的列“阶段 1”和“阶段 3”中。

[0675] 为了检测硬度和黄变,用刮刀以 100 微米的槽高度将配料涂到涂有白色底漆的粗纸板上。在 6 个 TL 40W/03(Philips) 灯下进行固化达到 17 小时的时间。然后检测 **König** 摆测硬度“PH”,单位是秒(DIN 53157)。此外,检测含有光引发剂的配料的储存稳定性。所以,将上述液体配料在室温下储存在棕色玻璃瓶中并置于暗处。在特定间隔后,在锥形板粘度计的帮助下检测粘度。结果列在表 2 中(粘度的单位是泊)。在室温下在特定储存时间后与不含任何潜伏性光产碱和敏化剂的配料相比在粘度方面的差异越小,配料中的光引发剂的储存稳定性越好。

[0676] 表 1

[0677]

实施例 化合物	敏化剂	阶段 1 [小时]	阶段 3 [小时]	PH [秒]	b*
1	DAROCUR® BP	3.5	4	101	5.3

[0678] 表 2

[0679]

实施例 化合物	敏化剂	室温储存X天后的粘度[泊]		
		0天	1天	2天
不含潜伏性光产碱和不含敏化剂的配料		6.4	6.3	6.5
1	DAROCUR® BP	6.2	6.2	6.3

[0680] 实施例 A5:双组分聚氨酯体系的固化

[0681] 聚氨酯是以下两种基本组分的反应产物:多元醇(组分 A)和多异氰酸酯(组分 B)。

[0682] 组分 A(=羟基组分)是通过混合以下组分制备的:

[0683] 73.0g 的带羟基的聚丙烯酸酯(70%在乙酸丁酯中);DESMOPHEN® A VPLS 2350;由 Bayer AG 提供,

[0684] 0.9g 的添加剂(10%在乙酸丁酯);BYK 333;由 Byk 提供,

[0685] 0.7g 的添加剂(50%供应形式);BYK 355;由 Byk 提供,

[0686] 0.7g 的添加剂(4%供应形式);BYK 141;由 Byk 提供,

[0687] 24.7g 的二甲苯/甲氧基丙基乙酸酯/乙酸丁酯按照比率 1:1:1 的混合物作为溶剂,

[0688] 组分 B:脂族多异氰酸酯(HDI Trimer)DESMODUR N 3390 BA(来自 Bayer AG)。

[0689] 可光固化的配料是通过混合以下组分制备的:

[0690] 0.94g(=4.7%,基于 100%的配料总重量)的实施例 1 的潜伏性光产碱化合物,

[0691] 0.46g(=2.3%)的敏化剂化合物,是二苯酮(DAROCUR® BP;由 Ciba Inc. 提供)

或异丙基噻吨酮 (DAROCUR® ITX ; 由 Ciba Inc. 提供),

[0692] 14.7g (= 73.5%) 的组分 A (如上所述),

[0693] 3.9g (= 19.5%) 的组分 B (如上所述)。

[0694] 将潜伏性光产碱化合物和敏化剂溶解在组分 A 中, 并且异氰酸酯组分仅仅刚好在施用之前加入。

[0695] 将配料用缝隙式涂布器涂到 30cm 长的玻璃板上 (76 微米湿膜厚度)。然后在检测固化时间之前将样品在 UV-A 灯 (TL40W/05) 下辐照 15 分钟; 固化时间是使用来自 Byk-Gardner 的干燥记录仪监控的, 其中针在被涂布的基材的整个长度上以恒定速率移动 6 小时。在涂层中痕量的评价允许评估固化过程, 此固化过程被分成三个步骤, 阶段 1 包括蒸发溶剂, 阶段 2 是第一次交联, 阶段 3 是以获得不发粘的涂层结束的。结果列在表 3 中。

[0696] 表 3

[0697]

潜伏性光产碱 / 敏化剂	未暴露于 UV-A	暴露于 UV-A
实施例 1 / 二苯酮	20 分钟	5 分钟
实施例 1 / 异丙基噻吨酮	30 分钟	10 分钟

[0698] 结果显示, 潜伏性光产碱在辐照时被活化, 所释放出的碱加速了交联过程, 而在未暴露的情况下交联需要多于 3 倍的时间, 这表示潜伏性光产碱化合物具有高稳定性。

[0699] 实施例 A6: 双组分的环氧基 / 硫醇体系的固化

[0700] 可光固化的配料是通过混合以下组分制备的:

[0701] 组分 A (= 环氧基官能的组分):

[0702] 10.0g (= 4.0%, 基于 100% 的配料总重量) 的低粘度 BADGE 环氧树脂 (Rütapox 0162, 由 Hunstman 提供)。

[0703] 4.0g (= 17.6%) 的乙酸丁酯。

[0704] 0.2g (= 0.9%) 的流平添加剂 (Byk 306, 由 Byk Chemie 提供)。

[0705] 组分 B (多硫醇组分):

[0706] 7.8g (= 34.3%) 的四官能多硫醇, 季戊四醇 - 四甲基丙酸酯 (PETMP, 由 BockThiol Chemicals 提供)。

[0707] 向这两种化合物加入:

[0708] 0.356g (= 基于 100% 配料总重量的 1.6%, 或基于固体的 1.9%) 的潜伏性光产碱, 对应于表 4 中所示的实施例之一,

[0709] 0.356g 的光敏剂, 是二苯酮 (DAROCUR® BP, 由 Ciba Inc. 提供) 或 [4-(4-甲基苯硫基) 苯基]-苯基甲烷酮 (SPEEDCURE BMS, 由 Lambson Ltd. 提供), 不同的是在实施例 17 和 18 的潜伏性光产碱化合物的情况下, 这两种产物都含有“内部”敏化剂结构部分。

[0710] 将潜伏性光产碱化合物和敏化剂溶解在组分 A 和 B 的混合物中。然后, 用缝隙式涂布器将涂料配料以约 50 微米的干膜厚度涂到 30cm 长的玻璃板上。对于每种潜伏性光产碱化合物, 一个被涂布的玻璃样品用两个中压汞灯 (各自是 100W/cm) 一起以 5 米 / 分钟的带速辐照, 另一个储存在暗处。然后, 使用来自 Byk-Gardner 的干燥记录仪监控消粘时间,

其中针在被涂布的玻璃基材的整个长度上以恒定速率移动 12 小时。在涂层中痕量的评价允许评估固化过程,此固化过程被分成三个步骤,阶段 1 包括蒸发溶剂,阶段 2 是第一次交联,阶段 3 是在获得不发粘的涂层时结束的。消粘时间的结果列在下表 4 中。

[0711] 表 4

[0712]

潜伏性光产碱 / 敏化剂	储存期	消粘时间	
		未暴露	有暴露
无催化剂	> 24小时	保持湿态	保持湿态
DBN [#] (0.5%)	0	在混合后凝胶	在混合后凝胶
实施例1的化合物/二苯酮	>6小时, 但< 24小时	270 分钟	30 分钟
实施例1的化合物/[4-(4-甲基苯硫基)苯基]-苯基甲烷酮	>6小时, 但< 24小时	285 分钟	15 分钟
实施例18的化合物	> 24小时	520 分钟	60 分钟

[0713] [#]DBN 是碱 1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬 -5- 烯

[0714] 结果显示,潜伏性光产碱化合物在辐照时释放出碱,这开始了交联过程,而在未辐照的情况下释放出的碱的量不足以完全交联配料。

[0715] 实施例 A7 :单组分封端型异氰酸酯 / 多元醇体系的固化

[0716] 组分 A 是通过混合以下组分制备的 :

[0717] 2.6g(= 总配料的 19.2%) 的聚酯多元醇 (DESMOPHEN[®] 1100 ;由 BayerAG 提供), 作为羟基组分,

[0718] 2.0g(= 总配料的 14.7%) 的乙酸丁酯,作为稀释剂。

[0719] 组分 B

[0720] 8.3g(= 61.2%) 的封端型异氰酸酯 (DESMODUR[®] 4282 ;Bayer AG 提供)

[0721] 参比配料通过将上述组分与作为非光潜伏性催化剂的脒混合制备 :

[0722] 0.069g(= 0.5%) 的 1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬 -5- 烯 (DBN)。

[0723] 检测的可光固化的配料是通过将上述组分 (A 和 B) 与以下敏化的光潜伏性脒化合物混合制备的 :

[0724] 0.42g(= 3.1%) 的实施例 1 的潜伏性光产碱,

[0725] 0.24g(= 1.8%) 的异丙基噻吨酮作为敏化剂化合物 (DAROCUR[®] ITX ;由 Ciba Inc. 提供)。

[0726] 将催化剂或潜伏性光产碱化合物和敏化剂一起溶解在组分 A 和 B 的混合物中。在混合期间和之后,使配料保持不受光的作用 (处于黑暗中),并储存在罐中;观察直到涂料配料不再是液体并可施用的时间 (在混合后),并记录,从而确定配料的储存期和确认潜伏

性光产碱化合物在没有暴露于紫外光的情况下的潜伏性。另一方面,用缝隙式涂布器将涂料配料以约 150 微米的湿膜厚度涂到玻璃板上(尺寸适用于摆测硬度检测)。对于每种涂料配料:将两个被涂布的玻璃板用两个中压汞灯(各自是 80W/cm)一起以 5 米/分钟的带速辐照;在 UV 暴露后,将一个玻璃板在烘箱中在 120℃放置 15 分钟,将另一个玻璃板在烘箱中在 150℃放置 15 分钟。将两个其它被涂布的玻璃板仅仅放在烘箱中,一个在 120℃放置 15 分钟,另一个在 150℃放置 15 分钟。在这些固化条件之后,和当涂料不再发粘时。

[0727] 涂料根据 **König** (PH;根据 DIN 53157) 在固化后的摆测硬度以及配料的储存期结果列在下表 5 中。

[0728] 表 5:

[0729]

	DBN	异丙基噻吨酮 + 实施例 1 的化合物	
		无 UV	有 UV
PH 未封端: 15 分钟, 120℃	发粘	发粘	4.2
PH 未封端: 15 分钟, 140℃	发粘	15.4	57.4
储存期	1 小时	>24 小时	