

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480028039.9

[51] Int. Cl.

C08F 2/50 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

C07C 313/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月8日

[11] 授权公告号 CN 100475856C

[22] 申请日 2004.8.5

[21] 申请号 200480028039.9

[30] 优先权

[32] 2003.9.26 [33] US [31] 60/506,396

[32] 2004.5.17 [33] US [31] 10/847,523

[86] 国际申请 PCT/US2004/025258 2004.8.5

[87] 国际公布 WO2005/035591 英 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.27

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 拉伊迪普·S·卡尔古特卡尔

迈克尔·C·帕拉佐托

[56] 参考文献

CN1181060A 1998.5.6

CN1137263A 1996.12.3

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郁春艳 郭国清

权利要求书4页 说明书37页

[54] 发明名称

聚合反应用的光引发剂体系中的芳基亚磺酸盐

[57] 摘要

本发明提供包括电子供体和敏化剂的组合物。更具体而言，电子供体是芳基亚磺酸盐。也提供从可光聚合的组合物制备聚合材料的聚合方法，该可光聚合的组合物包括烯键式不饱和单体和光引发剂体系。该光引发剂体系包括电子供体和敏化剂。

1. 一种组合物，包括：

电子供体，包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I

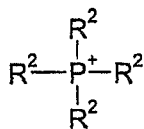


所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，所述电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，其中

Ar^1 是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基，所述取代的 Ar^1 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合；和

其中所述阳离子选自

1) 式 III 的阳离子



III

其中每个 R^2 独立地是未取代的烷基，用羟基取代的烷基，未取代的芳基，或用烷基、羟基或其组合所取代的芳基；或

2) 包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环基团的环结构，所述杂环是饱和或不饱和的，并含有选自氧、硫、氮或其组合的 3 个杂原子，其中所述环结构是未取代的或被选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮基、氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、卤代羰基或其组合的取代基所取代；和

能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂，其中该敏化剂包括选自酮、氧杂蒽、吡啶、噻唑、噻吩、咪唑、吡嗪、氨基酮、芳香多环烃、对位取代的氨基苯乙烯基酮、氨基三芳基甲烷、菁类、吡啶鎓或三芳基甲烷的染料。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的 Ar^1 基团是

取代的苯基，未取代的或取代的萘基，或未取代的或取代的蒽醌基，所述取代的 Ar^1 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中 Ar^1 基团是被吸电子基所取代的苯基，该吸电子基选自卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、卤代羰基、甲酰基、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮基、链烯基、炔基、二烷基膦酸酯基、二芳基膦酸酯基、氨基羰基或其组合。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其中芳基亚磺酸盐的阴离子是 4-氯苯亚磺酸盐、4-氰基苯亚磺酸盐、4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、4-三氟甲基苯亚磺酸盐、3-三氟甲基苯亚磺酸盐、1-蒽醌亚磺酸盐、1-萘亚磺酸盐或 2-萘亚磺酸盐。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，还包括烯键式不饱和单体。

6. 一种光聚合方法，包括用光化射线照射可光聚合的组合物，直到可聚合的组合物胶凝或硬化，所述可光聚合的组合物包括：

烯键式不饱和单体；

能够吸收波长为 250 纳米~1000 纳米的光化射线的敏化剂，其中该敏化剂包括选自酮、氧杂蒽、吡啶、噻唑、噻吩、咪唑、吡啶、氨基酮、芳香多环烃、对位取代的氨基苯乙烯基酮、氨基三芳基甲烷、菁类、吡啶鎓或三芳基甲烷的染料；和

电子供体，所述电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，所述电子供体包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I

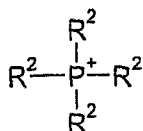


所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中

Ar¹ 是取代的苯基，未取代的或取代的 C₇₋₃₀ 芳基，或未取代的或取代的 C₃₋₃₀ 杂芳基，所述取代的 Ar¹ 具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合，和

其中阳离子选自

1) 式 III 的阳离子



III

其中每个 R² 独立地是未取代的烷基，用羟基取代的烷基，未取代的芳基，或用烷基、羟基或其组合所取代的芳基；或

2) 包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环基团的环结构，所述杂环是饱和或不饱和的，并含有选自氧、硫、氮或其组合的 3 个杂原子，其中所述环结构是未取代的或被选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮基、氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、卤代羰基或其组合的取代基所取代。

7. 一种芳基亚硫酸盐，包括：

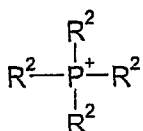
式 I 的阴离子



其中 Ar¹ 是取代的苯基，未取代的或取代的 C₇₋₃₀ 芳基，或未取代的或取代的 C₃₋₃₀ 杂芳基，所述取代的 Ar¹ 基团具有取代基，该取代基是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合；和

阳离子，该阳离子选自：

1) 式 III 的阳离子



III

其中每个 R² 独立地是未取代的烷基，用羟基取代的烷基，未取代的芳基，或用烷基、羟基或其组合所取代的芳基；或

2) 包括含有一个带正电荷的氮原子和至少一个选自氮、氧、硫或

其组合的其他杂原子的 4~12 元杂环的环结构，所述杂环是饱和或不饱和的，其中所述环结构是未取代的或被选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮基、氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基或卤代羰基的取代基所取代。

8. 如权利要求 7 所述的芳基亚磺酸盐，其中所述芳基亚磺酸盐是 N,N-二甲基吗啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐、1-甲基-4-氮杂-1-氮阳离子双环 [2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐、3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐、N-十六烷基吡啶鎓 4-氰基苯亚磺酸盐或其组合。

9. 如权利要求 7 所述的芳基亚磺酸盐，其中该芳基亚磺酸盐是四苯基磷 4-氰基苯亚磺酸盐。

聚合反应用的光引发剂体系中的芳基亚磺酸盐

技术领域

芳基亚磺酸盐在自由基聚合反应用的引发剂体系中可以用作电子供体。

背景技术

自由基聚合反应通常包括引发剂体系。在某些应用中，引发剂体系是可以基于各种化学方法的光引发剂体系。例如，可以使用包括电子受体，电子供体和敏化剂的三组分光引发剂体系引发自由基聚合反应。可选择地，电子供体与敏化剂结合可以用作光引发剂体系。

在包括电子供体，电子受体和敏化剂的三组分光引发剂体系中，通常电子供体和电子受体间不会直接反应。此外，敏化剂经常吸收光化射线，从而形成受激敏化剂。电子供体可以向受激敏化剂提供电子。即，敏化剂可以被还原，电子供体被氧化。被还原的敏化剂可以是能够向电子受体提供电子的游离阴离子，从而产生聚合反应用的引发自由基。引发自由基是被还原的电子受体。在三组分光引发剂体系的一些例子中，被氧化的电子供体是也能够用作引发自由基的游离基物质。

其他的光引发剂体系包括敏化剂和电子供体，但不包括电子受体。敏化剂可以吸收光化射线，从而形成受激敏化剂。电子供体可以向受激敏化剂提供电子，从而电子供体被氧化。被氧化的电子供体是能够用作聚合反应中的引发自由基的游离基物质。

概述

本发明提供包括电子供体和敏化剂的组合物。更具体而言，电子供体是芳基亚磺酸盐。也提供使用自由基聚合反应制备聚合材料的聚

合方法。用包括芳基亚磺酸盐和敏化剂的组合物光引发聚合反应。

本发明的一个方面提供包括电子供体和敏化剂的组合物，该敏化剂能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线。电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。该组合物还可以包括烯键式不饱和单体。

本发明的第二方面提供一种光聚合方法，包括用光化射线照射可光聚合的组合物，直到可光聚合的组合物胶凝或硬化。可光聚合的组合物包括烯键式不饱和单体，敏化剂和电子供体。敏化剂能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线。该电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并且包括芳基亚磺酸盐。该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



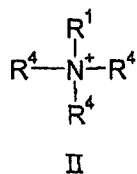
所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

本发明的另一个方面是提供芳基亚磺酸盐。在化合物的一个实施方案中，芳基亚磺酸盐包括下式 I 的阴离子



其中 Ar^1 是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代

的或取代的 C₃₋₃₀ 杂芳基。取代的 Ar¹ 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II



其中 R¹ 是烷基或芳基，每个 R⁴ 独立地是氢，烷基或芳基。R¹ 和 R⁴ 可以是未取代的或取代的。烷基可以被羟基所取代。芳基可以被羟基，烷基或其组合所取代。

在化合物的另一个实施方案中，芳基亚磺酸盐包括下式 I 的阴离子

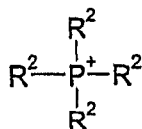


其中 Ar¹ 是取代的苯基，未取代的或取代的 C₇₋₃₀ 芳基，或未取代的或取代的 C₃₋₃₀ 杂芳基。取代的 Ar¹ 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。芳基亚磺酸盐的阳离子是包括含有一个带正电荷的氮原子和至少一个选自氮，氧，硫或其组合的其他杂原子的 4~12 元杂环的环结构。杂环可以是饱和或不饱和的。阳离子环结构可以是未取代的或具有选自烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合的取代基。

在化合物的另一个实施方案中，芳基亚磺酸盐包括下式 I 的阴离子



其中 Ar¹ 是取代的苯基，未取代的或取代的 C₇₋₃₀ 芳基，或未取代的或取代的 C₃₋₃₀ 杂芳基。取代的 Ar¹ 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。芳基亚磺酸盐的阳离子是式 III



III

其中每个 R² 独立地是未取代的或取代的烷基或芳基。烷基可以被羟基所取代。芳基可以被羟基，烷基或其组合所取代。

上面的概述不意图说明本发明公开的每个实施方案或方式。下面的详细说明部分更具体地阐明了这些实施方案。

详细说明

本发明提供包括电子供体和敏化剂的组合物。更具体而言，电子供体是芳基亚磺酸盐。也提供了从光可聚合的组合物制备聚合材料的聚合方法，该光可聚合的组合物包括烯键式不饱和单体和光引发剂体系。光引发剂体系包括电子供体和敏化剂。

定义

本文中，术语"一种(a)"，"一种(an)"，和"该(the)"与"至少一种(at least one)"交换使用，用于指一个或多个所述的成分。

本文中，术语"光化射线"指能够产生光化学活性的电磁射线。

本文中，术语"酰基"指式-(CO)R^a的一价基团，其中 R^a 是烷基或芳基。

本文中，术语"链烯基"指链烯的一价基团(即，链烯是具有至少一个碳-碳双键的脂肪族化合物)。

本文中，术语"烷氧基"指式-OR 的基团，其中 R 是烷基。例子包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基等。

本文中，术语"烷氧基羰基"指式 $-(CO)OR$ 的一价基团，其中 R 是烷基。例子是乙氧基羰基。

本文中，术语"烷氧基磺酰基"指式 $-SO_3R$ 的一价基团，其中 R 是烷基。

本文中，术语"烷基"指烷烃的一价基团。烷基可以是直链、支链、环状或其组合，并通常含有 1~30 个碳原子。在一些实施方案中，烷基含有 1~20, 1~14, 1~10, 4~10, 4~8, 1~6, 或 1~4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，叔丁基，异丁基，正戊基，正己基，环己基，正辛基，正庚基和乙基己基。

本文中，术语"烷基磺酰基"指式 $-SO_2R$ 的一价基团，其中 R 是烷基。

本文中，术语"炔基"指炔的一价基团(即，炔是具有至少一个碳-碳三键的脂肪族化合物)。

本文中，术语"氨基"指式 $-NR^b_2$ 的一价基团，其中每个 R^b 独立地是氢，烷基，或芳基。在伯氨基中，每个 R^b 是氢。在仲氨基中，一个 R^b 是氢，另一个 R^b 是烷基或芳基。在叔氨基中，两个 R^b 都是烷基或芳基。

本文中，术语"氨基羰基"指式 $-(CO)NR^b_2$ 的一价基团，其中每个 R^b 独立地是氢，烷基或芳基。

本文中，术语"芳香"指碳环芳香化合物或基团和杂芳香化合物或基团。碳环芳香化合物是在芳环结构中仅含有碳原子的化合物。杂芳香化合物是在芳环结构中含有至少一个选自 S, O, N 或其组合的杂原子的化合物。

本文中，术语"芳基"指一价芳香碳环基团。芳基可以具有一个芳环，或可以包括与芳环连接或稠合的多达 5 个碳环结构。其他环结构可以是芳香、非芳香或其组合。芳基的例子包括但不限于苯基，联苯基，三联苯基，蒽基，萘基，茚基，蒹基，菲基，蒽基，芘基，花基和芴基。

本文中，术语"芳氧基"指式-OAr 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"芳氧基羰基"指式-(CO)OAr 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"芳氧基磺酰基"指式-SO₂Ar 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"偶氮基"指式-N=N-的二价基团。

本文中，术语"羰基"指式-(CO)-的二价基团，其中碳原子通过双键与氧原子连接。

本文中，术语"羧基"指式-(CO)OH 的一价基团。

本文中，术语"共轭的"指具有至少两个碳-碳双键或三键的不饱和化合物，其中碳-碳单键与碳-碳双键或三键交替排列。

本文中，术语"氰基"指式-CN 的基团。

本文中，术语"二烷基磷酸酯基"指式-(PO)(OR)₂ 的基团，其中 R 是烷基。式"(PO)"指磷原子通过双键与氧原子键合。

本文中，术语"二芳基磷酸酯基"指式 $-(PO)(OAr)_2$ 的基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"供电子"指能够供给电子的取代基。适合的例子包括但不限于伯氨基，仲氨基，叔氨基，羟基，烷氧基，芳氧基，烷基或其组合。

本文中，术语"吸电子"指能够吸引电子的取代基。适合的例子包括但不限于卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基，氨基羰基或其组合。

本文中，术语"氟代烷基"指至少一个氢原子被氟原子取代的烷基。

本文中，术语"甲酰基"指式 $-(CO)H$ 的一价基团，其中碳通过双键与氧原子相连。

本文中，术语"卤代"指卤素基团(即，F，Cl，Br 或 I)。在一些实施方案中，卤代基是 F 或 Cl。

本文中，术语"卤代羰基"指式 $-(CO)X$ 的一价基团，其中 X 是卤素基团(即，F，Cl，Br 或 I)。

本文中，术语"杂芳基"指具有 5~7 元芳环的一价基团，在芳环中包括一个或多个独立地选自 S，O，N 或其组合的杂原子。这种杂芳环可以与多达五个芳香、脂肪或其组合的环结构连接或稠合。杂芳基的例子包括但不限于喹啉基，异喹啉基，喹唑啉基，喹喔啉基，噌啉基，苯并咪唑基，苯并噻唑基，苯并噁唑基，苯并咪唑基，吲哚基，酞嗪基，苯并噻二唑基，苯并三嗪基，吩嗪基，菲啶基，吡

啶基和吡啶基等。杂芳基是杂环的子集。

本文中，术语"杂环"指具有饱和或不饱和的环结构并且在环中包括一个或多个独立地选自 S, O, N 或其组合的杂原子的一价基团。杂环可以是单环，双环或者可以与另一个环或双环稠合。稠合环或双环可以是饱和或不饱和的，并可以是碳环或含有杂原子。

本文中，术语"羟基"指式-OH 的基团。

本文中，术语"巯基"指式-SH 的基团。

本文中，术语"全氟烷基"指所有氢原子都被氟原子所取代的烷基。全氟烷基是氟代烷基的子集。

本文中，术语"全氟烷基磺酰基"指式-SO₂R_f 的一价基团，其中 R_f 是全氟烷基。

本文中，术语"聚合"指从单体或低聚体形成高重量物质。聚合反应也可以包括交联反应。

本文中，当指含有引发剂体系和可聚合的材料组合物时，术语"保存稳定"指组合物可以在室温(即，20°C~25°C)下保持至少一天，而没有可见的凝胶形成。

本文中，当指化合物时，术语"氧化稳定性"指在室温(即，20°C~25°C)下氧化 50wt.%的化合物所需的时间(t_{1/2})，可使用 K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Chapter 2, VCH, New York, 1990 中所述的准一级动力学来计算。

本文中，术语"磺基"指式-SO₃H 的基团。

组合物

已知有多种材料可在聚合反应的引发剂体系中用作电子供体。然而，这些材料中的一些在烯键式不饱和单体中的溶解度有限。此外，这些材料中的一些其氧化稳定性，保存稳定性或其组合有限。

本发明的一个方面提供包括电子供体和敏化剂的组合物。更具体而言，所述电子供体包括芳基亚磺酸盐。该组合物用作自由基聚合反应的光引发剂体系。

该电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，并且是芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar¹ 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C₇₋₃₀ 芳基，或未取代的或取代的 C₃₋₃₀ 杂芳基。取代的 Ar¹ 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。

选择具有预定范围的氧化电势的电子供体。可以使用循环伏安法测定氧化电势。如本文所述，通过将相关化合物溶解在含有支持电解质(即，0.1 摩尔/升四丁基六氟磷酸铵)的非水性溶剂(即，N,N-二甲基甲酰胺)中，从而测量氧化电势。用惰性气体如氩气冲洗得到的溶液。使用三电极结构，包括工作电极(即，玻璃态碳电极)，参考电极(即，溶解在乙腈中的 0.01 摩尔/升硝酸银中的银线)和反电极(即，铂线)。氧化或还原电势是氧化反应最大电流时的电压。

组合物的成分之一是电子供体。该电子供体是芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。芳基亚磺酸盐通常溶解在能够发生自由基聚合反应的单体和各种非极性和极性溶剂中。本文中，术语“溶解”指在给定物质如溶剂或单体中能够溶解的量至少等于 0.05 摩尔/升，至少 0.07 摩尔/升，至少 0.08 摩尔/升，至少 0.09 摩尔/升或至少 0.1 摩尔/升的化合物。

在一些芳基亚磺酸盐中， Ar^1 基团是取代的苯基，或未取代的或取代的并具有碳环芳环的 C_{7-30} 芳基。芳基可以具有一个碳环芳环，或可以具有与碳环芳环稠合或连接的其它碳环。任何连接或稠合的环都可以是饱和或不饱和的。芳基经常含有 5 个环，4 个环，3 个环，2 个环或 1 个环。芳基通常具有 30 个碳原子，24 个碳原子，18 个碳原子，12 个碳原子或 6 个碳原子。具有一个环或多个稠合环的芳基例子包括但不限于苯基，萘基，萘基，萘基，菲基(phenathryl)，菲基(phenanthrenyl)，茚基和蒽基。单键，亚甲基(即， $-C(R^b)_2-$ ，其中每个 R^b 独立地是氢，芳基或烷基)，羰基(即， $-(CO)-$)，或其组合可以连接多个环。具有多个连接环的芳基例子包括但不限于蒽醌基，蒽酮基，联苯基，三联苯基，9,10-二氢蒽基和茚基。

在其他芳基亚磺酸盐中，式 I 中的 Ar^1 基团可以是具有 5~7 元芳环的未取代的或取代的杂芳基，在芳环中包括一个或多个独立地选自 S，O，N 或其组合的杂原子。杂芳基可以具有一个环，或可以具有连接或稠合到一起的多个环。任何另外连接或稠合的环都可以是碳环或含有杂原子，且可以是饱和或不饱和的。杂芳基经常具有 5 个环，4 个环，3 个环，2 个环或 1 个环。杂芳基通常含有 30 个碳原子。在一些实施方案，杂芳基含有 20 个碳原子，10 个碳原子，或 5 个碳原子。杂芳基的例子包括但不限于喹啉基，异喹啉基，喹唑啉基，喹喔啉基，噌啉基，苯并呋喃基，苯并巯基苯基，苯并噁唑基，苯并噻唑基，苯并咪

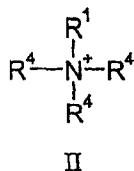
唑基，吲哚基，酞嗪基，苯并噻二唑基，苯并三嗪基，吩嗪基，菲啶基，吡啶基，氮杂菲基和吲唑基。

式 I 中的 Ar^1 基团可以被吸电子基或吸电子基及供电子基的组合所取代，只要芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏。供电子基例如可以选自伯氨基，仲氨基，叔氨基，羟基，烷氧基，芳氧基，烷基或其组合。吸电子基例如可以选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基，氨基羰基或其组合。

在一些实施方案中， Ar^1 基团包括与亚磺酸盐基团共轭的吸电子基。例如， Ar^1 基团可以是被吸电子基所取代的苯基，该吸电子基选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基，氨基羰基或其组合。

式 I 的芳基亚磺酸盐阴离子的具体实例包括但不限于 4-氯苯亚磺酸盐，4-氰基苯亚磺酸盐，4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐，4-三氟甲基苯亚磺酸盐，3-三氟甲基苯亚磺酸盐，1-萘亚磺酸盐，2-萘亚磺酸盐和 1-蒽醌亚磺酸盐。

芳基亚磺酸盐的阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。在一个实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II



其中 R^1 是烷基或芳基，每个 R^4 独立地是氢，烷基或芳基。 R^1 和 R^4 可以是未取代的或取代的。烷基可以用羟基所取代。芳基可以用烷基，羟基或其组合所取代。

在式 II 的一些例子中， R^1 和每个 R^4 独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。例如， R^1 和每个 R^4 独立地可以是具有 20, 10, 8, 6 或 4 个碳原子的烷基。烷基通常具有至少 2, 至少 3, 至少 4, 至少 6 或至少 8 个碳原子。在一些化合物中烷基可以具有 4~30, 8~30, 3~10, 4~10, 4~8 或 4~6 个碳原子。在具体例子中，芳基亚磺酸盐的阳离子是四丁基铵离子。

在式 II 的其他例子中， R^1 和两个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。其余 R^4 是氢。在其他例子中， R^1 和一个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{4-30} 烷基；和两个其余的 R^4 是氢。在其他例子中， R^1 是未取代的或用羟基取代的 C_{8-30} 烷基；和 R^4 是氢。

式 II 中的 R^1 和每个 R^4 可以独立地是未取代的或用烷基，羟基或其组合取代的芳基。示例性阳离子是四苯基铵离子。在另一个例子中， R^1 和一个 R^4 独立地是未取代的或用烷基，羟基或其组合取代的芳基；和其余两个 R^4 是氢。示例性阳离子是二苯基铵离子。

在其他实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子是包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环的环结构。杂环可以是饱和或不饱和的，并可含有选自氮，氧，硫或其组合的 3 个杂原子(即，一个带正电荷的氮原子和两个选自氮，氧，硫或其组合的其他杂原子)。环结构可以是未取代的或具有选自烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合的取代基。

阳离子环结构中的杂环可以是单环，双环或可以与另一个环或双环稠合。稠合环或双环可以是饱和或不饱和的，并可以具有 0~3 个杂原子。环结构可包括 30 个碳原子，24 个碳原子，18 个碳原子，12 个碳原子，6 个碳原子或 4 个碳原子和多达 6 个杂原子，4 个杂原子，2 个杂原子或 1 个杂原子。在一些实施方案中，环结构是与具有 0~3 个杂原子的芳环稠合的 4~12 元杂环基团。在一些例子中，杂环是双环。

含有带正电荷的氮原子的适合五元杂环的例子包括但不限于吡咯鎓离子，吡唑鎓离子，吡咯烷鎓离子，咪唑鎓离子，三唑鎓离子，异噁唑鎓离子，噁唑鎓离子，噻唑鎓离子，异噻唑鎓离子，噁二唑鎓离子，噁三唑鎓离子，二噁唑鎓离子和噁噻唑鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的咪唑鎓离子或噁唑鎓离子。

五元杂环可以与另一个环稠合。在一些示例性环结构中，五元杂环与芳基稠合。示例性环结构包括但不限于吡啶离子，吡唑离子，苯并吡咯烷鎓离子，苯并咪唑鎓离子，苯并三唑鎓离子，苯并异噁唑鎓离子，苯并噁唑鎓离子，苯并噻唑鎓离子，苯并异噻唑鎓离子，苯并噁二唑鎓离子，苯并噁三唑鎓离子，苯并二噁唑鎓离子，苯并噁噻唑鎓离子，吡啶离子和嘌呤鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的苯并噁唑鎓离子或苯并噻唑鎓离子。

含有带正电荷的氮原子的适合六元杂环的例子包括但不限于吡啶鎓离子，哒嗪鎓离子，嘧啶鎓离子，吡嗪鎓离子，哌嗪鎓离子，三嗪鎓离子，噁嗪鎓离子，哌啶鎓离子，噁噻嗪鎓离子，噁二嗪鎓离子和吗

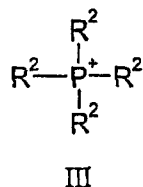
啉鎗离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基或羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的吡啶鎗离子或吗啉鎗离子。

六元杂环可以与另一个环稠合。在一些示例性环结构中，六元杂环与芳基稠合。示例性环结构包括但不限于异喹啉鎗离子，喹啉鎗离子，噌啉鎗离子，喹啉鎗离子，苯并吡嗪鎗离子，苯并哌嗪鎗离子，苯并三嗪鎗离子，苯并噁嗪鎗离子，苯并哌啶鎗离子，苯并噁噻嗪鎗离子，苯并噁二嗪鎗离子，苯并吗啉鎗离子，萘啶鎗离子和吡啶鎗离子。这些离子可以是未取代的或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基或羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。

含有带正电荷的氮原子的适合七元杂环的例子包括例如氮杂茛鎗离子和二氮杂茛鎗离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。

双环的杂环例子包括但不限于N-烷基化或N-质子化的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和N-烷基化或N-质子化的1-氮杂双环[2.2.2]辛烷，它们可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合所取代。

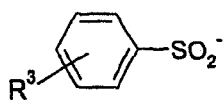
在其他实施方案中，芳基亚磷酸盐的阳离子含有式 III 的带正电荷的磷原子



其中每个 R^2 独立地是未取代的或取代的烷基或芳基。烷基可以用羟基所取代。芳基可以用烷基，羟基或其组合所取代。

在式 III 的一些例子中，所有的 R^2 是芳基。例如，阳离子可以是四苯基磷离子。在其他例子中，一个、两个或三个 R^2 是芳基，其余 R^2 是 C_{2-30} 烷基。

一些芳基亚磺酸盐具有式 IV 的阴离子和含有带正电荷的氮原子的阳离子



IV

在式 IV 中， R^3 可以在苯环的邻、对或间位，并且是吸电子基，该吸电子基选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮基，链烯基，炔基，二烷基磷酸酯基，二芳基磷酸酯基或氨基羰基。在一些化合物， R^3 选自氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，或烷基磺酰基。在其他化合物中， R^3 是卤素，氰基或烷氧基羰基。

式 IV 中 R^3 在苯环对位的具体实例包括 4-氰基苯亚磺酸盐，4-氯苯亚磺酸盐，4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐，和 4-三氟甲基苯亚磺酸盐。 R^3 在苯环间位的具体例子包括 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

对于一些应用而言，芳基亚磺酸盐包括式 IV 的阴离子和四烷基铵离子的阳离子。四烷基铵离子的各烷基可以相同或不同，通常含有 2~30 个碳原子。例如，烷基可以含有 4~30 个碳原子，8~30 个碳原子，3~10 个碳原子，4~10 个碳原子，4~8 个碳原子，或 4~6 个碳原子。具体的芳基亚磺酸盐包括但不限于四丁基铵 4-氯苯亚磺酸盐，四丁基铵 4-氰基苯亚磺酸盐，四丁基铵 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐，四丁基铵 4-三氟

甲基苯亚磺酸盐，和四丁基铵 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

电子供体的其他具体实例包括但不限于四丁基铵 1-萘亚磺酸盐，四丁基铵 2-萘亚磺酸盐，和四丁基铵 1-蒽醌亚磺酸盐，1-乙基-3-甲基咪唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐，N,N-二甲基吗啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐，3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐，1-甲基-4-氮杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐，和 N-十六烷基吡啶鎓 4-氰基苯亚磺酸盐。

组合物的另一种成分是可以吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。在一些实施方案中，敏化剂可以吸收的光化射线的波长为 300~1000 纳米，为 350~1000 纳米，为 250~850 纳米，为 250~800 纳米，为 400~800 纳米，为 425~800 纳米或为 450~800 纳米。

适合的染料敏化剂包括但不限于酮(例如，单酮和二酮)，香豆素染料(例如，酮代香豆素，如 Coumarin 153)，氧杂蒽染料(例如，Rose Bengal 和 Rhodamine 6G)，吡啶染料，噻唑染料，噻嗪染料(例如，亚甲基蓝和亚甲基紫)，噁嗪染料(例如，Basic Blue 3 和 Nile Blue Chloride)，吡嗪染料(例如，甲基橙)，氨基酮染料，卟啉(例如，四氮杂卟啉)，芳香多环烃，对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物，氨基三芳基甲烷，菁类染料(例如，Biochemistry, 12, 3315 (1974)中所述的菁类染料)，斯夸琳(Squarylium)染料，吡啶鎓染料，苯并吡啶鎓染料和三芳基甲烷(例如，Malachite Green)。在一些应用中，敏化剂包括氧杂蒽，单酮，二酮，或其组合。其他适合的敏化染料公开在 F. J., Green, The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI (1990)中。

在一些实施方案中，敏化剂是氧杂蒽染料，如荧光素，罗丹明，曙红和派若宁。

示例性单酮包括 2,2-二羟基二苯甲酮, 4,4-二羟基二苯甲酮, 2,4-二羟基二苯甲酮, 二-2-吡啶基酮, 二-2-咪喃基酮, 二-2-巯基苯基酮, 苯偶姻, 芴酮, 查耳酮, Michler 酮, 2-氟-9-芴酮, 2-氯巯基咕吨酮, 苯乙酮, 二苯甲酮, 1-或 2-萘乙酮, 9-乙酰基蒽, 2-, 3-或 9-乙酰基菲, 4-乙酰基联苯, 苯丙酮, 苯正丁酮, 苯戊酮, 2-, 3-或 4-乙酰基吡啶, 3-乙酰基香豆素等。

示例性二酮包括芳烷基二酮如蒽醌, 菲醌, o-, m-和 p-二乙酰基苯, 1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-和 1,8-二乙酰基萘, 1,5-、1,8-和 9,10-二乙酰基蒽等。示例性 α -二酮包括 2,3-丁二酮, 2,3-戊二酮, 2,3-己二酮, 3,4-己二酮, 2,3-庚二酮, 3,4-庚二酮, 2,3-辛二酮, 4,5-辛二酮, 苯偶酰, 2,2'-、3,3'-和 4,4'-二羟基苯偶酰, 糠偶酰, 二-3,3'-吡啶基乙二酮, 2,3-硼烷二酮(樟脑醌), 二乙酰基, 1,2-环己二酮, 1,2-萘醌, 蒽醌等。

染料的摩尔消光系数约 $150,000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在一些应用中, 染料的摩尔消光系数为 $85,000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $70,000$, $50,000$, $30,000$, $10,000$ 或 $5,000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

对于需要深层固化的应用而言(例如, 固化高度填充的复合体(如牙科复合体)或固化厚样品), 通常选择的敏化剂其消光系数小于 $1000 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在一些例子中, 在光聚合用的光化射线的波长下, 消光系数小于 500 或小于 $100 \text{ l-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。例如 α -二酮是适于这种应用的敏化剂。

敏化剂也可以是美国专利 4,959,297 和 4,257,915 中所述的颜料, 在此引入专利的全部内容作为参考。适合的无机颜料包括但不限于二氧化钛, 钛酸锶, 钛酸钡, 氧化锌, 硫化锌, 硒化锌, 硫化镉, 硒化镉, 碲化镉或其组合。适合的有机颜料包括但不限于酞菁蓝(颜料蓝 15), 铜多氯酞菁绿(颜料绿 7), 铜多溴氯酞菁(颜料绿 36), 花猩红(染红 29),

朱红(颜料红 23), 栗红, 枣红, 茈二酞 (茈红), 和在 "Pigments-Inorganic" and "Pigments-Organic", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, Volume 17, 页 788-817, John Wiley and Sons, New York, 1982 中公开的那些。有机颜料也可以是半导体聚合物, 公开在 Y. M. Paushkin 等人, Organic Polymeric Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, 1974 和 J. M. Pearson, Pure and Appl. Chem., 49, 463-477 (1977)中。

组合物还可以包括能够使用自由基聚合反应聚合的单体。单体通常含有至少一个烯键式不饱和双键。单体, 例如, 可以是单丙烯酸酯, 二丙烯酸酯, 多丙烯酸酯, 单甲基丙烯酸酯, 二甲基丙烯酸酯, 多甲基丙烯酸酯或其组合。单体可以是未取代的或用羟基取代的。示例性单体包括丙烯酸甲基酯, 甲基丙烯酸甲基酯, 丙烯酸乙基酯, 甲基丙烯酸乙基酯, 丙烯酸异丙基酯, 甲基丙烯酸异丙基酯, 丙烯酸正己基酯, 丙烯酸硬脂基酯, 丙烯酸烯丙基酯, 丙烯酸甘油酯, 二丙烯酸甘油酯, 三丙烯酸甘油酯, 二丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸二乙二醇酯, 二丙烯酸三乙二醇酯, 二丙烯酸 1,3-丙二醇酯, 二甲基丙烯酸 1,3-丙二醇酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 三甲基丙烯酸 1,2,4-丁三醇酯, 二丙烯酸 1,4-环己二醇酯, 三丙烯酸季戊四醇酯, 四丙烯酸季戊四醇酯, 四甲基丙烯酸季戊四醇酯, 山梨糖醇六丙烯酸酯, 双[1-(2-丙烯酰氧基)]-p-乙氧基苯基二甲基甲烷, 双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-p-丙氧基苯基二甲基甲烷, 和三羟基乙基-异氰尿酸酯三甲基丙烯酸酯。单体也可以是平均分子量(M_n)为 200~500 的聚乙二醇的二-丙烯酸酯和二-甲基丙烯酸酯; 丙烯酸酯化的单体的可共聚合的混合物, 如公开在美国专利 4,652,274 中的那些; 丙烯酸酯化的单体, 如公开在美国专利 4,642,126 中的那些; 不饱和酰胺, 如亚甲基二-芳基酰胺, 亚甲基二-甲基丙烯酰胺, 1,6-六亚甲基二-丙烯酰胺, 二亚乙基三胺三-丙烯酰胺和甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙基酯; 和乙烯基单体, 如苯乙烯, 邻苯二甲酸二烯丙基酯, 琥珀酸二乙烯基酯, 己二酸二乙烯基酯和邻苯二甲酸二乙烯基酯。需要时, 可以使用两种或多种单体的混合物。

电子供体和敏化剂的存在量有效地使烯键式不饱和单体自由基聚合。在一些应用中,按单体重量计,电子供体存在量为 4wt.%, 存在量为 3wt.%, 2wt.%, 1wt.%或 0.5wt.%. 例如,按单体重量计,电子供体存在量为 0.1~4wt.%, 0.1~3wt.%, 0.1~2wt.%或 0.5~1wt.%。

按单体重量计,敏化剂通常用量为 4wt.%. 在一些应用中,按单体重量计,敏化剂存在量为 3wt.%, 2wt.%, 1wt.%或 0.5wt.%. 例如,按单体重量计,敏化剂存在量为 5 ppm~4wt.%, 10 ppm~2wt.%, 15 ppm~1wt.%或 20 ppm~0.5wt.%。

组合物可以含有多种添加剂,这取决于聚合材料的目标用途。适合的添加剂包括溶剂,稀释剂,树脂,粘合剂,增塑剂,无机和有机增强或延伸填料,触变剂,UV吸收剂,药物等。

组合物通常不含有电子受体,如氧化态的金属离子,过硫酸盐,过氧化物,碘鎓盐,六芳基二咪唑或其组合。

在一些实施方案中,选择组合物的组分,以提供有用的固化速率、固化深度和保存期的组合。一些组合物固化很好,即使装填有大量填料时。这种组合物可用于形成泡沫、成形品、粘合剂、填充或增强的复合体、研磨剂、堵缝和密封制剂,铸型制剂,封装制剂,浸渍和涂覆制剂等。

组合物的适合应用包括但不限于石墨艺术显像(例如,保持颜色体系,可固化油墨和无银显像),印刷板(例如,投影板和激光板),光致抗蚀剂,印刷电路板用的掩模,涂覆的研磨剂,磁性介质,光可固化的粘合剂(例如,正牙和一般的粘合应用),和光可固化的复合体(例如,自体修复和牙科修复),保护涂层和耐磨涂层。组合物也适用于多光子过程,其中使用高强度/短脉冲激光及适合的染料和共反应物,从而制

得用于成像、微复制和立体显影应用的可聚合的组合物。组合物可用于本领域所属技术人员已知的其他应用中。

聚合方法

本发明也提供使用自由基聚合反应光聚合烯键式不饱和单体的方法。光聚合方法包括用光化射线照射可光聚合的组合物，直到可光聚合的组合物胶凝或硬化。可光聚合的组合物包括光引发剂体系和能够发生自由基聚合反应的单体(即，烯键式不饱和单体)。光引发剂体系包括电子供体和敏化剂。在可光聚合的组合物的一些实施方案中，在使用之前将各组分混合到一起并贮存至少 1 天。

光引发剂体系中的电子供体包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，所述阴离子为下式 I



所述阳离子包括至少一个碳原子和带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。所述电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏。在一些实施方案中，电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 +0.08~+0.4 伏，+0.08~+0.3 伏或 +0.08~+0.2 伏。

可光聚合的组合物可以包括各种不同类别的敏化剂，如染料，有机颜料，无机颜料或其组合。在一些实施方案中，敏化剂可以改变颜色，表明聚合材料已被固化。颜色变化可归因于敏化剂的化学变化。

通过用波长为 250~1000 纳米的光化射线照射敏化剂，可以活化光引发剂体系。在一些应用中，光化射线的波长为 300~1000 纳米，为 350~1000 纳米，为 250~850 纳米，为 250~800 纳米，为 400~800 纳米，

为 425~800 纳米或为 450~800 纳米。受激的敏化剂经光化射线照射而形成。电子供体可以向受激敏化剂提供电子。敏化剂被还原，电子供体被氧化。被氧化的电子供体是能够用作用于聚合反应引发自由基的游离基物质。

适于光聚合方法的单体通常包括烯键式不饱和单体，如单丙烯酸酯，单甲基丙烯酸酯，二丙烯酸酯，二甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，或其组合。

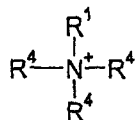
在一些实施方案中，使用可见光激发敏化剂和活化可光聚合的组合物。这是有利的，因为可以使用相对便宜的光源。在电磁光谱的可见光区域发光的光源比例如在紫外区域发光的光源便宜。也可以使用包括紫外光或紫外光和可见光混合的其他光源。常用光源包括但不限于汞蒸气放电灯，碳弧，钨灯，氙灯，日光，激光，发光二极管等。

芳基亚磺酸盐化合物

本发明的另一个方面是提供芳基亚磺酸盐。在一个实施方案中，该芳基亚磺酸盐包括下式 I 的阴离子



其中 Ar^1 是取代的苯基，未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基，或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，该取代基可以是吸电子基或吸电子基与供电子基的组合。该芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II



II

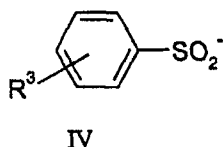
其中 R^1 独立地是烷基或芳基，每个 R^4 独立地是氢，烷基或芳基。 R^1 和 R^4 可以是未取代的或取代的。烷基可以被羟基所取代。芳基可以被羟基，烷基或其组合所取代。

在式 II 的其他例子中, R^1 和两个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。其余 R^4 是氢。在其他例子中, R^1 和一个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{4-30} 烷基; 和两个其余的 R^4 是氢。在其他例子中, R^1 是未取代的或用羟基取代的 C_{8-30} 烷基; 和 R^4 是氢。

在式 II 的其他例子中, R^1 和至少一个 R^4 包括芳基, 如苯基。示例性阳离子是四苯基铵离子。

包括式 I 的阴离子和式 II 的阳离子的芳基亚磺酸盐的一些具体实例包括但不限于四丁基铵 1-萘亚磺酸盐, 四丁基铵 2-萘亚磺酸盐和四丁基铵 1-蒽醌亚磺酸盐。

芳基亚磺酸盐具有式 IV 的阴离子



其中, R^3 可以在苯环的邻、对或间位。 R^3 是吸电子基, 该吸电子基选自卤素, 氰基, 氟代烷基, 全氟烷基, 羧基, 烷氧基羰基, 芳氧基羰基, 卤代羰基, 甲酰基, 羰基, 磺基, 烷氧基磺酰基, 芳氧基磺酰基, 全氟烷基磺酰基, 烷基磺酰基或其组合。选择吸电子基和其在环上的位置可以影响芳基亚磺酸盐的氧化电势。式 IV 的阳离子的具体实例包括 4-氟基苯亚磺酸盐, 4-氯基苯亚磺酸盐, 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐, 4-三氟甲基苯亚磺酸盐和 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

对于一些应用而言, 芳基亚磺酸盐包括式 IV 的阴离子和四烷基铵离子的阳离子。各烷基可以相同或不同, 通常含有 1~10 个碳原子。例如, 烷基可以含有 3~10 个碳原子, 4~10 个碳原子, 4~8 个碳原子, 4~6 个碳原子。具体的芳基亚磺酸盐包括但不限于四丁基铵 4-氯基苯亚磺酸盐, 四丁基铵 4-氟基苯亚磺酸盐, 四丁基铵 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐, 四丁基铵 4-三氟甲基苯亚磺酸盐和四丁基铵 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

在芳基亚硫酸盐的其他实施方案中，阴离子是如上所述的式 I



阳离子是包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环的环结构。除了带有正电荷的氮杂原子之外，杂环还含有选自氧，硫，氮或其组合的至少一个另外的杂原子。杂环可以是饱和或不饱和的。环结构可以是未取代的或具有选自烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮基，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基或其组合的取代基。

在阳离子环结构的一些实施方案中，杂环与饱和或不饱和并具有 0~3 个杂原子的单环或双环稠合。例如，杂环可以与具有 0~3 个杂原子的芳环稠合。

含有带正电荷的氮原子的适合五元杂环的例子包括但不限于吡唑鎓离子，咪唑鎓离子，三唑鎓离子，异噁唑鎓离子，噁唑鎓离子，噻唑鎓离子，异噻唑鎓离子，噁二唑鎓离子，噁三唑鎓离子，二噁唑鎓离子和噁噻唑鎓离子。

具有稠合环的五元杂环的例子包括但不限于吡唑鎓离子，苯并咪唑鎓离子，苯并三唑鎓离子，苯并异噁唑鎓离子，苯并噁唑鎓离子，苯并噻唑鎓离子，苯并异噻唑鎓离子，苯并噁二唑鎓离子，苯并噁三唑鎓离子，苯并二噁唑鎓离子，苯并噁噻唑鎓离子和嘌呤鎓离子。

含有带正电荷的氮原子的适合六元杂环的例子包括但不限于吡啶鎓离子，嘧啶鎓离子，吡嗪鎓离子，哌嗪鎓离子，三嗪鎓离子，噁嗪鎓离子，噁噻嗪鎓离子，噁二嗪鎓离子和吗啉鎓离子。

具有稠合环的六元杂环的例子包括但不限于噌啉鎓离子，喹啉鎓离子，苯并吡嗪鎓离子，苯并哌嗪鎓离子，苯并三嗪鎓离子，苯并噁

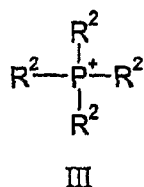
嗒鎗离子，苯并噁嗒鎗离子，苯并噁二嗒鎗离子和苯并吗啉鎗离子。

具有式 I 的阴离子和含氮环结构的阳离子的芳基亚磺酸盐的具体例子包括但不限于 1-乙基-3-甲基咪唑鎗 4-甲基苯亚磺酸盐，吗啉鎗 4-氰基苯亚磺酸盐，3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎗 4-氰基苯亚磺酸盐和 1-甲基-4-氮杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐。

在芳基亚磺酸盐的其他实施方案中，阴离子是如上所述的式 I



阳离子是式 III



其中每个 R^2 独立地是未取代的或取代的烷基或芳基。烷基可以被羟基所取代。芳基可以被羟基，烷基或其组合所取代。

在式 III 的阳离子的一些例子中，每个 R^2 是芳基，如苯基。阳离子可以是未取代的或取代的四苯基磷离子。

包括式 I 的阴离子和式 III 的阳离子的芳基亚磺酸盐的实例包括但不限于四苯基磷 4-氰基苯亚磺酸盐。

芳基亚磺酸盐通常在给定物质如溶剂或单体中的溶解度等于或大于 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 或 0.1 摩尔/升。因此，芳基亚磺酸盐不限于包括含有大量(例如，30~70wt.%)共溶剂(如醇)的水性制剂或水性体系的应用。

芳基亚磺酸盐可用于聚合单体，而不需要加入溶剂以溶解芳基亚磺酸盐。例如，芳基亚磺酸盐可被用于聚合非极性单体如二丙烯酸 1,6-己二醇酯，丙烯酸硬脂基酯，丙烯酸月桂基酯等。聚合反应可以在没

有加入溶剂下进行(即, 芳基亚磺酸盐溶解在这些非极性单体中)。

在一些实施方案中, 芳基亚磺酸盐在室温下可以纯化合物储存, 而不发生氧化降解。例如, 一些芳基亚磺酸盐可以贮存大于 1 天, 大于 2 天, 大于 1 周, 大于 2 周或大于 1 个月。在室温(即, 20°C~25°C)下氧化 50%的化合物所需的时间($t_{1/2}$), 可用于比较各种芳基亚磺酸盐的氧化降解相对难易性。可使用 K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Chapter 2, VCH, New York, 1990 中所述的准一级动力学来计算 $t_{1/2}$ 。

本文所述的芳基亚磺酸盐, 至少在一些应用中, 与具有例如选自碱金属或碱土金属的阳离子的芳基亚磺酸盐相比, 提高了各种单体的溶解度, 增大了保存稳定性或其组合。

实施例

除非另有所指, 本文中:

溶剂和试剂从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 得到, 或可按公知方法合成;

循环伏安法用的电化学仪器从 Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN 得到;

N,N-二甲基甲酰胺从 EM Science, Gibbstown, NJ 得到;

4-(三氟甲基)苯磺酰氯从 Alfa Aesar, Ward Hill, MA 得到;

术语"emim"指 1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子;

术语"4-HBA"指丙烯酸 4-羟基丁基酯;

术语"HEA"指丙烯酸 2-羟基乙基酯;

术语"HDDA"指二丙烯酸 1,6-己二醇酯;

术语"EYB"指赤藓红黄色共混物, 其是 90%赤藓红 B 和 10%曙红 Y 的混合物, 可从 Aldrich Chemical Co.得到;

术语"菁类 1"指 3-甲基-2-[5-(3-甲基-2-苯并噻唑啉基)-1,3-戊二烯基]苯并噻唑碘鎓, 并根据 *Biochemistry*, Vol. 13, no. 42 (1974),

pp3315-3330 中所公开的一般方法来制备。

方法

氧化电势的测量

使用 EG&G PARC Model 175 Universal Programmer 联合安装有 Princeton Applied Research Model 179 数字库仑计和 Model 178 静电计的 Princeton Applied Research Model 173 稳压器/恒流器, 来进行示例性芳基亚磺酸盐的电化学测量。使用 Model DI-151R5 波形记录系统(从 DATAQ Instruments, Inc., Akron, OH 得到)使信号数字化, 然后在 Dell OptiPlex XM 590 pc 上保存并分析。以 100 mV/sec 的扫描速率进行扫描。

使用三电极结构进行电化学测量: 参考电极, 工作电极和反电极。参考电极是烧结玻璃电极(从 Sargent Welch, Buffalo Grove, IL 得到), 加入有在乙腈中的 0.01M AgNO_3 , 安装有直径 1 mm、长度约 19 cm 的银线。反电极是直径为 1.0 mm、长度约 16 cm(全长)的铂线, 形成卷, 卷直径约 10 mm, 卷长度约 7.5 cm。工作电极是玻璃态碳电极, 直径约 3.5 mm (从 BAS, Inc., West Lafayette, Indiana 得到)。首先使用 3.0 微米氧化铝粉末/去离子水浆料, 然后使用 0.3 微米 α 氧化铝粉末/去离子水浆料, 使玻璃态碳电极抛光。抛光粉末从 Buehler LTD, Evanston, IL 得到。

每个电池是 50mL 四颈圆底烧瓶。使用适合尺寸的橡胶隔膜将每个电极密封在烧瓶中。第四个入口用于引入氩气, 以除去氧, 并使各电池没有空气水汽。

支持电解质是四丁基六氟磷酸铵(TBA PF_6) (从 Southwestern Analytical Chemicals, Inc., Austin, TX 得到)。在每次实验之前, TBA PF_6 在 80-90°C 的真空炉中干燥过夜。溶剂是 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 使用时未进一步纯化。在氩气气氛中, 通过注射器将溶剂转移到电化

学电池中，以最小化空气水汽的吸收。

首先通过制备 0.1 摩尔 TBA PF₆ 的 DMF 溶液，来进行电化学测量。将溶液加到电池中，该电池带有较小的磁力搅拌棒，同时氩气流过电池。在将参考电极和反电极与仪器连接之后，如上所述将工作电极抛光，然后插进电池中。在将示例性化合物加到电池中之前进行背景扫描。然后，将约 10mg 的化合物加到电池中，溶解后，进行测量，记录氧化电势。在第一次扫描时，测定峰电流时氧化或还原反应的电势。在这种结构中，在相同的电解质溶液中，二茂铁对参考电极的氧化电势为+0.1 伏。

氧化稳定性的测量

通过质子核磁共振谱测定示例性取代的芳基亚磺酸盐的氧化稳定性。定期得到化合物在乙腈-d₃ 中的溶液的光谱。阳离子中烷基的共振用作内标，用以分析阴离子的氧化。

制备实施例 1

制备 4-氰基苯磺酰氯

通过将固体在可再密封的塑料袋中混合，并手动捏合，摇动袋子，得到 4-羧基苯磺酰胺(188g)和 PCl₅ (430g)的均匀混合物。将混合物转移至圆底烧瓶，该烧瓶安装有磁力搅拌棒和软管接头，软管接头与氮源连接。在油浴中将烧瓶缓慢加热至 60°C，并在 60°C 下保持 5 小时，同时搅拌混合物。然后将软管接头通过用干冰冷却的汽水阀与吸水器连接，将油浴的温度升至 110°C，同时抽吸烧瓶，液体被蒸馏进汽水阀中。当蒸馏速率变慢时，将软管接头再次与氮源连接，将油浴温度升至 155°C。13 小时后，将软管接头通过汽水阀再次与吸水器连接，蒸馏出更多的液体。然后将反应烧瓶冷却至室温，此期间固化出棕色产物。使用 Kugelrohr 蒸馏装置(从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 得到)，在 150°C 的温度和 0.07mmHg 的压力下，将粗产物真空蒸馏进在冰浴中冷却的收集器中。用 CH₂Cl₂ 从收集器中洗涤出固体黄色蒸

馏物，溶液在旋转蒸发仪上浓缩至干，得到 167.4g 产品。

制备实施例 2

制备 4-乙氧基羰基苯磺酸钾

将 4-羧基苯磺酸钠(75g)与去离子水(1200mL)的混合物加热到 60°C，直到固体溶解。使这种溶液通过强酸性离子交换树脂的柱(以商品名 AMBERLITE IR-120 (PLUS)从 Rohm 和 Haas Co., Philadelphia, PA 得到)，通过相继用去离子水，浓 HCl 水溶液和去离子水洗涤，直到洗出液的 pH 约 5.5，已经使柱子酸化。然后向柱子中加入 4-羧基苯磺酸钠的溶液，然后用去离子水洗涤，直到总共收集到 2L 洗出液。用旋转蒸发仪除去去离子水，生成的中间体在 50°C 的真空炉中干燥过夜。

然后将中间体溶解在圆底烧瓶中的无水乙醇(1L)中，该烧瓶安装有磁力搅拌棒，冷凝管和与氮气源连接的软管接头。该溶液在 100°C 的油浴中搅拌加热过夜。再将 500mL 乙醇加到烧瓶中，继续再加热搅拌 4 小时。溶液冷却至室温，用 KOH 醇溶液中和到溴百里酚蓝终点。从溶液中析出产物，真空过滤分离，用无水乙醇洗涤，室温下干燥过夜，得到 75.1g 产品。

制备实施例 3

制备 4-乙氧基羰基苯磺酰氯

向安装有磁力搅拌棒和与氮气源连接的软管接头的圆底烧瓶中加入 4-乙氧基羰基苯磺酸钾(75.1 g)溶解在乙腈(300mL)和环丁砜(100mL)的 3:1 (v/v)混合物中的溶液。搅拌溶液的同时，缓慢加入 POCl₃ (55mL)，搅拌的混合物在氮气中于 75°C 下加热 3 小时。将多相反应混合物冷却至室温，然后使用旋转蒸发仪浓缩。然后将烧瓶在冰浴中冷却，将冰加到烧瓶内的混合物中。产物结晶成白色固体，过滤，用冷去离子水洗涤。在室温和 3mmHg 下真空干燥产品 2 小时，得到 76g 白色固体。

制备实施例 4

制备 1-氯磺酰基蒽醌

将蒽醌-1-磺酸钠(50.0g)与 POCl_3 (31mL)和环丁砜(100mL)与乙腈(200mL)的 1:2 (v/v)混合物混合。搅拌混合物,并在氮气中加热到 110°C 达 44 小时。混合物冷却至室温,然后在冰箱中进一步冷却。过滤混合物,将滤液倒在烧杯中的冰上,搅拌混合物 1 小时。过滤出棕色沉淀,用去离子水洗涤,真空干燥,然后在 45°C 和小于 1mmHg 压力的真空炉中干燥过夜,得到 12.08g 产物,棕色固体。

制备实施例 5-8

制备取代的碱金属苯亚磺酸盐

通过水解商业上可得到的或按制备实施例 1 和 3 制备的取代的苯磺酰氯,来制备取代的碱金属苯亚磺酸盐。在 75°C 下,将每种取代的苯磺酰氯在圆底烧瓶中的去离子水中搅拌 3 小时,浓度为 0.2g 取代的苯磺酰氯/毫升去离子水,圆底烧瓶还含有 2.5 当量的 Na_2SO_3 和 2.5 当量的 NaHCO_3 。每种反应混合物冷却至室温,然后在冰箱中冷却至 10°C 。用浓硫酸酸化每种冷溶液,直到 pH 小于 1。

用乙酸乙酯萃取每种沉淀的固体,然后使用旋转蒸发仪将有机相蒸发至干,得到取代的苯亚磺酸,无色固体。每种固体取代的苯亚磺酸溶解在甲醇中,得到约 10wt.%的溶液。然后将去离子水滴加到每种溶液中,直到刚好形成沉淀。然后将足量的甲醇加到溶液中,直到所有的固体溶解。用表 1 所示的碱金属氢氧化物(MOH)的 1M 水溶液中和每种甲醇水溶液,得到取代的碱金属取代的苯亚磺酸盐,其用旋转蒸发仪除去溶剂,进行分离。

表 1: 制备实施例 5-8

制备 实施例	苯磺酰氯	Wt. 苯磺酰氯	MOH	Wt. 苯亚磺酸盐
5	4-氰基	11.68g	NaOH	9.30g
6	4-乙氧基羰基	6.46g	LiOH	3.17g
7	4-氯	5.11g	LiOH	3.06g
8	4-三氟甲基	6.20g	NaOH	4.15g

制备实施例 9

制备 N,N-二甲基吗啉鎓氢氧化物

在室温下, 向 N-甲基吗啉(10.0g)的 1,2-二氯乙烷(125mL)的搅拌溶液中加入碘甲烷(14.1g)。形成无色沉淀, 过滤, 相继用 1,2-二氯乙烷和石油醚洗涤。固体在室温下空气中干燥, 得到 21.3g 产品。将该产品的样品(1.0g)溶解在去离子水(2mL)中, 并通过强碱性离子交换树脂柱(以商品名 DOWEX 1X2-100 从 Dow Chemical Co., Midland, MI 得到), 该柱已经相继用 10g 10% NaOH 水溶液和 200mL 去离子水洗涤过。用 25mL 去离子水从柱中洗涤出样品。使用旋转蒸发仪将洗脱液浓缩至干, 使用真空炉在 50°C 下干燥过夜, 得到产品, 无色固体。

制备实施例 10

制备 1-甲基-4-氯杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷氢氧化物

在室温下, 向 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(10.0g)的 1,2-二氯乙烷(100mL)的搅拌溶液中加入碘甲烷(12.7g)。形成无色沉淀, 过滤, 相继用 1,2-二氯乙烷和石油醚洗涤。固体在室温下空气中干燥, 得到 21.3g 产品。所有的产品都溶解在去离子水(200mL)中, 在室温下搅拌, 同时将六氟磷酸铵(13.7g)缓慢加到溶液中。形成无色沉淀, 真空过滤, 用少量去离子水洗涤。固体在室温下空气中干燥过夜, 使用真空炉在 60°C 下干燥过夜, 得到 7.1g 产品。将该产品的样品(1.0g)溶解在去离子水(2mL)中, 并通过强碱性离子交换树脂柱(以商品名 DOWEX 1X2-100 从 Dow Chemical Co., Midland, MI 得到), 该柱已经相继用 10g 10%

NaOH 水溶液和 200mL 去离子水洗涤过。用 25mL 去离子水从柱中洗涤出样品。使用旋转蒸发器将洗脱液浓缩至干，使用真空炉在 50°C 下干燥过夜，得到产品，无色固体。

制备实施例 11

制备 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓氯化物

使 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓碘化物(1.0g)的去离子水(20mL)溶液通过离子交换树脂柱(以商品名 DOWEX 1X2-100 从 Dow Chemical Co., Midland, MI 得到), 该柱已相继用去离子水(200mL), 饱和 NaCl 水溶液(50mL)和去离子水(200mL)洗涤过。用约 50mL 去离子水从柱中洗涤出产品, 使用旋转蒸发器浓缩至干, 得到 0.73g 产品。

实施例 1-4

制备取代的四丁基苯亚磺酸铵

从相应的碱金属亚磺酸盐制备取代的四丁基苯亚磺酸铵。每种碱金属亚磺酸盐溶解在去离子水中, 得到 0.1M 溶液, 用浓硫酸酸化, 得到亚磺酸, 无色沉淀。用乙酸乙酯萃取每种混合物, 使用旋转蒸发器将有机相蒸发至干。每种生成的固体溶解在 50% (v/v) 甲醇水溶液中, 用四丁基氢氧化铵水溶液滴定这种溶液。使用旋转蒸发器将每种混合物蒸发至干, 得到产品, 黄色油。每种化合物的 ^1H 和 ^{13}C NMR 光谱与预期结构相同。这些制剂的细节和氧化性和稳定性数据列于表 2 中。

表 2: 实施例 1-4

	实施例			
	1	2	3	4
碱金属苯亚磺酸盐	4-氯	4-乙氧基羰基	4-三氟甲基	4-氰基
Wt.碱金属苯亚磺酸盐	0.50g	0.58g	1.72g	2.00g
Wt.四丁基苯亚磺酸铵	0.98g	1.27g	3.51g	4.18g
E_{ox}	0.09V	0.11V	0.18V	0.15V
$t_{1/2}$ (天)	138	174	88	>300

实施例 5

制备 emim 4-甲基苯亚磺酸盐

在安装有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中，搅拌下将 4-甲基苯亚磺酸钠(3.1g)和无水乙醇(80mL)的混合物加热到约 75°C。混合物冷却至约 40°C，然后将 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物(2.0g)的无水乙醇(20mL)溶液加到烧瓶中。混合物搅拌 2 小时，随后过滤。使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干，得到不均匀的黄色油，其溶解在 CHCl_3 中。过滤混合物，然后使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干，得到 3.12g 产品，黄色油。

实施例 6

制备四苯基磷 4-氰基苯亚磺酸盐

在 250mL Erlenmeyer 烧瓶中，通过在磁力搅拌下将溶液在热板上加热至沸，制备 4-氰基苯亚磺酸钠(1.0g)的无水乙醇(100mL)溶液。恒定搅拌下，向沸腾的溶液中加入四苯基磷氯化物(1.98g)的无水乙醇(50mL)热溶液。搅拌的溶液冷却 30 分钟，此期间出现无色沉淀。搅拌下，烧瓶在冰浴中再冷却 30 分钟。真空过滤混合物，使用旋转蒸发仪干燥滤液，得到深黄色油，其含有一些固体物质。该残渣溶解在氯仿(50mL)中，混合物搅拌 20 分钟，然后真空过滤。使用旋转蒸发仪将深黄色溶液浓缩至干，得到透明黄色油，在 3mmHg 下进一步真空干燥 1 小时，得到 2.20 g 产品，亮黄色蜡。

实施例 7

制备四丁基铵 1-蒽醌亚磺酸盐

在圆底烧瓶中混合 1-氯磺酰基蒽醌(12.05g)的溶液与去离子水(200mL)， Na_2SO_3 (18.34g)和 NaHCO_3 (12.22g)。在氮气中，在 65°C 下搅拌加热混合物 2 小时。然后溶液冷却至室温，在冰箱中进一步冷却。过滤分离析出的固体，在空气中干燥。将固体转移至烧瓶中，其中加入有 200mL 的甲醇和去离子水的 2:1 (v/v)混合物。用 40%四丁基氢氧化铵水溶液滴定溶液，直到深红色持续。用旋转蒸发仪除去溶剂和在

45°C 的高真空下干燥深红色油 2 天，得到 16.98g 产品。

实施例 8

制备四丁基铵 1-萘亚磺酸盐

向圆底烧瓶中加入 1-萘磺酰氯(20.0g)、 Na_2SO_3 (33.36g)、 NaHCO_3 (22.24g)和去离子水(350mL)。在氮气中，在 65°C 下搅拌加热混合物 2 小时，然后混合物冷却至室温，在冰箱中进一步冷却。用浓 H_2SO_4 酸化冷的混合物，形成沉淀。混合物用 100mL 乙酸乙酯萃取三次。合并有机萃取物，用旋转蒸发器除去溶剂，得到无色固体，然后溶解在烧杯中的 240mL 1: 1 (v/v)甲醇-去离子水中。用 40%四丁基氢氧化铵水溶液滴定溶液，直到溶液 pH 为 7.2。用旋转蒸发器除去溶剂，产物在真空炉中于室温下进一步干燥，得到 36.4g 黄色蜡状固体。

实施例 9

制备四丁基铵 2-萘亚磺酸盐

向圆底烧瓶中加入 2-萘磺酰氯(24.73g)、 Na_2SO_3 (41.25g)、 NaHCO_3 (41.25g)和 350mL 去离子水。在氮气中于 65°C 下搅拌加热混合物 2 小时，然后混合物冷却至室温，在冰箱中进一步冷却。用浓 H_2SO_4 酸化冷的混合物，形成沉淀。

混合物用 100mL 乙酸乙酯萃取三次。合并有机萃取物，用旋转蒸发器除去溶剂，得到无色固体，然后将其溶解在烧杯中的 240mL 1: 1 (v/v)甲醇-去离子水中。用 40%四丁基氢氧化铵水溶液滴定溶液，直到溶液 pH 为 7.2。用旋转蒸发器除去溶剂，产物在真空炉中于室温下进一步干燥，得到 46.9g 黄色蜡状固体。

实施例 10

制备 N,N-二甲基吗啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐

将浓硫酸缓慢加到 4-氰基苯亚磺酸钠(0.15g)的去离子水(10mL)溶液中。形成沉淀，滴加硫酸，直到不再形成沉淀。用乙酸乙酯(20mL)

萃取混合物两次，合并的有机相使用旋转蒸发仪浓缩至干。生成的固体溶解在 50wt.% 甲醇水溶液中，用 N,N-二甲基吗啉鎓氢氧化物(0.85g) 的去离子水(5mL)溶液滴定这种溶液。使用旋转蒸发仪将溶液浓缩至干，使用真空炉在室温下进一步干燥过夜。然后生成的固体溶解在去离子水中，用乙酸乙酯(20mL)萃取溶液两次。合并的有机相使用旋转蒸发仪浓缩至干。使用真空炉在室温下使生成的固体进一步干燥过夜，得到 0.24g 产品，黄色油。

实施例 11

制备 1-甲基-4-氯杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐

将浓硫酸缓慢加到 4-氰基苯亚磺酸钠(0.25g)的去离子水(10mL)溶液中。形成沉淀，滴加硫酸，直到不再形成沉淀。用乙酸乙酯(20mL)萃取混合物两次，合并的有机相使用旋转蒸发仪浓缩至干。生成的固体溶解在 50wt.% 甲醇水溶液中，用制备实施例 10 产物(0.27g)的去离子水(5mL)溶液滴定这种溶液，到 pH 约 7.2。使用旋转蒸发仪将溶液浓缩至干，使用真空炉在室温下进一步过夜，得到 0.45g 产品，黄色蜡状固体。

实施例 12

制备 N-十六烷基吡啶鎓 4-氰基苯亚磺酸盐

将 N-十六烷基吡啶鎓氯化物(1.6g)的乙醇(20mL)溶液加到 Erlenmeyer 烧瓶中，其内含有 4-氰基苯亚磺酸钠(1.0g)的无水乙醇(200mL)的磁力搅拌的沸腾溶液。混合物冷却至室温，然后在冰浴中进一步冷却。过滤混合物，使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干。残渣溶解在氯仿(100mL)中，过滤，和使用旋转蒸发仪浓缩至干，得到 2.4g 产品。

实施例 13

制备 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐

将 3-乙基-2-甲基苯并噁唑鎓氯化物(0.73g)的乙醇(20mL)溶液加到 Erlenmeyer 烧瓶中，其内含有 4-氰基苯亚磺酸钠(0.1g)的无水乙醇(20mL)

的磁力搅拌的沸腾溶液。混合物冷却至室温，然后在冰浴中进一步冷却。过滤混合物，使用旋转蒸发器将滤液浓缩至干。残渣与去离子水混合，混合物用乙酸乙酯(2×20mL)萃取。合并的有机萃取物使用旋转蒸发器浓缩至干。然后生成的固体溶解在二氯甲烷中，过滤，使用旋转蒸发器蒸发至干，得到 0.08g 产品。

实施例 14-17

使用四丁基铵 4-氰基苯亚磺酸盐光固化 HEA

制备 HEA 和 1wt.%四丁基铵 4-氰基苯亚磺酸盐的原溶液。向带螺帽的小瓶中加入约 1 g 的这种溶液。向每个小瓶中加入一定量的染料，使染料浓度足够，以得到略带颜色的溶液，取决于各染料，浓度通常为 50~1000ppm。每种溶液用氮气冲洗 30 秒，随后密封小瓶。通过将每个小瓶置于光源前约 2cm 并缓慢摇动，用 100W 石英-钨-卤素(QTH)光源(型号 I-100, 从 Cuda Fiberoptics, Jacksonville, FL 得到)照射每种溶液。光源完全打开。固化时间被认为是当摇动小瓶时，溶液在小瓶中不再流动所用的时间。结果列于表 3 中。

表 3: 实施例 14-17

实施例	染料	固化时间(秒)
14	亚甲基蓝	12
15	Basic Blue 3	28
16	菁类 1	150
17	Rose Bengal	360

实施例 18

使用四丁基铵 4-氰基苯亚磺酸盐和亚甲基绿光固化 4-HBA

制备 4-HBA (0.5g)与 1wt.%实施例 4 产品的混合物。加入足量亚甲基绿，得到略带颜色的溶液。使用型号 DSC2920 量热计(从 TA Instruments, New Castle, DE 得到)，通过光差分扫描量热法(光-DSC)，用在 300nm 下能量小于 20mW/cm² 的光化射线分析样品的固化速率和

固化程度。结果列于表 4 中。

表 6: 固化实施例 18

实施例	起始斜率 (W/g-min)	最大峰时间(min)	总发热(J/g)
18	26	0.14	380

实施例 19-22

使用四丁基铵芳基亚磺酸盐和 EYB 光固化 HDDA

使用充有水的实验室超声浴，在玻璃小瓶中超声处理 HDDA (11.03 g)和 EYB (0.056 g)的混合物 5 分钟。然后使用 0.45 微米注射过滤器过滤混合物，得到粉红色溶液，然后将溶液在各带螺帽的玻璃小瓶中分成 9 份。向四个小瓶中各加入实施例 2, 4, 8 和 9 的四丁基铵芳基亚磺酸盐中的一种，其量足以得到 1wt.%四丁基铵芳基亚磺酸盐和 HDDA 溶液的混合物。每个小瓶在超声浴中超声处理 5 分钟，然后每种混合物用氮气冲洗 2 分钟，随后密封小瓶。通过将每个小瓶置于光源前约 2cm 并缓慢摇动，用 100W 石英-钨-卤素(QTH)光源(型号 I-100, 从 Cuda Fiberoptics, Jacksonville, FL 得到)照射每种混合物。光源完全打开。固化时间被认为是当摇动小瓶时，溶液在小瓶中不再流动所用的时间。结果列于表 5 中。

表 5: 固化实施例 19-22

实施例	实施例的芳基亚磺酸盐	固化时间(秒)
19	2	30
20	4	22
21	8	7
22	9	5

比较例 1-4

使用碱金属苯亚磺酸盐和 EYB 照射 HDDA

向实施例 19-22 的含有 HDDA 和 EYB 的其余小瓶的四个中各加入表 6 所示的一种碱金属苯亚磺酸盐，其量足以得到碱金属芳基亚磺酸盐和 HDDA 溶液的 1wt.%混合物。每个小瓶在超声浴中超声处理 5 分钟，然后每种混合物用氮气冲洗 2 分钟，随后密封小瓶。通过将每个小瓶置于光源前约 2cm 并缓慢摇动，用 100W 石英-钨-卤素(QTH)光源(型号 I-100，从 Cuda Fiberoptics, Jacksonville, FL 得到)照射每种混合物。光源完全打开。每个小瓶照射 90 秒，其后观察未被固化的各混合物。

表 6. 取代的碱金属苯亚磺酸盐

比较例	取代的碱金属苯亚磺酸盐
1	4-(三氟甲基)苯亚磺酸锂
2	4-氯苯亚磺酸锂
3	4-氰基苯亚磺酸钠
4	4-乙氧羰基苯亚磺酸锂

比较例 5

照射 HDDA 和 EYB 的混合物

用氮气冲洗实施例 19-22 的其余小瓶中的 HDDA 和 EYB 混合物 2 分钟，随后密封小瓶。通过将每个小瓶置于光源前约 2cm 并缓慢摇动，用 100W 石英-钨-卤素(QTH)光源(型号 I-100，从 Cuda Fiberoptics, Jacksonville, FL 得到)照射每种混合物。光源完全打开。每个小瓶照射 90 秒，其后观察未被固化的各混合物。