

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96112895

※ 申請日期：96.4.12

※IPC 分類：C07C381/12 (2006.01)

EP3171009 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鎧鹽起始劑

SULPHONIUM SALT INITIATORS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

席巴特製品化學股份有限公司 / CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 柯克 尼可利 / KERKER, NICOLE
2. 威特林 漢斯-彼得 / WITTLIN, HANS-PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士貝斯爾·克里貝克街141號
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 海歐茲 帕斯卡 / HAYOZ, PASCAL
2. 伊歐格 史蒂芬 / ILG, STEPHAN

國 籍：(中文/英文)

1. 瑞士 / SWITZERLAND
2. 瑞士 / SWITZERLAND

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPO、 2006/04/13、 06112602.5

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

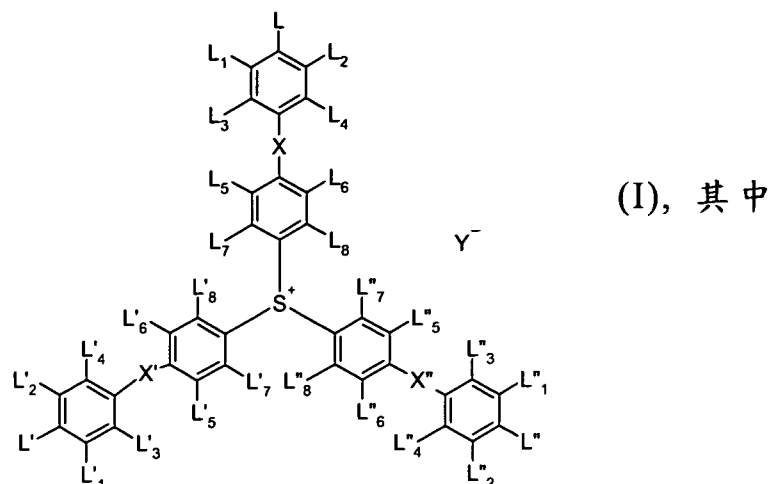
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

具有化學式I的化合物



L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 、 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 和 L''_8 各自為氫或一有機取代基；

及/或

但有條件是對應的 X 、 X' 或者 X'' 不是一單鍵，該等組對 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 或者 L''_3 和 L''_5 中的一個或多個合起來表示一單鍵；及/或

L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 或者 L''_3 和 L''_5 合起來表示一有機連接基團；及/或

該等組對 L_1 和 L_3 、 L_1 和 L_5 、 L_5 和 L_7 、 L'_1 和 L'_3 、 L'_1 和 L'_5 、 L'_5 和 L'_7 、 L''_1 和 L''_3 、 L''_1 和 L''_5 或者 L''_5 和 L''_7 中的一個或多個合起來表示一有機連接基團；

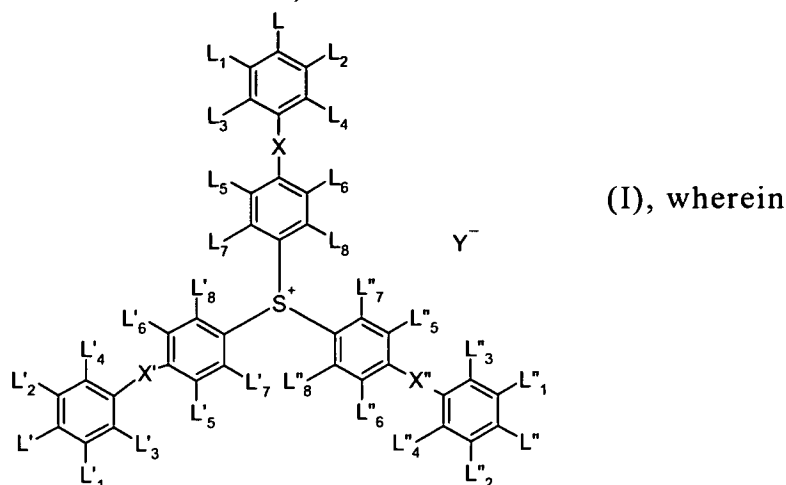
但有條件是 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 、 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 和 L''_8 中的至少一個不是氫；

X 、 X' 和 X'' 各自為一單鍵、 CR_aR_b 、 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ； R_a 、 R_b 和 R_c 各自為氫或一有機取代基；以及

Y 是一無機或有機陰離子；是適合作為潛光的酸起始劑。

六、英文發明摘要：

Compounds of the formula I,



L , L' , L'' , L_1 , L'_1 , L''_1 , L_2 , L'_2 , L''_2 , L_3 , L'_3 , L''_3 , L_4 , L'_4 , L''_4 , L_5 , L'_5 , L''_5 , L_6 , L'_6 , L''_6 , L_7 , L'_7 , L''_7 , L_8 , L'_8 and L''_8 independently of one another are hydrogen or an organic substituent; and/or

one or more of the pairs L_3 and L_5 , L'_3 and L'_5 or L''_3 and L''_5 together denote a single bond, provided that the respective X , X' or X'' is not a single bond; and/or

L_3 and L_5 , L'_3 and L'_5 or L''_3 and L''_5 together denote an organic linking group; and/or

one or more of the pairs L_1 and L_3 , L_1 and L_5 , L_5 and L_7 , L'_1 and L'_3 , L'_1 and L'_5 and L'_7 , L''_1 and L''_3 , L''_1 and L''_5 , or L''_5 and L''_7 , together denote an organic linking group;

provided that at least one of L , L' , L'' , L_1 , L'_1 , L''_1 , L_2 , L'_2 , L''_2 , L_3 , L'_3 , L''_3 , L_4 , L'_4 , L''_4 , L_5 , L'_5 , L''_5 , L_6 , L'_6 , L''_6 , L_7 , L'_7 , L''_7 , L_8 , L'_8 and L''_8 is other than hydrogen;

X , X' and X'' independently of one another are a single bond, CR_aR_b , O , S , NR_c or $NCOR_c$;

R_a , R_b and R_c independently of one another are hydrogen or an organic substituent; and

Y is an inorganic or organic anion; are suitable as photolatent acid generators.

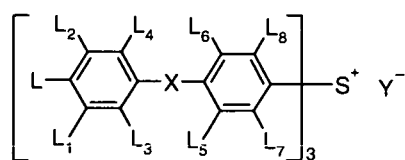
七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

修正
頁
1022

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於新穎的銻鹽光起始劑以及它們在光固化組成物中的用途。

5 【先前技術】

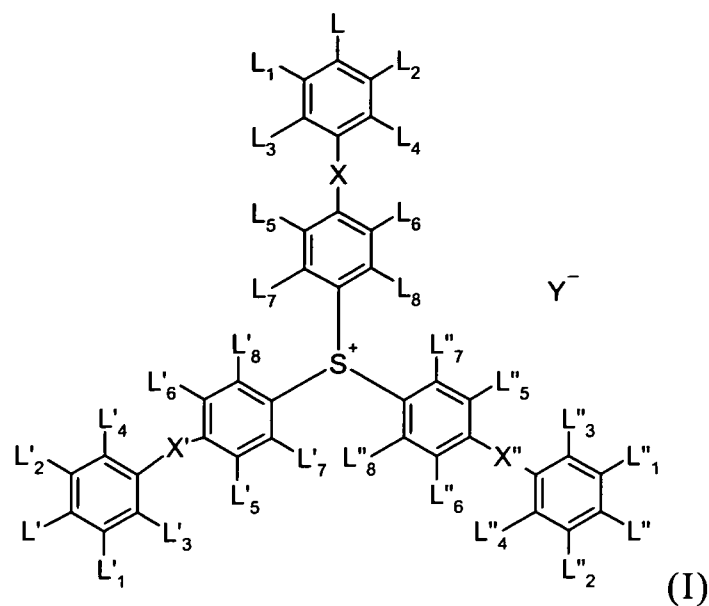
銻鹽在技術中被瞭解為光起始劑。在GB 2061280中包含一硫苯部分的三芳基銻鹽被揭露。這種類型的其他化合物，尤其是具有苯氧基的化合物，是從US 4451409和US 4694029中被瞭解的，例如參(4-苯氧苯基)銻六氟磷酸鹽。

10 WO 03/072567和WO 03/008404揭露了銻鹽，其中該銻離子位於一縮合環系統內，例如在硫代黃苷基部分中。

可購買到的銻鹽光起始劑的一個主要問題是有毒及/或有氣味的分解產物的形成，分解產物是像二苯基硫醚或苯。在技術中有對於有效的陽離子光起始劑的一需求，該
15 陽離子光起始劑是具反應性的，特別是在加入與不加入作為共起始劑的敏化劑的整潔和被著色的塗層、薄的和厚的層中，該陽離子光起始劑是無毒的，並且能產生無毒和無氣味的分解產物以及還是低黃變的。

【發明內容】

20 已被發現的是，具有化學式I的化合物是有效的、低變黃的潛光銻鹽：



其中

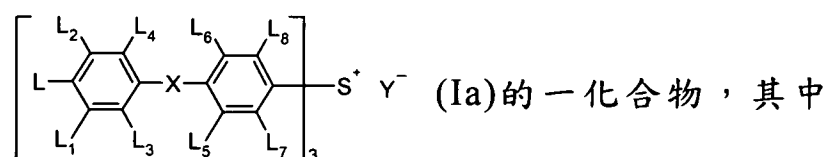
- L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、L₃、L'₃、L''₃、
 L₄、L'₄、L''₄、L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、L₇、L'₇、L''₇、
 5 L₈、L'₈和L''₈各自為氫或一有機取代基；及/或該等組對L₃
 和L₅、L'₃和L'₅或者L''₃和L''₅中的一個或多個合起來表示一
 單鍵，但有條件是對應的X、X'或者X''不是一單鍵；及/或
 L₃和L₅、L'₃和L'₅或者L''₃和L''₅合起來表示一有機連接基
 團；及/或該等組對L₁和L₃、L₁和L₅、L₅和L₇、L'₁和L'₃、L'₁
 10 和L'、L'₅和L'₇、L''₁和L''₃、L''₁和L''或者L''₅和L''₇中的一個
 或多個合起來表示一有機連接基團；

- 但有條件是L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、
 L₃、L'₃、L''₃、L₄、L'₄、L''₄、L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、
 L₇、L'₇、L''₇、L₈、L'₈和L''₈中的至少一個不是氫；
 15 X、X'和X''各自為一單鍵、CR_aR_b、O、S、NR_c或NCOR_c；
 R_a、R_b和R_c各自為氫或一有機取代基；以及

Y是一無機或有機陰離子。

根據本發明的該等化合物的特徵在於：至少該等苯環中的一個具有一除氫之外的取代基。該等化合物在光固化配方中的低變黃、低氣味和好的溶解度是優異的。具有化學式I的潛光的酸鎰鹽化合物顯示出與好的溶解度和低變黃性質組合的一非常令人滿意的反應性。考慮到環境方面的一非常重要的優點是根據本發明的該等化合物不會釋放苯的事實。

較佳的是具有化學式I的化合物，其中L、L'和L''是相同的，以及L₁、L'₁和L''₁是相同的，以及L₂、L'₂和L''₂是相同的，以及L₃、L'₃和L''₃是相同的，以及L₄、L'₄和L''₄是相同的，以及L₅、L'₅和L''₅是相同的，以及L₆、L'₆和L''₆是相同的，以及L₇、L'₇和L''₇是相同的，以及L₈、L'₈和L''₈是相同的，以及X、X'和X''是相同的，即具有化學式Ia



L、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇和L₈各自為氫、R₁、OR₁、SR₁、NR₁R₂、鹵素、NO₂、CN、NR₁COR₂、COOR₁、OCOR₁、CONR₁R₂、OCOOR₁、OCONR₁R₂、NR₁COOR₂、SO₃H、SO₃M、SOR₁、SO₂R₁或是COT；及/或

該等組對L₃和L₅中的一個或多個合起來形成一單鍵、CR_aR_b、CO、O、S、NR_c或NCOR_c；有條件是，當對應的X表示一單鍵，L₃和L₅合起來不形成單鍵；及/或

該等組對L₁和L₃、L₁和L₅、L₅和L₇中的一個或多個合起

來形成 C_3-C_4 伸烷基、 $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$ 、 $CR_1=CR_2-O$ 、 $CR_1=CR_2-S$ 、 $CR_1=CR_2-NR_1$ 、 $CO-O-CO$ 、 $CONR_1CO$ 、 $CO-($ 鄰伸苯基 $)-S$ 、被一個或多個D取代的 $CO-($ 鄰伸苯基 $)-S$ ，或者是被O、S、 NR_1 或 $NCOR_1$ 間斷的 C_1-C_3 伸烷基；

5 但有條件是， L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 之至少一個不是氫；

T_1 和 T_2 各自為氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_5-C_{12} 環烯基、 C_6-C_{14} 芳基、被一個或多個D取代的 C_1-C_{20} 烷基、被一個或多個E間斷的 C_2-C_{20} 烷基、被一個或多個D取代並被一個或多個E間斷的 C_2-C_{20} 烷基、被一個或多個D取代的 C_5-C_{12} 環烷基、被一個或多個E間斷的 C_2-C_{12} 環烷基、被一個或多個D取代並被一個或多個E間斷的 C_2-C_{12} 環烷基、被一個或多個D取代的 C_2-C_{20} 烯基、被一個或多個E間斷的 C_3-C_{20} 烯基、被一個或多個D取代並被一個或多個E間斷的 C_3-C_{20} 烯基、被一個或多個D取代的 C_5-C_{12} 環烯基、被一個或多個E間斷的 C_3-C_{12} 環烯基、被一個或多個D取代並被一個或多個E間斷的 C_3-C_{12} 環烯基，或是被一個或多個D取代的 C_6-C_{14} 芳基；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_a 、 R_b 和 R_c 各自具有 T_1 的含義；

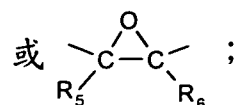
20 T 表示 T_1 或 $O-T_2$ ；

X 、 X' 和 X'' 各自為一單鍵、 CR_aR_b 、O、S、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；

D是氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、 NR_5R_6 、鹵素、 NO_2 、CN、O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、 COR_5 、 NR_5COR_6 、 $COOR_5$ 、 $OCOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $OCOOR_5$ 、 $OCONR_5R_6$ 、

NR_5COOR_6 、 SO_3H 或 SO_3M ；

E是O、S、 COO 、 OCO 、 CO 、 NR_5 、 NCOR_5 、 NR_5CO 、 CONR_5 、 OCOO 、 OCONR_5 、 NR_5COO 、 SO_2 、 SO 、 $\text{CR}_5=\text{CR}_6$

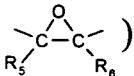


5 R_5 和 R_6 各自為氫、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基；

Y是一無機或有機陰離子；以及

M是一無機或有機陽離子。

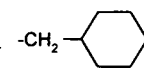
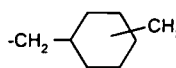
C_1 - C_{20} 烷基是線型的或分枝的，並且是例如 C_1 - C_{18} -、 C_1 - C_{14} -、 C_1 - C_{12} -、 C_1 - C_8 -、 C_1 - C_6 -或 C_1 - C_4 烷基。例子是甲基、
10 乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲戊基、2-己庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十五基、十六基、十八基和二十基(icosyl)。

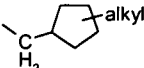
被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{20} 烷基(以及E被定義為O、
15 S、 COO 、 OCO 、 CO 、 NR_5 、 NCOR_5 、 NR_5CO 、 CONR_5 、 OCOO 、 OCONR_5 、 NR_5COO 、 SO_2 、 SO 、 $\text{CR}_5=\text{CR}_6$ 、)

是例如被E間斷1-9、1-7或一次或兩次。如果該等基團被多於一個E間斷，該等E彼此較佳地是被至少一個碳原子分開，也就是該等E較佳地是非連續的，特別是如果E表示O。例子是下
20 面的結構單元 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$ (其中 $y=1-9$)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、

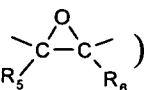
$-\text{CH}_2-(\text{CO})\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-(\text{CO})-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NR}_5-\text{CH}_3$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NR}_5-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 等等。

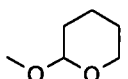
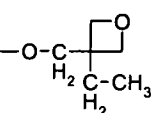
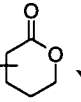
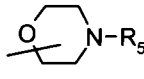
C_2-C_{10} 烯基是單或多不飽和的、線型或分枝的，並且是
 例如 C_2-C_8 -、 C_2-C_6 -或 C_2-C_4 烯基。例子是烯丙基、甲基烯丙
 5 基、乙烯基、1,1-二甲烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁
 烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基或7-辛烯基，特別是烯丙基
 或乙烯基。

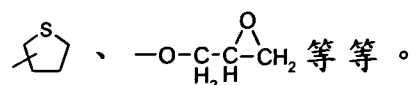
C_5-C_{12} 環烷基是例如環戊基、環己基、環辛基、環十二
 基，尤其是環戊基和環己基，較佳地是環己基。 C_3-C_{12} 環烷
 10 基在本說明書的正文中是被理解為至少包含一個環的烷基
 基。例如也是指甲基-環戊基、環戊基、環己基、甲基-或二
 甲基環己基、環辛基，尤其是環戊基和環己基，較佳地是環
 己基。進一步的例子是像 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{alkyl}-$  的

結構，例如 e.g.  或 ，以及被橋連或稠環系統，

15 例如 、、 等等，也是被該術語所覆蓋。

被一個或多個 E 間斷的 C_2-C_{12} 環烷基 (其中 E 被確定為
 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 CO 、 NR_5 、 NCOR_5 、 NR_5CO 、 CONR_5 、
 OCOO 、 OCONR_5 、 NR_5COO 、 SO_2 、 SO 、 $\text{CR}_5=\text{CR}_6$ 、)

是例如 、、、、、、



C_5 - C_{12} 環烯基具有一個或多個雙鍵，並且是例如 C_4 - C_6 環烯基或 C_6 - C_8 環烯基。例子是環戊烯基、環己烯基或環辛烯基，尤其是環戊烯基和環己烯基，較佳地是環己烯基。

- 5 C_5 - C_{12} 環烯基在本說明書的正文中被理解為至少包含一環的烯基。例如也是指甲基-環戊烯基、二甲環己烯基等等。

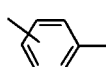
C_6 - C_{14} 芳基是例如苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基或菲基，尤其是苯基。

- 被取代的 C_6 - C_{14} 芳基是例如被取代一至四個，例如兩個
10 或三個，尤其是一個或兩個。在該苯環上的這些取代基是在2-、3-或4-的位置上，或者在2,4-、2,6-、2,3-、3,4-、3,5-、2,4,6-的位置上，尤其是在該苯環的2-或4-位置上。被取代的萘基、蒽基或菲基是例如被取代一個至四個，例如一個、兩個或三個，較佳地是一個。

- 15 環氧丙基是 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})\text{OCH}_2$ ，O-環氧丙基表示 $-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})\text{OCH}_2$ ，

O-乙烯基是 $-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ ，O-烯丙基是指 $-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

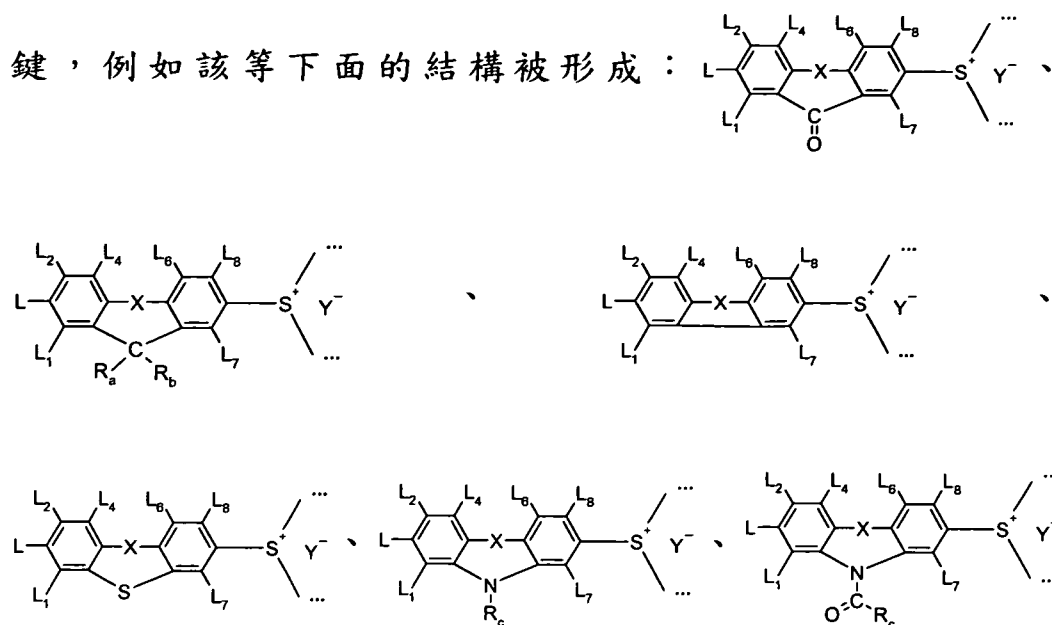
鹵素是氟、氯、溴或碘，尤其是氯或氟，較佳地是氟。

伸苯基是 ，o-伸苯基是指鄰伸苯基 。

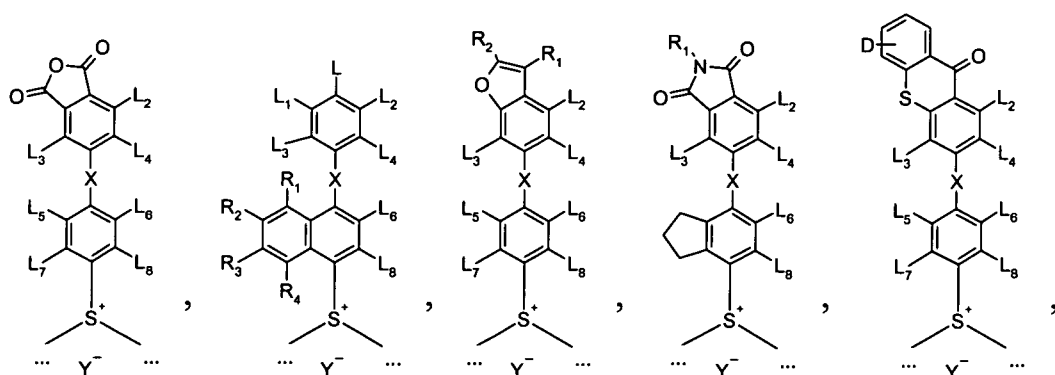
- 如果 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 或 L''_3 和 L''_5 合起來表示一單鍵或
20 一有機連接基團，該有機連接基團例如是 CR_aR_b 、 CO 、 O 、 S 、 NR_c 或 NCOR_c ，並且如果對應的 X 、 X' 或 X'' 是一單鍵，

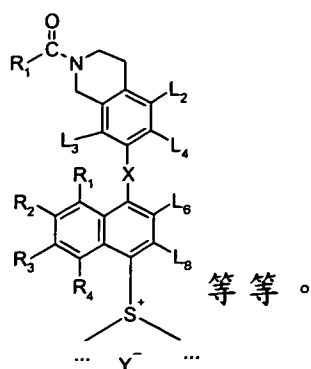
但有條件是 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 或 L''_3 和 L''_5 合起來不表示單

鍵，例如該等下面的結構被形成：



- 5 如果 L_1 和 L_3 、 L_1 和 L_5 、 L_5 和 L_7 、 L'_1 和 L'_3 、 L'_1 和 L'_5 、 L'_5 和 L'_7 、 L''_1 和 L''_3 、 L''_1 和 L''_5 或 L''_5 和 L''_7 合起來表示一有機連接基團；該有機連接基團是例如由 C_3 - C_4 伸烷基、 $CR_1=CR_2-CR_3=CR$ 、 $CR_1=CR_2-O$ 、 $CR_1=CR_2-S$ 、 $CR_1=CR_2-NR_1$ 、 $CO-O-CO$ 、 $CONR_1CO$ 、 CO -(鄰伸苯基)- S 、
- 10 被一個或多個 D 取代的 CO -(鄰伸苯基)- S 來表示，或者是由 O 、 S 、 NR_1 或 $NCOR_1$ 間斷的 C_1 - C_3 伸烷基表示；並且例如該等下面的結構單元被形成：





- 有關Y作為一有機或無機陰離子的例子是鹵化物、 ClO_4^- 、 CN^- 、硫酸氫鹽、三氟乙酸鹽；或例如非親核陰離子，選自群組 $(\text{BZ}_4)^-$ 、 $(\text{SbZ}_6)^-$ 、 $(\text{AsZ}_6)^-$ 、 $(\text{PZ}_6)^-$ 、 $(\text{B}(\text{C}_6\text{Z}_5)_4)^-$ ，
- 5 其中Z表示一鹵素，尤其是F或Cl，較佳地是F；是 C_1 - C_{20} 烷基磺酸鹽， C_1 - C_{20} 鹵代烷基磺酸鹽， C_1 - C_{20} 全氟烷基磺酸鹽，未被取代的 C_6 - C_{10} 芳基磺酸鹽，樟腦磺酸鹽， C_1 - C_{20} 全氟烷基磺基甲基化物， C_1 - C_{20} 全氟烷基磺基醯亞胺，以及被鹵素、 NO_2 、 SO_3M 、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 鹵代烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基磺醯氧、 C_1 - C_4 烷基苯基磺醯氧或被 COOR_{100}
- 10 所取代的 C_6 - C_{10} 芳基磺酸鹽；其中 R_{100} 是 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、苄基，或是被 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或被鹵素單取代或多取代的苯基，並且M是如上所定義的。

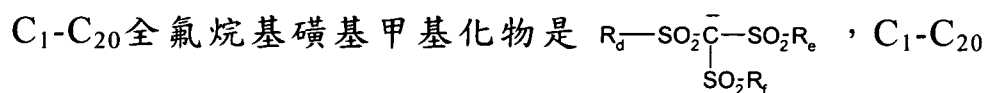
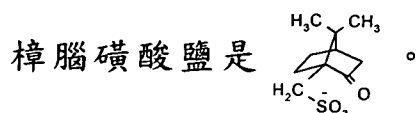
- C_1 - C_{20} 烷基磺酸鹽是 R_xSO_3^- ，其中 R_x 是如上所描述的線型或分枝的 C_1 - C_{20} 烷基。此等的例子包括甲基磺酸鹽、乙基磺酸鹽、丙基磺酸鹽、戊基磺酸鹽和己基磺酸鹽。
- 15

C_2 - C_{20} 鹵代烷基磺酸鹽是 R_xSO_3^- ，其中 R_x 是經鹵素取代的 C_2 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_8 烷基或 C_4 - C_8 烷基。此等的例子包括 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 和 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 。

- 20 C_6 - C_{10} 芳基磺酸鹽是 R_xSO_3^- ，其中 R_x 是 C_6 - C_{10} 芳基，例

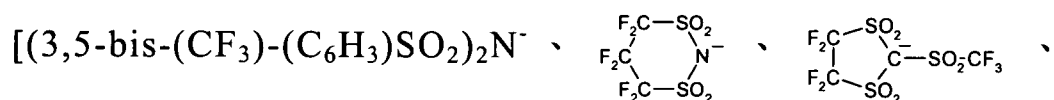
如苯基或萘基。經烷基取代的烷基磺酸鹽是例如甲苯磺酸鹽、2,4,6-三甲基-苯磺酸鹽、2,4,6-參(異丙基)苯磺酸鹽、4-第三丁基苯磺酸鹽和4-十二基苯磺酸鹽。

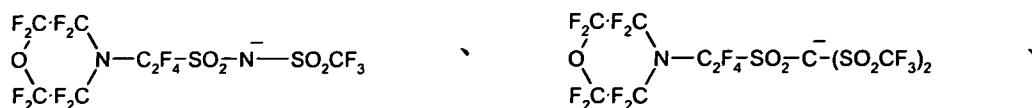
經鹵素取代的芳基磺酸鹽是例如4-氯苯磺酸鹽、4-氟苯磺酸鹽、2,4,6-三氯苯磺酸鹽和五氯苯磺酸鹽。



全氟烷基磺基鹽亞胺是 $R_d-SO_2-\overset{\text{H}}{\underset{|}{N}}-SO_2R_e$ ，其中 R_d 、 R_e 和 R_f 各自為未被取代的 C_1-C_{20} 全氟烷基或被 $N(R_g)(R_h)$ 取代的 C_1-C_{20} 全氟烷基，或者 R_d 、 R_e 和 R_f 是被 CF_3 取代的苯基；或 R_d 和 R_e 合起來形成 C_1-C_6 全氟伸烷基，它選擇性地被-O-間斷； R_g 和 R_h 各自為 C_1-C_{12} 烷基，或 R_g 和 R_h 合起來形成 C_1-C_6 全氟伸烷基，它選擇性地被O或 $N(C_1-C_{12}$ 烷基)間斷。

全氟烷基是完全被氟取代的烷基，例如，烷基自由基的氫原子被氟取代。相同的定義應用於全氟伸烷基。這樣的陰離子的例子是 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、





$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{C}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 。這樣的陰離子是
被熟悉技術之人士瞭解的。該等陰離子以及它們的製備例
如在US 5554664中被描述。

- 5 作為有機或無機陰離子的Y例如是鹵素或一非親核陰
離子，選自群組 $\text{C}_f\text{F}_{2f+1}\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{BZ}_4)^-$ 、 $(\text{SbZ}_6)^-$ 、 $(\text{AsZ}_6)^-$ 、 $(\text{PZ}_6)^-$
和 $(\text{B}(\text{C}_6\text{Z}_5)_4)^-$ ；其中Z是一鹵素；以及f是一從1至8的整數。

Y特別是鹵素或一非親核陰離子，選自群組
 $\text{C}_f\text{F}_{2f+1}\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{BF}_4)^-$ 、 $(\text{SbF}_6)^-$ 、 $(\text{AsF}_6)^-$ 、 $(\text{PF}_6)^-$ 和 $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)^-$ ；

- 10 以及f是一從1至8的整數。

作為有機或無機陽離子的M例如是Li、Na、K、Cs、
 $\text{N}(\text{R}_a)_4$ 、 $\text{N}(\text{R}_a)_3\text{R}_b$ 、 $\text{N}(\text{R}_a)_2\text{R}_b\text{R}_c$ 、 $\text{P}(\text{R}_a)_4$ 、 $\text{P}(\text{R}_a)_3\text{R}_b$ 、 $\text{P}(\text{R}_a)_2\text{R}_b\text{R}_c$ 、
 $\text{S}(\text{R}_a)_3$ 、 $\text{S}(\text{R}_a)_2\text{R}_b$ 或 $\text{SR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ 。

- M較佳地是Li、Na、K、 $\text{N}(\text{R}_a)_4$ 、 $\text{N}(\text{R}_a)_3\text{R}_b$ 、 $\text{N}(\text{R}_a)_2\text{R}_b\text{R}_c$ 、
15 $\text{S}(\text{R}_a)_3$ 、 $\text{S}(\text{R}_a)_2\text{R}_b$ 、 $\text{SR}_a\text{R}_b\text{R}_c$ ；特別是Na、K、 $\text{N}(\text{R}_a)_4$ 、 $\text{N}(\text{R}_a)_3\text{R}_b$ 、
 $\text{S}(\text{R}_a)_3$ 或 $\text{S}(\text{R}_a)_2\text{R}_b$ 。

- 該等術語“及/或”或“或/及”在本正文中意思是表示不
但該等被定義的選項(取代基)之一可存在，而且該等被定義
的選項(取代基)的幾個合起來，即不同選項(取代基)的混合
20 物，也可存在。

該術語“至少”是指來定義一個或多於一個，例如一個
或兩個或三個，較佳地是一個或兩個。

該術語“選擇性地被取代”是指其所提到的自由基不是

未被取代的就是被取代的。

貫穿本說明書和後面的各個申請專利範圍，除非該正文另外要求，該詞語“包含(comprise)”或其異體字諸如“包含(comprises)”或“包含(comprising)”會被理解為是指包含一
 5 指定的整數或步驟或者這些整數或步驟的群組，但不排除任何其他整數或步驟或者整數或步驟的群組。

令人關注的是具有如上所定義的化學式I和Ia的化合物，其中L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、L₃、L'₃、L''₃、L₄、L'₄和L''₄各自為氫、R₁、OR₁、SR₁、鹵素、NO₂、
 10 CN、NR₁COR₂、COOR₁、OCOR₁、CONR₁R₂、OCOOR₁、OCONR₁R₂、NR₁COOR₂、SO₃H、SO₃M、SOR₁、SO₂R₁或COT；

L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、L₇、L'₇、L''₇、L₈、L'₈和L''₈各自為氫、R₁、OR₁、SR₁、鹵素；及/或

15 該等組對L₃和L₅、L'₃和L'₅或L''₃和L''₅中的一個或多個合起來形成一單鍵、CR_aR_b、CO、O、S、NR_c或NCOR_c；但有條件是，當對應的X、X'、X''表示一單鍵時，L₃和L₅、L'₃和L'₅、L''₃和L''₅合起來不形成單鍵；及/或該等組對L₁和L₃、L₁和L₅、L'₁和L'₃、L'₁和L'₅、L''₁和L''₃、
 20 L''₁和L''₅或L''₅和L''₇中的一個或多個合起來形成C₃-C₄伸烷基、CR₁=CR₂-CR₃=CR₄、CR₁=CR₂-O、CR₁=CR₂-S、CR₁=CR₂-NR₁、CO-O-CO、CONR₁CO、CO-(鄰伸苯基)-S、被一個或多個D取代的CO-(鄰伸苯基)-S，或者是被O、S、NR₁或NCOR₁間斷的C₁-C₃伸烷基；

但有條件是 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 、 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 、 L''_8 中的至少一個不是氫； T_1 和 T_2

- 各自為氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_6 - C_{14}
- 5 芳基、被一個或多個 D 取代的 C_1 - C_{20} 烷基、被一個或多個 E 間斷的 C_2 - C_{20} 烷基、被一個或多個 D 取代並且被一個或多個 E 間斷的 C_2 - C_{20} 烷基、被一個或多個 D 取代的 C_5 - C_{12} 環烷基、被一個或多個 E 間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基、被一個或多個 D 取代並且被一個或多個 E 間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基、被一個或多個 D 取代
- 10 取代的 C_2 - C_{20} 烯基、被一個或多個 E 間斷的 C_3 - C_{20} 烯基、被一個或多個 D 取代並且被一個或多個 E 間斷的 C_3 - C_{20} 烯基，或是被一個或多個 D 取代的 C_6 - C_{14} 芳基；

X 、 X' 和 X'' 各自為一單鍵、 CR_aR_b 、 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_a 、 R_b 和 R_c 各自具有 T_1 的含義；

- 15 T 是 T_1 或 O - T_2 ；

D 是氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 O -環氧丙基、 O -乙烯基、 O -烯丙基、 COR_5 、 NR_5COR_6 、 $COOR_5$ 、 $OCOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $OCOOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 NR_5COOR_6 、 SO_3H 或 SO_3M ；

- 20 E 是 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 CO 、 $NCOR_5$ 、 NR_5CO 、 $CONR_5$ 、 $OCOO$ 、 $CONR_5$ 、 NR_5COO 、 SO_2 或 SO 、 $CR_5=CR_6$ ；

R_5 和 R_6 各自是氫、 C_1 - C_{12} 烷基、苯基；

Y 是一無機或有機陰離子；以及

M 是一無機或有機陽離子。

令人關注的是具有如上所定義的化學式I和Ia的化合物，其中L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、L₃、L'₃、L''₃、L₄、L'₄和L''₄各自為氫、R₁、OR₁、SR₁、鹵素、NO₂、CN、COOR₁、SO₃H、SO₃M、SOR₁、SO₂R₁或COT；

5 L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、L₇、L'₇、L''₇、L₈、L'₈和L''₈各自是氫、R₁、OR₁、鹵素；及/或

該等組對L₃和L₅、L'₃和L'₅或L''₃和L''₅中的一個或多個合起來形成一單鍵、CR_aR_b、CO、O或S；但有條件是，當對應的X、X'或X''表示一單鍵時，L₃和L₅、L'₃和L'₅、L''₃和L''₅合起來不形成單鍵；及/或

該等組對L₁和L₃、L₁和L₅、L₅和L₇、L'₁和L'₃、L'₁和L'₅和L'₇、L''₁和L''₃、L''₁和L''₅或L''₅和L''₇中的一個或多個合起來形成C₃-C₄伸烷基、CR₁=CR₂-CR₃=CR₄、CR₁=CR₂-O、CR₁=CR₂-S、CR₁=CR₂-NR₁、CO-O-CO、CONR₁CO、CO-(鄰伸苯基)-S或被一個或多個D取代的CO-(鄰伸苯基)-S；

但有條件是L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、L₃、L'₃、L''₃、L₄、L'₄、L''₄、L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、L₇、L'₇、L''₇、L₈、L'₈、L''₈中的至少一個不是氫；

T₁和T₂各自為氫、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₁₂環烷基、C₂-C₂₀烯基、C₆-C₁₄芳基、被一個或多個D取代的C₁-C₂₀烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代的C₅-C₁₂環烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、

被一個或多個D取代的C₂-C₂₀烯基、被一個或多個E間斷的C₃-C₂₀烯基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₃-C₂₀烯基、被一個或多個D取代C₆-C₁₄芳基；

R₁、R₂、R₃、R₄、R_a、R_b和R_c各自具有T₁的含義；

5 T是T₁或O-T₂；

X、X'和X''各自是一單鍵、CR_aR_b、O、S、NR_c或NCOR_c；

D是氫、R₅、OR₅、SR₅、鹵素、NO₂、CN、O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、COR₅、COOR₅、OCOR₅、SO₃H或SO₃M；

10 E是O、S、COO、OCO、CO、SO₂、SO或CR₅=CR₆；

R₅和R₆各自是氫，C₁-C₁₂烷基或苯基；

Y是一無機或有機陰離子；以及

M是一無機或有機陽離子。

令人注目的是具有如上所定義的化學式I和Ia的化合物，其中L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、L₃、L'₃、L''₃、L₄、L'₄和L''₄各自為氫、R₁、OR₁、鹵素、NO₂、CN、COOR₁、SO₃H、SO₃M、SOR₁、SO₂R₁或COT；

L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、L₇、L'₇、L''₇、L₈、L'₈和L''₈各自為氫、R₁或OR₁；及/或

20 該等組對L₃和L₅、L'₃和L'₅或L''₃和L''₅中的一個或多個合起來形成一單鍵、CR_aR_b、CO、O或S；但有條件是，當對應的X、X'或X''表示一單鍵，L₃和L₅、L'₃和L'₅、L''₃和L''₅合起來不形成單鍵；及/或

該等組對L₁和L₃、L₁和L₅、L₅和L₇、L'₁和L'₃、L'₁和L'₅、

L'_5 和 L'_7 、 L''_1 和 L''_3 、 L''_1 和 L'' 或 L''_5 和 L''_7 中的一個或多個合起來形成 C_3 - C_4 伸烷基、 $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$ 、 $CR_1=CR_2-O$ 、 $CR_1=CR_2-S$ 、 $CR_1=CR_2-NR_1$ 、 $CO-O-CO$ 、 $CONR_1CO$ 、 CO -(鄰伸苯基)-S或被一個或多個D取代的 CO -(鄰伸苯基)-S；

- 5 但有條件是 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 、 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 、 L''_8 中的至少一個不是氫；

- T_1 和 T_2 各自為氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_6 - C_{14} 芳基、被一個或多個D取代的 C_1 - C_{20} 烷基、被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{20} 烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{20} 烷基、被一個或多個D取代的 C_5 - C_{12} 環烷基、被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基、被一個或多個D取代的 C_2 - C_{20} 烯基、被一個或多個E間斷的
15 C_3 - C_{20} 烯基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的 C_3 - C_{20} 烯基、被一個或多個D取代 C_6 - C_{14} 芳基；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_a 、 R_b 和 R_c 各自具有 T_1 的含義；

T 是 T_1 或 $O-T_2$ ；

X 、 X' 和 X'' 各自是一單鍵、 CR_aR_b 、 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；

- 20 D 是氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 O -環氧丙基、 O -乙烯基、 O -烯丙基、 COR_5 、 $COOR_5$ 或 $OCOR_5$ ；

E 是 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 CO 或 $CR_5=CR_6$ ；

R_5 和 R_6 各自是氫， C_1 - C_{12} 烷基或苯基；

Y 是一無機或有機陰離子；以及

M是一無機或有機陽離子。

令人注目的還是具有化學式Ia的化合物，其中

L、L₁、L₂、L₃和L₄各自為氫、R₁、OR₁、鹵素、SO₃H、
SO₃M、SOR₁、SO₂R₁、CN、NO₂或COT；

5 L₅、L₆、L₇和L₈各自為氫、R₁或OR₁；

但有條件是至少L、L₁、L₂、L₃、L₄中的一個是SO₃H、
SO₃M、SO₂R₁、CN、NO₂或COT；

T₁和T₂各自為氫、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₁₂環烷基、C₂-C₂₀
烯基、C₆-C₁₄芳基、被一個或多個D取代的C₁-C₂₀烷基、被
10 一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代並且
被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代的
C₅-C₁₂環烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、被一
個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、
被一個或多個D取代的C₂-C₂₀烯基、被一個或多個E間斷的
15 C₃-C₂₀烯基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷
的C₃-C₂₀烯基、被一個或多個D取代C₆-C₁₄芳基；

R₁、R_a、R_b和R_c各自具有T₁含義；

T是T₁或O-T₂；

X、X'和X''各自為一單鍵、CR_aR_b、O、S、NR_c或NCOR_c；

20 D是氫、R₅、OR₅、SR₅、鹵素、NO₂、CN、O-環氧丙
基、O-乙烯基、O-烯丙基、COR₅、COOR₅或OCOR₅；

E是O、S、COO、OCO、CO或CR₅=CR₆；

R₅和R₆各自為氫、C₁-C₁₂烷基或苯基；

Y是一無機或有機陰離子；以及

M是一無機或有機陽離子。

進一步令人注目的是具有化學式I或Ia的化合物，其中

L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 和 L''_4 各自為氫、 R_1 、 OR_1 、 NO_2 或COT；

5 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 和 L''_8 各自為氫、 R_1 或 OR_1 ；

但有條件是至少 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 中的一個是 NO_2 或COT；

T_1 和 T_2 各自為氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_6 - C_{14} 芳基、被一個或多個D取代的 C_1 - C_{20} 烷基、被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{20} 烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{20} 烷基、被一個或多個D取代的 C_5 - C_{12} 環烷基、被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基、
10 被一個或多個D取代的 C_2 - C_{20} 烯基、被一個或多個E間斷的 C_3 - C_{20} 烯基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的 C_3 - C_{20} 烯基、被一個或多個D取代 C_6 - C_{14} 芳基；

R_1 、 R_a 、 R_b 和 R_c 各自具有 T_1 含義；

T是 T_1 或O- T_2 ；

20 X 、 X' 和 X'' 各自為一單鍵、 CR_aR_b 、O、S、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；

D是氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、鹵素、 NO_2 、CN、O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、 COR_5 、 $COOR_5$ 或 $OCOR_5$ ；

E是O、S、COO、OCO、CO或 $CR_5=CR_6$ ；

R_5 和 R_6 各自為氫、 C_1 - C_{12} 烷基、苯基；以及

Y是一無機或有機陰離子。

更令人注目的是合成的具有化學式I的化合物，即具有化學式I的化合物，其中L、L'和L''是相同的，以及L₁、L'₁和L''₁是相同的，以及L₂、L'₂和L''₂是相同的，以及L₃、L'₃和L''₃是相同的，以及L₄、L'₄和L''₄是相同的，以及L₅、L'₅和L''₅是相同的，以及L₆、L'₆和L''₆是相同的，以及L₇、L'₇和L''₇是相同的，以及L₈、L'₈和L''₈是相同的，以及X、X'和



的化合物，其中L、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇、L₈、X和Y是如上所定義的。

本發明的另一具體例是具有化學式Ia的一化合物，其中L、L₁、L₂、L₃和L₄各自為氫、NO₂、R₁、OR₁或COT；L₅、L₆、L₇和L₈各自為氫、R₁或OR₁；

但有條件是L、L₁、L₂、L₃、L₄中的至少一個是NO₂或COT；

T₁是氫，C₁-C₂₀烷基，C₅-C₁₂環烷基，C₆-C₁₄芳基，被一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代C₆-C₁₄芳基；

T是T₁或O-T₂；

T₂是氫、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₁₂環烷基、C₂-C₂₀烯基、C₆-C₁₄芳基、被一個或多個D取代的C₁-C₂₀烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個

E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代的C₅-C₁₂環烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基；或是被一個或多個D取代C₆-C₁₄芳基；

5 X是O或S；

D是氫、R₅、OR₅、鹵素、O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、COR₅、COOR₅或OCOR₅；

E是O、COO、OCO或CO；

R₁、R₂、R₅和R₆各自為氫、C₁-C₁₂烷基或苯基；以及

10 Y是一無機或有機陰離子。

較佳的是具有化學式Ia的化合物，其中

L、L₁、L₂、L₃和L₄各自為氫、R₁、OR₁或COT；

L₅、L₆、L₇和L₈是氫；但有條件是L、L₁、L₂、L₃、L₄中的至少一個是COT；

15 T₁是氫、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₁₂環烷基、C₆-C₁₄芳基，或是被一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代的C₆-C₁₄芳基；

T是T₁或O-T₂；

20 T₂是氫，C₁-C₂₀烷基，C₅-C₁₂環烷基，C₆-C₁₄芳基，被一個或多個O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、R₅、OR₅、COOR₅取代的及/或選擇性地被一個或多個O間斷的C₁-C₂₀烷基，被一個或多個O間斷的C₂-C₁₂環烷基，或是被一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代的C₆-C₁₄芳基；

X是O或S；

R_1 和 R_5 各自為氫、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基；以及

Y 是一無機或有機陰離子。

進一步較佳的是具有化學式Ia的化合物，其中

L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫或COT；

- 5 L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 是氫；但有條件是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 中的至少一個是COT；

T_1 是氫， C_1 - C_{20} 烷基， C_5 - C_{12} 環烷基， C_6 - C_{14} 芳基，被一個或多個 C_1 - C_4 烷基、鹵素或 C_1 - C_4 烷氧基取代 C_6 - C_{14} 芳基；

- 10 T 是 T_1 或 O - T_2 ；

T_2 是氫， C_1 - C_{20} 烷基， C_5 - C_{12} 環烷基， C_6 - C_{14} 芳基，被一個或多個 O -環氧丙基、 O -乙烯基、 O -烯丙基、 R_5 、 OR_5 、 $COOR_5$ 取代的及/或選擇性地被一個或多個 O 間斷的 C_1 - C_{20} 烷基，被一個或多個 O 間斷的 C_2 - C_{12} 環烷基，或是被一個或多個 C_1 - C_4 烷基、鹵素或 C_1 - C_4 烷氧基取代的 C_6 - C_{14} 芳基；

- 15 X 是 O 或 S ；

X 是 O 或 S ；

R_5 是氫、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基；以及

Y 是一無機或有機陰離子。

根據本發明的其他引人注目的化合物是具有化學式I

- 20 的化合物，其中

L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫或COT；

L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 是氫；但有條件是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 中的至少一個是COT；

T_1 是氫， C_1 - C_{20} 烷基， C_5 - C_{12} 環烷基， C_6 - C_{14} 芳基，被

一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代C₆-C₁₄芳基；

T是T₁或O-T₂；

T₂是氫、C₁-C₂₀烷基，或是被一個或多個R₅、OR₅或

5 COOR₅取代及/或選擇性地被一個或多個O間斷的C₁-C₂₀烷基；

X是O或S；

R₅是氫、C₁-C₁₂烷基或苯基；以及

Y是一鹵素或一非親核陰離子，選自群組C₁-C₂₀全氟烷基磺基甲基化物、C_fF_{2f+1}SO₃⁻、(BZ₄)⁻、(SbZ₆)⁻、(AsZ₆)⁻、
10 (PZ₆)⁻或(B(C₆Z₅)₄)⁻；

Z是一鹵素；以及

f是一從1至8的整數。

本發明的另一具體例是具有化學式I的化合物，其中

15 L是COT；

L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇和L₈是氫；

T₁是氫，C₁-C₂₀烷基，C₅-C₁₂環烷基，C₆-C₁₄芳基，被一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代C₆-C₁₄芳基；

20 T是T₁或O-T₂；

T₂是氫、C₁-C₂₀烷基，或是被一個或多個OR₅、COOR₅取代及/或選擇性地被一個或多個O間斷的C₁-C₂₀烷基；

X是O或S；

R₅是氫、C₁-C₁₂烷基或苯基；

Y 是一鹵素或一非親核陰離子，選自群組 $C_fF_{2f+1}SO_3^-$ 、 C_1-C_{20} 全氟烷基磺基甲基化物、 $(BF_4)^-$ 、 $(SbF_6)^-$ 、 $(AsF_6)^-$ 、 $(PF_6)^-$ 、 $(B(C_6F_5)_4)^-$ ；以及

f 是一從 1 至 8 的整數。

- 5 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 和 L''_4 各自為氫、 R_1 、 OR_1 、 SR_1 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 COR_1 、 NR_1COR_2 、 $COOR_1$ 、 $OCOR_1$ 、 $CONR_1R_2$ 、 $OCOOR_1$ 、 $CONR_1R_2$ 、 NR_1COOR_2 、 SO_3H 、 SO_3M 、 SOR_1 、 SO_2R_1 或 COT ；或例如各自為氫、 R_1 、 OR_1 、 SR_1 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 COR_1 、 $COOR_1$ 、 SO_3H 、 SO_3M 、 SOR_1 、 SO_2R_1 或 COT ；或
- 10 COR_1 、 $COOR_1$ 、 SO_3H 、 SO_3M 、 SOR_1 、 SO_2R_1 或 COT ；或例如各自為氫、 R_1 、 OR_1 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 COR_1 、 $COOR_1$ 、 SO_3H 、 SO_3M 、 SOR_1 、 SO_2R_1 或 COT ；特別是 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 和 L''_4 各自為氫、 R_1 、 OR_1 、鹵素、 SO_3H 、 SO_3M 、 SOR_1 、 SO_2R_1 、 CN 、 NO_2 或 COT ；或例如 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 和 L''_4 各自為氫、 R_1 、 OR_1 、 NO_2 或 COT ；尤其是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫、 NO_2 、 R_1 、 OR_1 或 COT ；較佳地是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫、 R_1 、 OR_1 或 COT ；尤其是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫或 COT 。
- 15 CN 、 NO_2 或 COT ；或例如 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 和 L''_4 各自為氫、 R_1 、 OR_1 、 NO_2 或 COT ；尤其是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫、 NO_2 、 R_1 、 OR_1 或 COT ；較佳地是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫、 NO_2 、 R_1 、 OR_1 或 COT ；尤其是 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為氫或 COT 。
- 20 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 和 L''_8 各自為氫、 R_1 、 OR_1 、 SR_1 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 COR_1 、 NR_1COR_2 、 $COOR_1$ 、 $OCOR_1$ 、 $CONR_1R_2$ 、 $OCOOR_1$ 、 $CONR_1R_2$ 、 NR_1COOR_2 、 SO_3H 、 SO_3M 、 SOR_1 、 SO_2R_1 或 COT ；或例如各

自為氫、 R_1 、 OR_1 、 SR_1 、鹵素、O-環氧丙基、O-乙烯基或O-烯丙基；及/或該等組對 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 和 L''_3 和 L''_5 中的一個或多個合起來形成一單鍵、 CR_aR_b 、 CO 、 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；但有條件是，當對應的 X 、 X' 、 X'' 表示一單鍵，

- 5 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 和 L''_3 和 L''_5 合起來不形成單鍵；及/或該等組對 L_1 和 L_3 、 L_1 和 L_5 、 L_5 和 L_7 、 L'_1 和 L'_3 、 L'_1 和 L'_5 、 L'_5 和 L'_7 、 L''_1 和 L''_3 、 L''_1 和 L''_5 或 L''_5 和 L''_7 中的一個或多個合起來形成 C_3 - C_4 伸烷基、 $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$ 、 $CR_1=CR_2-O$ 、 $CR_1=CR_2-S$ 、 $CR_1=CR_2-NR_1$ 、 $CO-O-CO$ 、 $CONR_1CO$ 、 CO -(鄰伸苯基)- S 、被一個或多個 D 取代的 CO -(鄰伸苯基)- S ，或是被 O 、 S 、 NR_1 或 $NCOR_1$ 間斷的 C_1 - C_3 伸烷基；
- 10

或例如該等組對 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 或 L''_3 或 L''_5 中的一個或多個合起來形成一單鍵、 CR_aR_b 、 CO 、 O 或 S 。

- 特別是， L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 和 L''_8 各自為氫、 R_1 或 OR_1 ；及/或
- 15

該等組對 L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 和 L''_3 和 L''_5 中的一個或多個合起來形成一單鍵、 CR_aR_b 、 CO 、 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；但有條件是，當對應的 X 、 X' 、 X'' 表示一單鍵， L_3 和 L_5 、 L'_3 和 L'_5 和 L''_3 和 L''_5 合起來不形成單鍵；及/或該等組對 L_1 和 L_3 、 L_1 和 L_5 、 L_5 和 L_7 、 L'_1 和 L'_3 、 L'_1 和 L'_5 、 L'_5 和 L'_7 、 L''_1 和 L''_3 、 L''_1 和 L''_5 或 L''_5 和 L''_7 中的一個或多個合起來形成 C_3 - C_4 伸烷基、 $CR_1=CR_2-CR_3=CR_4$ 、 $CR_1=CR_2-O$ 、 $CR_1=CR_2-S$ 、 $CR_1=CR_2-NR_1$ 、 $CO-O-CO$ 、 $CONR_1CO$ 、 CO -(鄰伸苯基)- S 或被一個或多個 D 取代的 CO -(鄰伸苯基)- S ；

20

但有條件是 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 、 L_5 、 L'_5 、 L''_5 、 L_6 、 L'_6 、 L''_6 、 L_7 、 L'_7 、 L''_7 、 L_8 、 L'_8 、 L''_8 中的至少一個不是氫；

或例如但有條件是 L 、 L' 、 L'' 、 L_1 、 L'_1 、 L''_1 、 L_2 、 L'_2 、 L''_2 、 L_3 、 L'_3 、 L''_3 、 L_4 、 L'_4 、 L''_4 中的至少一個是 SO_3H 、 SO_3M 、 SO_2R_1 、 CN 、 NO_2 或 COT ，特別是 NO_2 或 COT 。

較佳地 L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 各自為氫、 R_1 或 OR_1 ，特別是氫，但有條件是至少 L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 是 NO_2 或 COT ，特別是 COT 。

10 特別較佳的 L 是 COT ；以及 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 是氫。

D 是例如氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 O -環氧丙基、 O -乙烯基、 O -烯丙基、 COR_5 、 NR_5COR_6 、 $COOR_5$ 、 $OCOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $OCOOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 NR_5COOR_6 、 SO_3H 或 SO_3M ；特別地 D 是氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、鹵素、 NO_2 、 CN 、 O -環氧丙基、 O -乙烯基、 O -烯丙基、 COR_5 、 $COOR_5$ 或 $OCOR_5$ ；並且較佳地 D 是氫、 R_5 、 OR_5 、鹵素、 O -環氧丙基、 O -乙烯基、 O -烯丙基、 COR_5 、 $COOR_5$ 或 $OCOR_5$ 。

E 是例如 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 CO 、 $NCOR_5$ 、 NR_5CO 、 $CONR_5$ 、 $OCOO$ 、 $CONR_5$ 、 NR_5COO 、 SO_2 或 SO 、 $CR_5=CR_6$ ；或者 E 是 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 CO 、 SO_2 、 SO 或 $CR_5=CR_6$ ；特別地 E 是 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 CO 或 $CR_5=CR_6$ ；尤其 E 是 O 、 COO 、 OCO 或 CO 。

T_1 和 T_2 例如各自為氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、

C₂-C₂₀烯基、C₆-C₁₄芳基、被一個或多個D取代的C₁-C₂₀烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代的C₅-C₁₂環烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、被一個或多個D取代的C₂-C₂₀烯基、被一個或多個E間斷的C₃-C₂₀烯基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₃-C₂₀烯基，或被一個或多個D取代C₆-C₁₄芳基；

T₁特別是氫、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₁₂環烷基、C₆-C₁₄芳基，或是被一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代的C₆-C₁₄芳基。

T₂是例如氫、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₁₂環烷基、C₆-C₁₄芳基、被一個或多個D取代的C₁-C₂₀烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₂₀烷基、被一個或多個D取代的C₅-C₁₂環烷基、被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基、被一個或多個D取代並且被一個或多個E間斷的C₂-C₁₂環烷基，或被一個或多個D取代C₆-C₁₄芳基；較佳地T₂是氫，C₁-C₂₀烷基，C₅-C₁₂環烷基，C₆-C₁₄芳基，被一個或多個O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、R₅、OR₅、COOR₅取代及/或選擇性地被一個或多個O間斷的C₁-C₂₀烷基，被一個或多個O間斷的C₂-C₁₂環烷基，或是被一個或多個C₁-C₄烷基、鹵素或C₁-C₄烷氧基取代的C₆-C₁₄芳基；特別地T₂是氫、C₁-C₂₀烷基，或是被一個或多個R₅、OR₅或COOR₅取代及/或選擇性地被一個或多個O間斷

的 C_1 - C_{20} 烷基；特別較佳的是 T_2 作為氫、 C_1 - C_{20} 烷基，或是被一個或多個 OR_5 、 $COOR_5$ 取代及/或選擇性地被一個或多個 O 間斷的 C_1 - C_{20} 烷基。

- 5 X 、 X' 和 X'' 例如各自為一單鍵、 CR_aR_b 、 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ；特別地是 O 、 S 、 NR_c 或 $NCOR_c$ ，較佳地例如是 O 、 S 、 $NCOR_c$ 或 O 或 S ，特別是 O 。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_a 、 R_b 和 R_c 例如各自具有對上面的 T_1 所給出的含義，包括相應的較佳態樣，或者例如各自為氫、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基。

- 10 特別較佳的是具有化學式I的化合物，其中

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 是氫；

L 是 COT 、 COR_1 或 CN ；

T 是 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基；

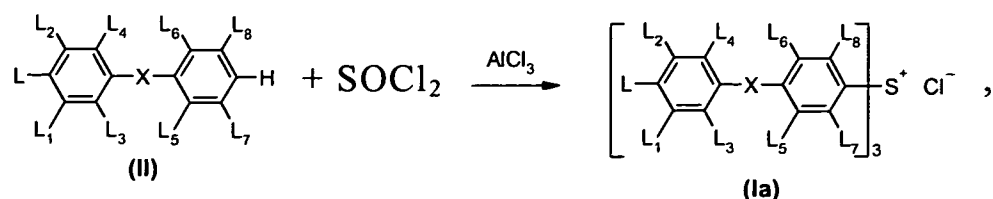
R_1 是 C_1 - C_{20} 烷基；

- 15 X 是 O 或 S ；

Y 是鹵素或一非親核陰離子，選自於 $C_fF_{2f+1}SO_3^-$ 、 C_1 - C_{20} 全氟烷基磺基甲基化物、 $(BF_4)^-$ 、 $(SbF_6)^-$ 、 $(AsF_6)^-$ 、 $(PF_6)^-$ 和 $(B(C_6F_5)_4)$ ；以及

f 是一從1至8的整數。

- 20 根據本發明的該等化合物可例如是透過使具有化學式II的一化合物與一亞硫醯鹵化物反應，尤其是在一Friedel-Crafts催化劑存在下與亞硫醯氯反應：



其中L、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇、L₈和X是如上所定義的。可使用具有化學式II的不同的起始化合物的混合物，較佳地是僅僅一種具有化學式II的起始化合物被使用來得到一參對稱產物。

該反應適當地是在一Friedel-Crafts催化劑的存在下被進行的。Friedel-Crafts催化劑可是路易士酸及/或強的布氏酸。這種催化劑對熟悉技術之人士是被瞭解的並且在化學教科書上被刊登。被用於Friedel-Crafts反應的該等催化劑例如是在George A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I, 201 and 284-90 (1963)中被描述。三鹵化鋁，諸如AlBr₃和AlCl₃是特別合適的，尤其是AlCl₃。

其他例子是SnCl₄、ZnCl₂、FeCl₃、HPF₆；三氟甲烷磺酸稀土金屬鹽(被刊登在*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2000**, 73(10), 2325); 三氟甲烷磺酸銅(從*Tetrahedron*, **2001**, 57, 241瞭解)；氧鈾鹽(在*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 164(1-2), 195被揭露)。HF的用途是在*Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56(20), 5955被描述，而在*Journal of Organic Chemistry*, **1996**, 61(26), 9546中，在微波條件下使用氧化鋁/無水三氟乙酸。ZnCl₂作為催化劑是從*Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2002**, 11, 229被瞭解的。

在 Friedel-Crafts 反應中的沸石催化劑石例如在 *J. Molecular Catalysis: Chemical* **1998**, 134, 121, *Applied Catalysis A: General*, **2000**, 201, 159 中被揭露的，而黏土或交換黏土分用途是從 US 4304941 中被瞭解的。

- 5 異種多重酸或含有異種多重酸的固體載劑的應用是例如在 *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004** 訂, 209(1-2), 189 中被描述的。

Friedel-Crafts 催化劑的混合物可被使用，並且 Friedel-Crafts 催化劑與鹽(像 MY 或更特別地是 MPF_6 或更引人注目地是與 NaPF_6 或 KPF_6) 的混合物可被使用。

適當地在上面的反應中具有化學式 II 的化合物和 Friedel-Crafts 催化劑的莫爾比例是例如從 100:1 至 1:5、100:1 至 1:1、10:1 至 1:1；或者是 10:1、5:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:5，較佳地是 10:1 從 1:1。

- 15 磺化反應是例如透過 S. Smiles and R. Le Rossignol in *JCS* **89** (1906), 696-708 and *JCS* **93** (1908), 745-762 被揭露的。

該製備方法傳統上是在一溶劑中被進行的。可是，也可能的是例如使用本身具有化學式 II 的芳香烴，當它是液態時作為一溶劑，在這種情況中它可被過量使用。會被容易理解的是該方法也可在惰性溶劑中進行。合適的惰性溶劑是例如在 George A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I, 298-302 (1963) 中所描述的該等溶劑。該各自的溶劑的選自取決於離析物和催化劑的溶解度。可被用於該方法的溶劑的代表性的例子是鹵代烴，諸如氯苯、二

氯苯、四氯化碳、二氯甲烷、四氯乙烷、溴苯；芳香烴衍生物，諸如硝基苯、二硝基苯、苯和甲苯；飽和脂肪烴，諸如戊烷、己烷、庚烷和此等異構物的混合物、石油醚或環己烷；或者進一步的溶劑，代表性地是二硫化碳、諸如
5 硝基甲烷的硝基烴、二乙醚、二甲亞碲或環丁碲。

二氯甲烷、氯苯和二氯苯是較佳的溶劑。

該方法大體上是透過使具有化學式II的離析物化合物與亞硫醯氯混合並且使該等離析物在一合適的容器中反應而進行，該方法選擇性地被提供一加熱構件。該反應選擇
10 性地在惰性條件下進行，也就是該容器應被裝配適當的構件來創造該氛圍，例如透過在一氮氣氛圍中操作。其他惰性氣體，像例如Ar或He，也可被使用。熟悉技術之人士會對這些實事很熟悉。

該具有化學式II的化合物與亞硫醯氯的反應可以不同的方式被進行。如下給出典型的、但是不是唯一的例子：
15

a)該具有化學式II的化合物與該催化劑和該亞硫醯氯一起被放在該反應容器內，並且被馬上加熱至最終反應溫度，或

b)該具有化學式II的化合物與該催化劑和該亞硫醯氯一起被放在該反應容器內，並且在反應中被緩慢加熱至最終反應溫度，或
20

c)該亞硫醯氯在反應中被加入到該具有化學式II的化合物和該催化劑中，它們之前已被加熱至反應溫度，

d)該催化劑被懸浮在少量的一種起始材料中或兩種起

始材料中，並且繼而該等反應物隨後以任何順序被加入或者一起被加入。

該反應容器也可例如由一柱構成，該柱被該催化劑填充，並且亞硫醯氯和該具有化學式II的化合物經由該柱被抽
5 (例如，連續地)到該催化劑之上。

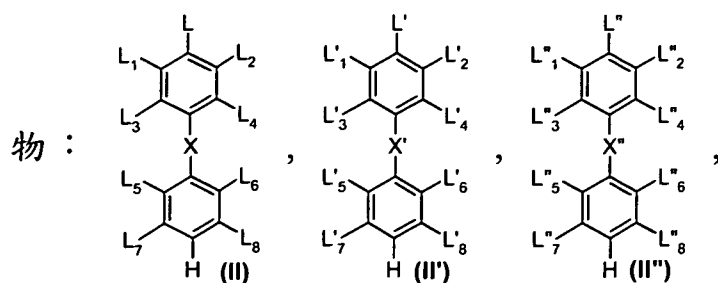
一進一步的可能是經由一反應蒸餾促使該等反應物合併，反應蒸餾是一方法，在此方法中一催化化學反應和整理在一單一儀器中同時發生。

該具有化學式II的化合物和該亞硫醯鹵化物在上面的
10 反應中的莫爾比例是例如從10:1至1:1、10:1至1:2，或是10:1、5:1、4:1、3.5:1、3:2、3:1、1:1或1:2，較佳地是3:1。

該等反應溫度原則上取決於在該等離析物和該反應中使用的溶劑的沸點。該溫度合宜地在從-20°C至約200°C的範圍內，例如從0°C至140°C或者從0°C至100°C，特別是
15 從0°C至80°C，較佳地是從20°C至80°C，更佳地是從20°C至60°C。

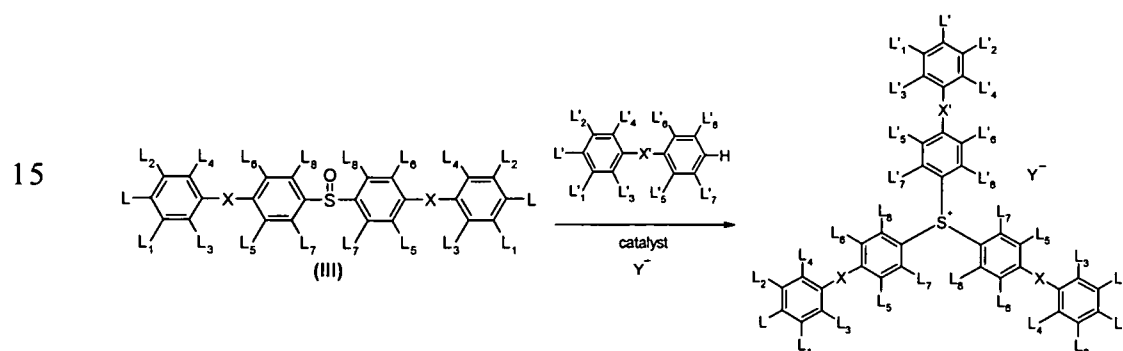
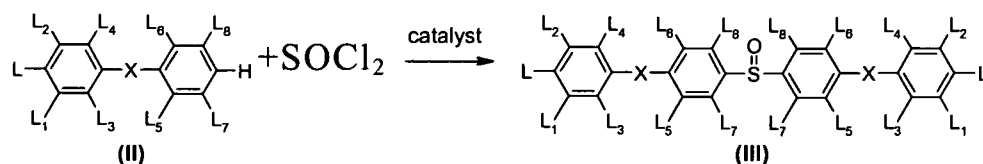
為製備具有化學式I的化合物，其中Y不是例如Cl，該氯化物化合物與具有所希望的陰離子的化合物透過一傳統的離子交換反應而反應，這是熟悉技術之人士瞭解的。該
20 陰離子Y可先前在該Friedel-Crafts反應中出現。

為得到不對稱化合物，也就是其中例如L和L'的含義是不相同的化合物，一相應的離析物的混合物被使用。特別是，使用一具有化學式II和II'的化合物的混合物，或一具有化學式II的化合物與具有化學式II'和II''的化合物的混合



其中L、L'、L''、L₁、L'₁、L''₁、L₂、L'₂、L''₂、L₃、L'₃、L''₃、L₄、L'₄、L''₄、L₅、L'₅、L''₅、L₆、L'₆、L''₆、L₇、L'₇、L''₇、L₈、L'₈、L''₈、X、X'和X''是如上所定義的。

- 5 當然也可能經由一逐步合成用一二芳基亞砷中間體合成該等具有化學式I的化合物(synthesis of diarylsulphoxides from arenes and thionylchloride: Oae and Zalut, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5359 (1960), synthesis of diarylsulphoxides from diarylsulfides via oxidation: Drabowicz and Mikolajczyk, *Org. Prep. Proced. Int.* **14**, 45-89 (1982))，該化合物繼而進一步在下面的條件下與一具有化學式(II')的第三化合物反應得到一具有化學式(I)的化合物。再一次，該陰離子繼而被選擇性地交換至一陰離子Y：

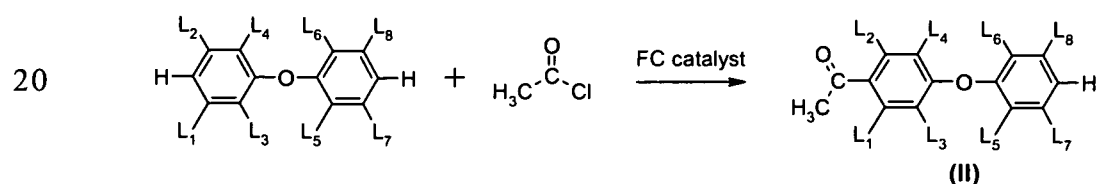


在這樣一逐步反應中，可使用三種具有化學式(II)的化合物，或者兩種相同的化合物或全部相同的化合物。

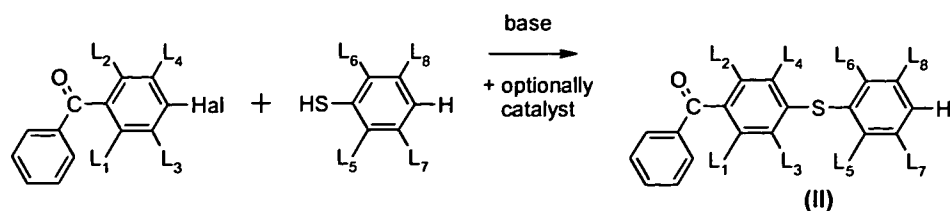
在上面的反應圖中描述了具有化學式(II)、(II')或(II'')的第三化合物的引入可在一強酸性介質中進行，之後是該
 5 所欲的陰離子的一鹽的置換。幾個強酸可作為溶劑，例如硫酸、多磷酸、甲磺酸或氣體氯化氫(US 3488378)。甲磺酸和五氧化二磷的混合物(J. Org. Chem 1990, 55, 4222)，或乙酸酐和硫酸的混合物，或甲磺酸酐也是被瞭解的。對於這些方法典型的條件是溫度在-50°C至+100°C之間。因為副反
 10 應，諸如例如一芳香環的磺化，較高的溫度通常不是有用的。也可使用在四氯乙烯中的路易士酸，諸如氯化鋁。通常，透過這些方法得到的鎢鹽具有作為相對陰離子的陰離子，該陰離子是由該等酸之一而衍生的，例如一氫硫酸亞、甲磺酸鹽或三氟甲磺酸鹽。

15 不具有置換的條件，諸如於六氟磷酸鉀或水性的75%HPF₆存在下在乙酸/乙酸酐/硫酸中的芳化是在例如US 2004/0030158-A中被描述。

該等具有化學式(II)的起始化合物是例如透過Friedel-Crafts (FC)反應被合成的：



或例如是透過取代反應被合成的，其中Hal是一離去基團，例如F、Cl、Br、I或三氟甲基磺酸鹽，較佳地是Cl或Br：



可使用的其他合成路線，類似於在文獻中描述的 [6317-73-3]、[6317-78-8]、[10169-55-8]、[5031-78-7] 的製造方法

- 5 該等具有化學式I的化合物被用作潛光的酸，也就是，當照射時這些化合物釋放一酸。

因此，本發明的一目的是一種對照射敏感的組成物，它包含：

- (a1) 一陽離子地或酸催化地可聚合的或可交聯的化合物，或

(a2) 一種在酸的作用下在一顯影劑中能增加其溶解度的化合物；以及

- (b) 至少一種如上所描述的具有化學式I的化合物。

根據本發明的該等組成物包含如組分(a1)，例如，能透
15 過含有烷基或含有芳基的陽離子或者透過質子而被陽離子聚合的樹脂和化合物。此等之例子包括環醚，特別是環氧化合物和氧環丁烷，以及也包括乙烯基醚和含有羥基的化合物。內酯化合物和環硫醚以及乙烯硫醚也可被使用。進一步的例子包括胺基塑膠或酚醛樹脂。特別是三聚氫胺樹
20 脂、尿素樹脂、環氧類樹脂、酚樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂和醇酸樹脂，但是特別是具有一三聚氫胺樹脂的丙烯酸樹脂、聚酯樹脂或醇酸樹脂之混合物。這些也包括經改

質的表面塗層樹脂，諸如，例如經丙烯酸改質的聚酯樹脂和醇酸樹脂。被包括在該等術語丙烯酸樹脂、聚酯樹脂和醇酸樹脂的樹脂的單獨類型的例子是例如在 Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), 第86頁至123頁以及
 5 and 第229頁至238頁或在 Ullmann/Encyclopädie der techn. Chemie, 4th edition, volume 15 (1978), 第613頁至628頁或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360 ff., Vol. A19, 371 ff. 中被描述。

該表面塗層較佳地包含一氨基樹脂。此等的例子包括經醚
 10 化和未經醚化的三聚氫胺樹脂、尿素樹脂、胍樹脂和雙脲樹脂。具有特別重要性的是用於表面塗層固化的酸催化，包含醚化的氨基樹脂，諸如，例如甲基化或丁基化的三聚氫胺樹脂(N-甲氧甲基-或N-丁氧甲基三聚氫胺)或甲基化/丁基化的乙炔脲。

15 可能的是例如使用全部慣例的環氧化物，諸如芳香族、脂肪族或脂環族環氧樹脂。這些化合物在分子內具有至少一個、較佳地是至少兩個環氧基。此等的例子是脂肪族或脂環族二醇或多元醇的環氧丙基醚或 β -甲基環氧丙基醚，例如，乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷
 20 -1,4-二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷或1,4-二羥甲基環己烷的環氧丙基醚或 β -甲基環氧丙基醚，或者2,2-雙(4-羥環己基)丙烷和N,N-雙(2-羥乙基)苯胺的環氧丙基醚或 β -甲基環氧丙基醚；二酚和多酚的環氧丙基醚，例如間苯二酚的、4,4'-二羥苯基-2,2-丙烷的、

酚醛樹脂的或1,1,2,2-四(4-羥苯基)乙烷的環氧丙基醚。此等的例子包括苯基環氧丙基醚、對第三丁基環氧丙基醚、鄰甲苯環氧丙基醚、聚四氫呋喃環氧丙基醚、正丁基環氧丙基醚、2-乙己基環氧丙基醚、C_{12/15}烷基環氧丙基醚和環己烷二甲醇二環氧丙基醚。進一步的例子包括N-環氧丙基化合物，例如伸乙脲、1,3-伸丙脲或5-二甲基-乙內醯脲的化合物或者4,4'-亞甲基-5,5'-四甲基二乙內醯脲的化合物，或者諸如三環氧丙基三聚異氰酸酯的化合物。

被用於根據本發明的配方的環氧丙基醚組分(a1)的進一步的例子是例如是透過多元酚與過量的氯乙醇反應得到的多元酚的環氧丙基醚，諸如，例如環氧氯丙烷(例如，2,2-雙(2,3-環氧丙氧基酚)丙烷的環氧丙基醚)。可被用於有關本發明的環氧丙基醚環氧化物的進一步的例子是例如在US 3 018 262和在“Handbook of Epoxy Resins” by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)中被描述。也有很多商業化的環氧丙基醚環氧化物適合作為組分(a1)，諸如，例如甲基丙烯酸環氧丙酯、雙酚A的二環氧丙基醚，例如那些從商品名是EPON 828、EPON 825、EPON 1004和 EPON 1010 (Shell)，DER-331, DER-332和DER-334 (Dow Chemical)所得到的；酚甲醛酚醛樹脂的1,4-丁二醇二環氧丙基醚，例如DEN-431、DEN-438 (Dow Chemical)；以及間苯二酚二環氧丙基醚；烷基環氧丙基醚，諸如，例如C₈-C₁₀環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 7)，C₁₂-C₁₄環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 8)，丁基環氧丙基醚(例

如，HELOXY Modifier 61)，甲基環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 62)，對第三丁基苯基環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 65)，多官能環氧丙基醚，諸如1,4-丁二醇的二環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 67)，新戊二醇的二環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 68)，環己烷二甲醇的二環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 107)，三羥甲基乙烷三環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 44)，三羥甲基丙烷三環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 48)，脂肪族多元醇的聚環氧丙基醚(例如，HELOXY Modifier 84)(全部HELOXY環氧丙基醚是從Shell購買)。

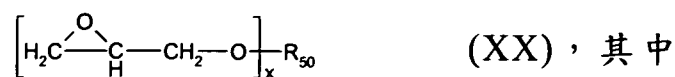
同樣合適的是包含丙烯酸酯的共聚物的環氧丙基醚，諸如，例如苯乙烯-環氧丙基甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸環氧丙酯。此等的例子包括1:1的苯乙烯/甲基丙烯酸環氧丙酯、1:1的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸環氧丙酯、62.5:24:13.5的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸環氧丙酯。

但有條件是，不損害陽離子固化，該等環氧丙基醚化合物的該等聚合物例如也包含其他官能性。

可買到的適合作為組分(a1)的其他環氧丙基醚化合物是多官能液體和固體酚醛環氧丙基醚樹脂，例如PY 307、EPN 1179、EPN 1180、EPN 1182和ECN 9699。

會被理解的是不同的環氧丙基醚化合物的混合物也可被用作組分(a1)。

該等環氧丙基醚(a1)是例如具有化學式XX的化合物



x 是一從 1 至 6 的數字；以及

R₅₀ 是一至六價的烷基或芳基自由基。

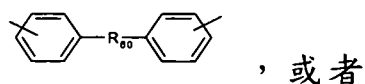
例如對具有化學式 XX 的環氧丙基醚化合物給出的較

5 佳態樣，其中

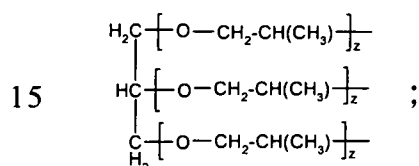
x 是數字 1、2 或 3；以及

當 x=1 時，R₅₀ 是未被取代的或經 C₁-C₁₂ 烷基取代的苯基、萘基、蒽基、聯苯基、C₁-C₂₀ 烷基，或被一個或多個氧原子間斷的 C₂-C₂₀ 烷基，或者

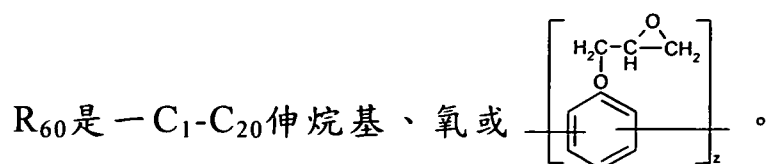
10 當 x=2 時，R₅₀ 是 1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、C₆-C₁₀ 伸環烷基、未被取代的或被鹵素取代的 C₁-C₄₀ 伸烷基、被一個或多個氧原子間斷的 C₂-C₄₀ 伸烷基，或是一基團



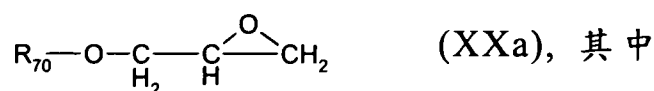
當 x=3 時，R₅₀ 是一自由基 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ | \\ \text{C—} \\ | \\ \text{H}_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ | \\ \text{C—} \\ | \\ \text{H}_2 \end{array}$ 或



z 是一從 1 至 10 的數字；以及



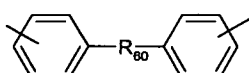
該等環氧丙基醚(a1)是例如具有化學式XXa的化合物



- R_{70} 是未被取代的或經 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基；萘基；
5 蔥基；聯苯基； C_1-C_{20} 烷基，被一個或多個氧原子間斷的

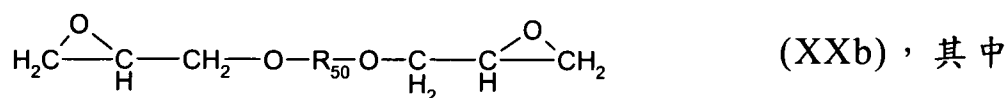
C_2-C_{20} 烷基；或具有化學式 $H_2C-\overset{O}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-CH_2-O-R_{50}$ 的基團；

R_{50} 是伸苯基、 C_1-C_{20} 伸烷基、被一個或多個氧原子間

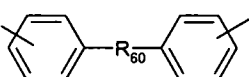
斷的 C_2-C_{20} 伸烷基，或一基團 ；以及

R_{60} 是 C_1-C_{20} 伸烷基或氧。

- 10 對具有化學式XXb的該等環氧丙基醚化合物給出的較佳態樣



R_{50} 是伸苯基、 C_1-C_{20} 伸烷基、被一個或多個氧原子間

斷的 C_2-C_{20} 伸烷基，或一基團 ；以及

- 15 R_{60} 是 C_1-C_{20} 伸烷基或氧。

用於組分(a1)的進一步的例子是環氧丙基醚和聚(β-甲基環氧丙基)醚，它們是透過每個分子中含有至少兩個自由

醇及/或酚羥基的一化合物與適當的環氧氯丙烷在鹼性條件下反應得到的，或者選擇性地在一酸催化劑的存在下以及之後是鹼處理。不同的多元醇的混合物也可被使用。

- 這樣的醚可由來自非環醇的聚(環氧氯丙烷)製備，諸如
- 5 乙二醇、二甘醇和較高的聚氧化乙烯二醇、丙烷-1,2-二醇和聚氧化丙烯二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、聚氧化四亞甲基二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三羥甲基-丙烷、新戊四醇和山梨醇；來自脂環醇，諸如resorcitol、1,4-環己二醇、雙(4-羥基環己基)
 - 10 甲烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷和1,1-雙(羥基甲基)環己-3-烯；以及來自具有芳香族核的醇，諸如N,N-雙(2-羥乙基)苯胺和p,p'-雙(2-羥乙胺基)二苯基甲烷。它們也可從單環酚來製備，諸如間苯二酚和氫醌，以及從多環酚來製備，諸如雙(4-羥苯基)甲烷、4,4-二羥基聯苯、雙(4-羥苯基)砒、
 - 15 1,1,2,2-四(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)-丙烷(雙酚A)和2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷。

適合於聚環氧丙基醚和聚(β -甲基環氧丙基)醚的製備的進一步的羥基化合物是該等酚醛樹脂，它們是透過醛(諸如甲醛、乙醛、三氯乙醛和糠醛)與酚(諸如，例如苯酚、鄰

- 20 甲酚、間甲酚、對甲酚、3,5-二甲基酚、4-氯酚和4-第三丁基酚)的縮合而得到的。

聚(N-環氧丙基)化合物是例如透過環氧氯丙烷與含有至少兩個胺基氮原子的胺的反應產物的去氯化氫作用而被得到的，胺諸如苯胺、正丁胺、雙(4-胺苯基)甲烷、雙(4-

胺苯基)丙烷、雙(4-甲基胺苯基)甲烷和雙(4胺苯基)醚、碲和亞碲。進一步合適的聚(N-環氧丙基)化合物包括三聚異氰酸三環氧丙酯和伸烷基脲的N,N'-二環氧丙基衍生物(諸如伸乙脲和1,3-伸丙脲),以及乙內醯脲,諸如,例如5,5-二甲

5 基乙內醯脲。

聚(S-環氧丙基)化合物也是合適的。此等的例子包括二硫醇的二-S-環氧丙基衍生物,諸如乙烷-1,2-二硫醇和雙(4-巰甲苯基)醚。

也要考慮作為組分(a1)的環氧樹脂,其中該等環氧丙基

10 或 β -甲基環氧丙基被連接到不同類型的雜原子上,例如4-胺基酚的N,N,O-三環氧丙基衍生物、水楊酸或對羥基苯甲酸的環氧丙基醚/環氧丙基酯、N-環氧丙基-N'-(2-環氧丙基氧丙基)-5,5-二甲基-乙內醯脲和2-環氧丙基氧-1,3-雙(5,5-二甲基-1-環氧丙基乙內醯脲-3-基)丙烷。

15 對雙酚的二環氧丙基醚給出較佳態樣。此等的例子包括雙酚A的二環氧丙基醚,例如ARALDIT GY 250,雙酚F的二環氧丙基醚和雙酚S的二環氧丙基醚。對雙酚A的二環氧丙基醚給出特別的較佳態樣。

進一步具有技術重要性的環氧丙基化合物是羧酸的環

20 氧丙基酯,尤其是二羧酸和三羧酸。此等的例子是丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、四-和六氫酞酸、間苯二甲酸或偏苯三甲酸的環氧丙基酯,或者是二聚脂肪酸的環氧丙基酯。

不是環氧丙基化合物的聚環氧化物的例子是乙烯基環

己烷和二環戊二烯的環氧化物、3-(3',4'-環氧環己基)-8,9-環氧基-2,4-二氧螺環-[5,5]十一烷、3,4-環氧基環己烷羧酸的該等3',4'-環氧基環己基甲基酯(3,4-環氧基環己基甲基3,4-環氧基環己烷羧酸酯)、雙環氧丁烷或雙環氧戊烷、環
 5 氧化亞麻油酸衍生物或環氧化聚丁二烯。

進一步合適的環氧化合物是例如萆一氧化物、環氧化黃豆油、雙酚-A和雙酚-F的環氧樹脂(諸如，例如Araldit® GY 250 (A)、ARALDIT® GY 282 (F)、ARALDIT® GY 285 (F))，以及含有環氧基的可光固化的矽氧烷。

10 進一步合適的陽離子可聚合或可交聯組分(a1)也可在例如US 3117099、US 4299938和US 4339567被查明。

來自脂肪族環氧化物的基團，尤其合適的是單官能標誌的 α -烯烴環氧化物，它們具有由10、12、14或16個碳原子構成的一未分枝的鏈。

15 因為當今很多不同的環氧化合物是可以買到的，該黏合劑的該等性質能廣泛地變化。一個可能的變化，例如取決於該組成物打算的用途，是使用不同環氧化合物的混合物和加入塑化劑與反應性稀釋劑。

該等環氧樹脂可用一溶解被稀釋而促進應用，例如當
 20 應用透過噴灑被實現時，那麼該環氧化物較佳地被用於無溶劑的狀態。在室溫下對於固體是黏性的樹脂可被施加熱。

同樣合適作為組分(a1)的是全部慣例的乙烯基醚，諸如芳香族、脂肪族或脂環族乙烯基醚以及同樣是含有矽的乙烯基醚。有在該分子內具有至少一個、較佳地是兩個乙烯

基醚基團的化合物。適合用於根據本發明的該等組成物的
 乙烯基醚的例子包括三甘醇二乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇
 二乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、碳酸丙烯酯的丙烯基醚、
 十二基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、
 5 環己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙二醇單乙烯基
 醚、丁二醇單乙烯基醚、己二醇單乙烯基醚、1,4-環己烷二
 甲醇單乙烯基醚、二甘醇單乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、
 乙二醇丁基乙烯基醚、丁烷-1,4-二醇二乙烯基醚、己二醇
 二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、三
 10 甘醇甲基乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、Pluriol-E-200二乙
 烯基醚、聚四氫呋喃二乙烯基醚-290、三羥甲基丙烷三乙
 烯基醚、二伸丙甘醇二乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、(4-
 環己基亞甲基氧乙烯)-戊二酸甲酯和(4-丁氧乙烯)-間苯二
 甲酸酯。

15 含有羥基的化合物的例子包括聚酯多元醇(諸如，例如
 聚己內酯或聚酯己二酸酯多元醇)、二醇和聚醚多元醇、蓖
 麻油、羥基官能的乙烯基和丙烯酸系樹脂、纖維素酯(例如
 纖維素乙酸丁酸酯)，和苯氧基樹脂。

20 進一步的陽離子可固化配方可在例如EP 119425中被
 查明。

作為組分(a1)，對基於雙酚A的脂環族環氧化物或環氧
 化物給出較佳態樣。

因此，本發明也是關於一幅射敏感組成物，其中組分
 (a1)是至少一選自由如下構成之群組的化合物：脂環族環氧

化合物、環氧丙基醚、環氧丁烷化合物、乙烯基醚、酸可交聯的三聚氰胺樹脂、酸可交聯的羥基亞甲基化合物和酸可交聯的烷氧基亞甲基化合物。

如果是所欲的，根據本發明的該組成物也可含有自由
 5 基可聚合組分，諸如烯鍵型不飽和單體、寡聚物或聚合物。
 這些自由基可聚合組分既可被加入組分(a1)又可被加入組
 分(a2)中。可是，該等自由基可聚合組分也可能是(a1)或(a2)
 的一部分，見進一步在下面的(A1)、(A2)和(A3)的描述(包
 含自由基交聯和陽離子交聯基團的組份)。合適的材料包含
 10 至少一烯鍵型不飽和雙鍵並且能經過加聚作用。

含有一烯鍵型雙鍵的合適的單體的例子包括烷基和羥
 烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、
 (甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁
 酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙己酯和(甲基)丙
 15 烯酸2-羥乙酯、丙烯酸十八酯和丙烯酸異莢酯。進一步合
 適的例子包括丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-取代
 的(甲基)丙烯醯胺、乙烯基酯(諸如乙酸乙烯酯)、乙烯基
 醚(諸如異丁基乙烯基醚)、苯乙烯、經烷基和鹵素取代的
 苯乙烯、N-乙烯基吡咯酮、氯乙烯和二氯亞乙烯。

20 含有至少兩個雙鍵的合適的單體的例子包括甘油二丙
 烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二
 丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸
 酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、
 新戊二醇二丙烯酸酯、環己二醇二丙烯酸酯、雙酚-A二丙

烯酸酯、4,4'-雙(2-丙烯醯氧基乙氧基)二苯基丙烷、三丙烯酸新戊四酯或四丙烯酸新戊四酯、四甲基丙烯酸新戊四酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、六丙烯酸山梨酯、雙[1-(2-
 5 丙烯醯氧)]-對乙氧基苯基二甲基甲烷、雙[1-(3-丙烯醯氧-2-羥基)]-對丙氧基苯基二甲基甲烷和參羥乙基異氰酸酯三甲基丙烯酸酯；該等聚乙二醇的雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯具有一從200至500的分子量，鄰苯二甲酸二烯丙酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和鄰苯二甲酸二乙烯酯、
 10 丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯、三烯丙基磷酸酯、三烯丙基異氰酸酯和參(2-丙烯醯基乙基)異氰酸酯。

較高分子量的(寡聚的)多(元)不飽和的化合物的例子包括丙烯酸酯化的環氧樹脂、丙烯酸酯化和含有乙烯基醚和含有環氧基的聚酯、聚胺酯和聚醚。不飽和寡聚物進一步的例子是不飽和的聚酯樹脂，這些不飽和的聚酯樹脂通常是從順丁烯二酸、鄰苯二甲酸和一個和多個二醇來製備，並且具有約從500至3000的分子量。也可使用乙烯基醚單體和寡聚物以及順丁烯二酸酯末端的寡聚物，它們具有
 15 聚酯、聚胺酯、聚醚、聚乙烯醚和環氧基主鏈。同樣，乙
 20 烯基醚和用順丁烯二酸官能化的單體的共聚物，如在WO 90/01512中所描述的，也是非常合適的。可是，同樣合適的是用乙烯基醚官能化的單體和順丁烯二酸的共聚物。這樣的不飽和的寡聚物也是指預聚合物。官能化的丙烯酸酯也是合適的。通常被用於形成該官能化的丙烯酸酯或甲基

丙烯酸酯聚合物的基礎聚合物(骨架)的合適的單體的例子
 是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙
 酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、
 5 丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸2-乙己酯、甲
 基丙烯酸2-乙己酯等等。此外，在聚合的時候為了得到官
 能聚合物，官能單體的合適的量被共聚合。酸官能化的丙
 烯酸酯或甲基丙烯酸酯是使用酸官能單體而被得到的，諸
 如丙烯酸和甲基丙烯酸。羥基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸
 酯聚合物是從羥基官能單體而被得到的，諸如甲基丙烯酸
 10 2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-羥丙酯和甲基丙烯酸3,4-二羥丁
 酯。環氧基官能化的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物是使用環
 氧基官能單體而被得到的，諸如甲基丙烯酸環氧丙酯、甲
 基丙烯酸2,3-環氧丁酯、甲基丙烯酸3,4-環氧丁酯、甲基丙
 烯酸2,3-環氧環己酯、甲基丙烯酸10,11-環氧十一基酯等
 15 等。也可能從異氰酸酯官能化的單體得到異氰酸酯官能聚
 合物，諸如間異丙烯基- α,α -二甲基苄基異氰酸酯。特別合
 適的是例如烯鍵型不飽和的單-或多官能羧酸和多元醇或
 聚環氧化物的酯，以及在鏈上或側基上具有烯鍵型的不飽
 和基團的聚合物，諸如不飽和聚酯、聚醯胺和聚胺酯以及
 20 此等之共聚物、醇酸樹脂、聚丁二烯和丁二烯共聚物、聚
 異戊二烯和異戊二烯共聚物、在側鏈上具有(甲基)丙烯酸基
 團的聚合物和共聚物，以及一個或多個這些聚合物的混合
 物。

合適的單-或多官能不飽和羧酸的例子是丙烯酸、甲基

丙烯酸、巴豆酸、伊康酸、肉桂酸、順丁烯二酸和反丁烯二酸以及不飽和脂肪酸，諸如蘇子油酸或油酸。對丙烯酸和甲基丙烯酸給出較佳態樣。

可是，飽和的二或多羧酸與不飽和的羧酸的混合物也可被使用。合適的飽和的二-或多羧酸的例子包括例如四氯鄰苯二甲酸、四溴鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、己二酸、四氫鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、庚二甲酸、癸二酸、十二烷二甲酸、六氫鄰苯二甲酸等等。

合適的多元醇是芳香族的並且尤其是脂肪族和脂環族多元醇。芳香族多元醇的例子是氫醌、4,4'-二羥基聯苯、2,2-二(4-羥苯基)-丙烷，以及酚醛樹脂和甲階酚醛樹脂。聚環氧化物的例子是基於上面提到的該等多元醇的那些，尤其是該等芳香族多元醇和環氧氯丙烷。同樣適合作為多元醇的是在聚合物鏈內或側基內含有羥基的聚合物和共聚物，諸如聚乙烯醇和此等之共聚物和聚甲基丙烯酸羥烷基酯和此等之共聚物。進一步合適的多元醇是具有羥基端基的寡酯。

脂肪族和脂環族多元醇的例子是具有較佳地2至12個碳原子的伸烷基二醇，諸如乙二醇，1,2-或1,3-丙二醇，1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、戊二醇，己二醇，辛二醇，十二烷二醇，二甘醇，三甘醇，具有分子量較佳地從200至1500的聚乙二醇，1,3-環戊二醇，1,2-、1,3-或1,4-環己二醇，1,4-二羥基甲基環己烷，甘油，參(β -羥乙基)胺，三羥甲基乙烷，三羥甲基丙烷，新戊四醇，二新戊四醇和山梨醇。

該等多元醇可被一個或被不同的不飽和羧酸部分地或全部地酯化，對於在部分酯中的該等自由羥基是被改質的，例如被醚化或被其他羧酸酯化。

酯的例子是：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基乙
 5 烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基
 乙烷三甲基丙烯酸酯、伸丁二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇
 二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、新戊四醇二丙烯酸
 酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊
 10 四醇二丙烯酸酯、二新戊四醇三丙烯酸酯、二新戊四醇四
 丙烯酸酯、二新戊四醇戊丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸
 酯、三新戊四醇八丙烯酸酯、新戊四醇二甲基丙烯酸酯、
 新戊四醇三甲基丙烯酸酯、二新戊四醇二甲基丙烯酸酯、
 二新戊四醇四甲基丙烯酸酯、三新戊四醇八甲基丙烯酸
 酯、新戊四醇二伊康酸酯、二新戊四醇參伊康酸酯、二新
 15 戊四醇五伊康酸酯、二新戊四醇六伊康酸酯、乙二醇二丙
 烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸
 酯、1,4-丁二醇二伊康酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四
 丙烯酸酯、經新戊四醇改質的三丙烯酸酯、山梨醇四甲基
 丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、寡酯
 20 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油的二丙烯酸酯和三丙烯酸
 酯、1,4-環己烷二丙烯酸酯、具有一從200至1500的分子量的
 聚乙二醇的雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯，以及此等之
 混合物。

合適的不飽和自由基可聚合的化合物也可是相同的或

不同的不飽和羧酸和較佳地具有2至6個尤其2至4個胺基的芳香族、脂環族和脂肪族聚胺的醯胺。這樣的聚胺的例子是乙二胺，1,2-或1,3-丙二胺，1,2-、1,3-或1,4-丁二胺，1,5-戊二胺，1,6-己二胺，辛二胺，十二基二胺，1,4-二胺基環
 5 己烷，異佛酮二胺，苯二胺，聯苯二胺，二-β-胺乙基醚，二伸乙三胺，三伸乙四胺和二(β-胺基乙氧基)-或二(β-胺基丙氧基)-己烷。進一步合適的聚胺是在側鏈可具有額外的胺基的聚合物和共聚物乙基具有胺基端基的寡醯胺。這樣的不飽和的醯胺的例子是：甲叉雙丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙
 10 丙烯醯胺、雙(甲基丙烯醯胺基丙氧基)乙烷、β-甲基丙烯醯胺基乙基甲基丙烯酸酯和N-[(β-羥乙氧基)乙基]-丙烯醯胺。

合適的不飽和聚酯和聚醯胺是例如從順丁烯二酸和二醇或二胺衍生的。該順丁烯二酸可被其他二羧酸部分取代。它們可與烯鍵型不飽和單體合起來被使用，例如苯乙烯。
 15 該等聚酯和聚醯胺也可從二羧酸和烯鍵型不飽和二醇或二胺衍生，尤其是從具有較長鏈的那些衍生，例如6至20個碳原子。聚胺酯的例子是那些由飽和的或不飽和的二異氰酸酯與飽和的或不飽和的二醇構成的聚胺酯。聚丁二烯和聚異戊二烯以及此等之共聚物是已知的。合適的單體包
 20 括例如烯烴，諸如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯和氯乙烯。在側鏈上具有(甲基)丙烯酸酯基團的聚合物也是已知的。它們可是例如以酚醛樹脂為主的環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物；乙烯醇或被(甲基)丙烯酸酯化的此等之羥烷基衍生物的均聚物或共聚

物；或者被羥烷基(甲基)丙烯酸酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

也可能使用同樣地既是被自由基交聯又是被陽離子交聯的化合物。這些化合物例如既含有一乙烯基由含有一脂
5 環族環氧基。此等的例子在JP 2-289611-A和US 6048953中被描述。

也可使用兩個或多個這樣的自由基可聚合材料的混合物。

黏合劑也可被加入根據本發明的該等組成物中，當該
10 等可光聚合的化合物是液態或黏性物質時這是特別有利的。黏合劑的量可是例如以全部固體計，從5wt%至95wt%，較佳地是從10wt%至90wt%並且特別是40wt%至90wt%。該黏合劑會根據用途的領域和因此所要求的性質而被選擇，諸如在水性和有機溶劑系統中顯影、對基材的黏附以及對
15 氧的敏感性。

合適的黏合劑是例如具有一約從2000至2000000的分子量的聚合物，較佳地是從5000至1000000。此等的例子是：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/甲基丙烯酸之共聚物、聚(甲基
20 丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)；酚樹脂、纖維素衍生物，諸如纖維素酯和醚，例如纖維素乙酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯、甲基纖維素、乙基纖維素；聚乙烯丁醛、聚乙烯醇縮甲醛、聚烯烴、環化橡膠、聚醚，諸如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚四氫呋喃；聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚胺酯、

氯化聚烯烴、聚氯乙炔、氯乙炔/二氯亞乙炔之共聚物、二
 氯亞乙炔與丙烯腈之共聚物、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯
 酯、聚乙酸乙烯酯、共聚的(乙烯/乙酸乙烯酯)、諸如聚己
 內醯胺和聚(六亞甲己二醯胺)的聚合物、諸如聚(乙二醇對
 5 苯二甲酸酯)和聚(己二醇琥珀酸酯)的聚酯；以及聚醯胺。

在下面提到的有關(C1)的該等樹脂也可被用於自由基
 可固化組分。具有特別關注的是例如具有反應性官能基團
 的不飽和的丙烯酸酯。該反應性官能基團可例如選自一羥
 基、巰基、異氰酸酯、環氧基、酸酐、羧基、胺基或嵌段
 10 胺基。含有OH基團的不飽和丙烯酸酯的例子是羥乙基丙烯
 酸酯和羥丁基丙烯酸酯以及還有環氧丙基丙烯酸酯。

該等不飽和化合物也可被用於與非光聚合的形成膜的
 組分混合。這些可是例如可被物理乾燥的聚合物或在有機
 溶劑中的此等溶液，諸如硝化纖維或乙酸丁酯纖維素。它
 15 們可選擇性地是化學或熱固化樹脂，諸如聚異氰酸酯、聚
 環氧化物或三聚氰胺樹脂。也可出現乾性油，諸如亞麻子
 油、經亞麻子油改質的醇酸樹脂、桐油和大豆油。熱固化
 樹脂的相伴的用途對於在所謂的併合系統中的用途是重要
 的，該併合系統在一第一步驟中被光聚合以及在一第二步
 20 驟中熱處理之後被交聯。

因此，本發明的該輻射可固化組成物也可包含：

(A1)具有一個或多個自由基可聚合雙鍵的化合物，該
 等化合物還含有至少另一官能基，該官能基在加成及/或縮
 合反應中是具有反應性的(在上面給出的例子中)，

(A2) 具有一個或多個自由基可聚合雙鍵的化合物，該等化合物還含有至少另一官能基，該官能基在加成及/或縮合反應中是具有反應性的，該額外的官能基對組分(A1)額外的官能基是補充的或者是反應性的，

- 5 (A3)至少一單體的、寡聚的及/或聚合的化合物，具有至少一官能基，該官能基在加成及/或縮合反應中對除了自由基可聚合雙鍵之外的出現的組分(A1)或(A2)的該等官能基是反應性的。

- 在每一個情況中的組分(A2)包含的該等基團對組分
10 (A1)是補充的或是反應性的。不同的官能基的類型也可出現在一組分中。組分(A3)提供一組分，該組分含有進一步在加成及/或縮合反應中是反應性的基團並且該等基團能與除了自由基可聚合雙鍵之外出現的(A1)或(A2)的該等官能基反應。組分(A3)不含有自由基可聚合雙鍵。這樣的組合(A1)、(A2)、(A3)的例子可在WO 99/55785中查明。合適
15 的官能基的例子是羥基、異氰酸酯、環氧基、酸酐、羧基和嵌段的胺基。例子已經在上面被描述。

該熱固化的組分(C)的成分是例如在技術中傳統的熱固化漆或塗層系統成分。組分(C)因此可由多種成分構成。

- 20 組分(C)的例子包括從 α,β -不飽和酸和此等之衍生物衍生的寡聚物及/或聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、用丙烯酸丁酯耐衝擊改質的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯醯胺和聚丙烯腈。組分(C)的進一步的例子是一方面從具有自由羥基的聚醚、聚酯和聚丙烯酸酯衍生的胺甲酸乙

酯、聚胺酯，和另一方面從脂肪族或芳香族聚異氰酸酯衍生的胺甲酸乙酯、聚胺酯，以及此等之析出物。組分(C)因此也包括例如從被取代的丙烯酸酯衍生的可交聯的丙烯酸樹脂，例如環氧丙烯酸酯、胺甲酸乙酯丙烯酸酯和聚酯丙
 5 烯酸酯。醇酸樹脂、聚酯樹脂和丙烯酸酯樹脂以及與三聚氰胺樹脂、脲樹脂、異氰酸酯、異三聚異氰酸酯、聚異氰酸酯、聚異三聚異氰酸酯和環氧樹脂交聯的此等之修改也可是組分(C)的一成分。

組分(C)是例如大體上一基於一熱塑性塑膠或熱固化
 10 樹脂(尤其是基於一熱固化樹脂)的一形成膜的黏合劑。此等之例子是醇酸、丙烯酸、聚酯、酚、三聚氰胺、環氧和聚胺酯樹脂以及此等之混合物。此等之例子可在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991 中被查明。

15 組分(C)也可是一冷固化或熱固化黏合劑，在這個情況中一固化催化劑的加入可是有利的。加速該黏合劑的全面固化的合適的催化劑例如可在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, page 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 中查明。

20 適合作為組分(C)的黏合劑的特別的例子是：

1. 基於冷-或熱交聯的醇酸、丙烯酸酯、聚酯、環氧化物或三聚氰胺樹脂或者這些樹脂的混合物的表面塗層，選擇性地加入一固化催化劑；

2. 基於含有羥基的的丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂以及

脂肪族或芳香族異氰酸酯、異三聚氰酸酯或聚異氰酸酯的兩組分聚胺酯表面塗層；

3. 基於嵌段異氰酸酯、異三聚氰酸酯或聚異氰酸酯的一組分聚胺酯表面塗層，它在加熱時被去嵌段；也可能加入適當的三聚氰胺樹脂；

4. 基於脂肪族或芳香族胺甲酸乙酯或聚胺酯和含有羥基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂的一組分聚胺酯表面塗層；

5. 基於脂肪族或芳香族胺甲酸乙酯丙烯酸酯或在胺甲酸乙酯結構中具有自由胺基的聚胺酯丙烯酸酯和三聚氰胺樹脂或聚醚樹脂的一組分聚胺酯表面塗層，選擇性地加入一固化催化劑；

6. 基於聚酮亞胺和脂肪族或芳香族異氰酸酯、三聚異氰酸酯或聚異氰酸酯的兩組分表面塗層；

7. 基於聚酮亞胺和一不飽和丙烯酸酯樹脂或一乙醯乙酸酯樹脂或一甲基丙烯醯胺基乙醇酸酯甲基酯的兩組分表面塗層；

8. 基於含有羧基或含有胺基的聚丙烯酸酯和聚環氧化物的兩組分表面塗層；

9. 基於含有酸酐基團的丙烯酸酯樹脂和一聚羥基或聚胺基組分的兩組分表面塗層；

10. 基於含有丙烯酸酯的酸酐和聚環氧化物的兩組分表面塗層；

11. 基於聚噁唑啉和含有酸酐基團的丙烯酸酯樹脂或

不飽和的丙烯酸酯樹脂或者脂肪族或芳香族異氰酸酯、異三聚氰酸酯或聚異氰酸酯的兩組分表面塗層；

12. 基於不飽和的聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯的兩組分表面塗層；

5 13. 基於與醚化的三聚氰胺樹脂組合的熱塑性丙烯酸酯樹脂或附帶的交聯丙烯酸樹脂的熱塑性聚丙烯酸酯表面塗層；

14. 基於具有甲基丙烯鹽基和自由異氰酸酯基團的胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的表面塗層系統，和基於一個或多
10 個與異氰酸酯反應的化合物(例如自由的或被酯化的多元醇)的系統。這些的系統已經被公開在例如EP 928800中。

也可被用於組分(C)的嵌段的異氰酸酯被描述在例如
Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von
Beschichtungsstoffen, pages 159-160, Vincentz Verlag,
15 Hanover (1993)中。在其中該具有高的反應性的該NCO基團被特別的自由基的反應“嵌段”，這些化合物例如是一一級醇、酚、乙酸乙基酯、 ϵ -己內鹽胺、鄰苯二甲鹽亞胺、咪唑、肟或胺。該被嵌段的異氰酸酯在液態系統中是穩定的並且也存在羥基。在加熱中，該嵌段基團(保護基團)在此被
20 除去並且該NCO基團被自由釋放。

1-組分(1C)和2-組分(2C)系統可被用作組分(C)。這樣的系統的例子在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, pages 404-407, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1991)中被描述。

可能透過特別的改變使該組成物最佳，例如透過改變黏合劑/交聯劑的比例。這些方法對熟悉技術之人士將是被瞭解的並且在塗層技術中是傳統的。

在根據本發明的固化方法中，組分(C)較佳地是一基於
 5 丙烯酸酯/三聚氰胺(以及三聚氰胺衍生物)、2-組分聚胺酯、1-組分聚胺酯、2-組分環氧基/羧基或1-組分環氧基/羧基的混合物。這樣的系統的混合物也是可能的，例如向1-組分聚胺酯中加入三聚氰胺(或此等之衍生物)。

組分(C)較佳地是一基於具有三聚氰胺的聚丙烯酸酯
 10 或一三聚氰胺衍生物的黏合劑，或者是一基於聚丙烯酸酯或具有一未嵌段的聚異氰酸酯或聚異三聚的聚酯多元醇的系統。

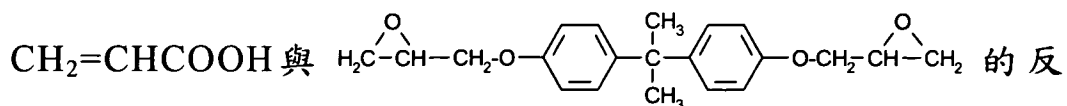
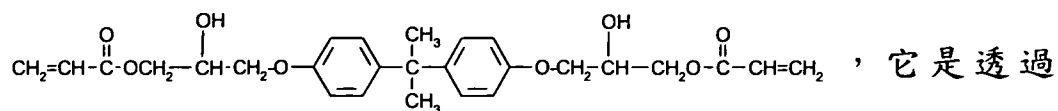
組分(C)也可包含單體的及/或寡聚的化合物，它們具有
 烯鍵型不飽和的鍵(預聚合物)，還含有至少一個或多個
 15 OH、NH₂、COOH、環氧基或NCO基團(=C1)，能與組分(C)的黏合劑及/或交聯劑成分反應。在應用和熱固化之後，該烯鍵型不飽和鍵透過UV光輻射被轉化為一經交聯的、高分子兩的形式。這樣的組分(C)的例子例如在上面提到的公開案、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed.,
 20 Vol. A18, 第451-453頁，或者在 S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva和R. Mizuguchi的Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486，或在H. Terashima and O. Isozaki 的JOCCA 1992 (6), 222中被描述。

(C1)可例如也是一含有OH基團的不飽和丙烯酸酯，例

如丙烯酸羥乙酯或丙烯酸羥丁酯或是一丙烯酸環氧丙酯。

(C1)可具有任何所欲的結構(例如它可含有聚酯、聚、聚醚等等的單元)，但有條件是它含有一烯鍵型不飽和雙鍵並且還含有自由的OH、COOH、NH₂、環氧基或NCO基團。

- 5 (C1)可例如也是透過使一環氧基官能的寡聚物與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而被得到。具有一乙烯雙鍵的OH-官能寡聚物的典型的例子是



- 10 應而被得到的。

得到組分(C1)的另一可能的方法是例如一含有僅僅一個環氧基並且在該分子內的另一位置具有一自由OH基團的寡聚物的反應。

- 15 該自由基輻射可固化可聚合組分與該熱可聚合組分(C)的量的比例在該UV-和熱可交聯配方中不是關鍵的。“雙重固化”系統對熟悉技術之人士是被瞭解的，它們會因此熟悉根據所欲用途的該自由基可交聯和熱可交聯組分的最佳混合比例。例如，該比例可在從5:95 至95:5、從20:80 至80:20 或從0:70至70:30的範圍內，例如從40:60至60:40。

- 20 “雙重固化”系統的例子，即該等系統既包含輻射可固化組分又包含熱可固化組分的例子可在尤其是US 5922473 的第6至10段中被查明。

根據本發明的該等配方還包含作為組分(a1)的非水性塗層組成物，它們是基於一氧化乾燥醇酸樹脂，該氧化乾燥醇酸樹脂含有至少一個、較佳地是兩個或多個能經過在一酸的存在下的聚合或聚縮合反應的官能基。這樣的樹脂的例子是例如在WO 99/47617中提到的乙烯基醚官能化醇酸樹脂、縮醛官能化醇酸樹脂，及/或烷氧矽烷官能化醇酸樹脂。這些經改質的醇酸樹脂可被單獨使用或者與其他醇酸樹脂組合使用。在該非水性塗層中的該醇酸樹脂組成物的至少一些是氧化乾燥的，是由於大量不飽和的脂肪族化合物(至少一些是多(元)不飽和的)的併入。

含有這些經改質的醇酸樹脂作為組分(a1)的配方可選擇性地含有除了光引發劑(b)之外的一氧化乾燥劑。合適的氧化乾燥劑是例如金屬催乾劑。被提到作為合適的催乾劑可例如是(環)脂肪族酸的金屬鹽，諸如辛酸和環烷酸，可被使用的金屬是例如鈷、錳、鉛、鋅、鈣、鋅和稀土金屬。可使用催乾劑的混合物。對鈷、鋅和鈣的金屬鹽或此等之混合物給出較佳態樣。該等催乾劑(以金屬計算)通常以從0.001wt%至3wt%的量被使用。

在某些條件下，當使用該等經改質的醇酸樹脂作為組分(a1)時，對於使用除了具有化學式(I)的鎢鹽之外的一個或多個單-或雙醯基膦氧化物光起始劑也可能是有利的。合適的單醯基-或雙醯基-膦氧化物光起始劑包括例如單醯基膦氧化物，諸如(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-二苯基膦氧化物(DAROCUR®TPO)或(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基乙氧

基磷氧化物，或者包括雙醯基磷氧化物光起始劑，諸如雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-(2,4-二戊氧基苯基)磷氧化物和雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷氧化物(IRGACURE®819)。

- 5 這些單醯基-或雙醯基磷氧化物是以一從0.5%至5%的量被有利地使用。

當組分(a1)含有經改質的醇酸樹脂時，除了該光起始劑(b)之外，也可能的是使用一氧化乾燥劑和合適的單醯基-或雙醯基磷氧化物光起始劑。

- 10 被用作組分(a1)的該等醇酸樹脂含有大量不飽和的脂肪族化合物，至少其中的一些是多(元)不飽和的。該等不飽和的脂肪族化合物較佳地被用於不飽和的脂肪族單羧酸、特別是多(元)不飽和的脂肪族單羧酸的醇酸樹脂的製備。

- 單不飽和脂肪酸的例子是肉豆蔻油酸、軟脂酸、油酸、
15 鱈油酸、芥子酸和蓖麻油酸。較佳地可使用含有共軛雙鍵的脂肪酸，諸如去氫蓖麻油脂肪酸及/或桐油脂肪酸。其他合適的單羧酸包括四氫苯甲酸和氫化或非氫化的松脂酸或者此等之異構物。如果是所欲的，在討論中的該單羧酸在該醇酸樹脂的製備中可以三酸甘油酯的全部或部分的形式
20 被使用，例如像植物油。如果是所欲的，可使用兩個或多個這樣的單羧酸或三酸甘油酯的混合物，選擇性地是在一個或多個飽和的、(環)脂肪族或芳香族單羧酸的存在下，例如，三甲基乙酸、2-乙基己酸、月桂酸、軟脂酸、硬脂酸、4-第三丁基苯甲酸、環戊甲酸、環烷酸、環己甲酸、2,4-

二甲基苯甲酸、2-甲基苯甲酸和苯甲酸。

如果是所欲的，多羧酸也可被併入該醇酸樹脂中，諸如鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、5-第三丁基間苯二甲酸、偏苯三甲酸、苯均四酸、琥珀酸、己二酸、2,2,4-三甲基己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚脂肪酸、環戊烷-1,2-二甲酸、環己烷-1,2-二甲酸、4-甲基環己烷-1,2-二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、內亞甲基環己烷-1,2-二甲酸、丁烷-1,2,3,4-四甲酸、內亞異丙基環己烷-1,2-二甲酸、環己烷-1,2,4,5-四甲酸和丁烷-1,2,3,4-四甲酸。如果是所欲的，在討論中的該羧酸可被用作酸酐或一酯的形式，例如具有1至4個碳原子的一醇的一酯。

此外，該醇酸樹脂可由二價或多價羥基化合物組成。合適的二價羥基化合物的例子是乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,12-十二基二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-戊二醇和2-甲基-2-環己基-1,3-丙二醇。合適的三醇的例子是甘油、三羥甲基乙烷和三羥甲基丙烷。具有多於3個羥基的合適的多元醇是新戊四醇、山梨醇和在討論中的該等化合物的醚化產物，諸如二三羥甲基丙烷和二-、三-和四-新戊四醇。較佳地，使用具有從3至12個碳原子的化合物，例如甘油、新戊四醇及/或二新戊四醇。

該等醇酸樹脂可透過該等成分的直接酯化而被得到，包括的選擇是那些組分的一些已經被轉化為酯二醇或聚酯二醇。該等不飽和的脂肪酸也可以一乾性油的形式被使

用，諸如亞麻子油、金槍魚油、去氫化蓖麻油、椰子油和去氫化椰子油。該轉酯作用有利地在115°C至250°C的範圍的一溫度下被進行，選擇性地是在諸如甲苯及/或二甲苯的溶劑的存在下。該反應有利地在一催化量的一轉酯催化劑的存在下進行。合適的轉酯催化劑的例子包括酸(諸如對甲苯磺酸)，鹼性化合物(諸如一胺)，或諸如氧化鈣、氧化鋅、正鈦酸四異丁酯、二丁基氧化錫和氯化三苯基苺基磷的化合物。

被用作組分(a1)部分的乙烯基醚、縮醛及/或烷氧矽烷化合物較佳地含有至少兩個乙烯基醚、縮醛及/或烷氧矽烷基團並且具有一等於或大於150的分子量。

這些乙烯基醚、縮醛及/或烷氧矽烷化合物可例如透過一市售的乙烯基醚、縮醛及/或烷氧矽烷化合物(含有一乙烯基醚、縮醛及/或烷氧矽烷基團和此外一最大的官能胺基、環氧基、巰基、異氰酸酯、丙烯酸、氫化物或羥基)與具有至少能與一胺基、環氧基、巰基、異氰酸酯、丙烯酸、氫化物或羥基反應的基團的化合物反應。作為此等的例子，被提到的化合物具有至少兩個烷氧基、異氰酸酯、羥基及/或酯基或者化合物具有至少兩個烯鍵型不飽和基團。

作為組分(a1)，對一組成物給出較佳態樣，其中經由一反應性基團透過加成該乙烯基醚、縮醛及/或烷氧矽烷化合物被共價地連接到該醇酸樹脂上，反應性基團諸如一胺基、羥基、巰基、氫化物、環氧基及/或異氰酸酯基團。為達到該目的，該等化合物必須具有至少一能形成具有出現

在該醇酸樹脂中的該等反應性基團的加合物的基團。

為使乙烯基醚基團併入該醇酸樹脂內，使用由一乙烯
 氧基烷基化合物，它的烷基基團是被一反應性基團所取
 代，諸如一羥基、胺基、環氧基或異氰酸酯基團，該反應
 5 性基團能形成具有出現在該醇酸樹脂中的一個或多個反應
 性基團的一加合物。

作為組分(a1)，對組成物給出較佳態樣，其中出現在該
 醇酸樹脂中的氧化乾性基團的數目與在一酸存在下的反應
 性基團的數目的比例是在從1/10至15/1的範圍內，尤其是從
 10 1/3至5/1。代替一單一的經改質的醇酸樹脂，也可能使用數
 個醇酸樹脂，其中一個醇酸樹脂被高度地改質並且其他醇
 酸樹脂被較少地改質或完全不被改質。

能被共價地連接到該醇酸樹脂的乙烯基醚化合物的例
 子是乙二醇單乙烯基醚、丁二醇單乙烯基醚、己二醇單乙
 15 烯基醚、三乙二醇單乙烯基醚、環己烷二甲醇單乙烯基醚、
 2-乙基己二醇單乙烯基醚、聚四氫呋喃單乙烯基醚、四乙
 二醇單乙烯基醚、三羥甲基丙烷二乙烯基醚和胺基丙基乙
 烯基醚。

加合物被形成是例如透過含有一羥基或胺基的該等乙
 20 烯基醚化合物與一過量的二異氰酸酯反應，然後是含有自
 由異氰酸酯基團的加合物與該醇酸樹脂的該等自由羥基反
 應。較佳地，使用一方法，其中首先該醇酸樹脂的該等自
 由羥基與一過量的聚異氰酸酯反應，並且然後該等自由異
 氰酸酯基團與含有一胺基或羥基的乙烯基醚化合物反應。

代替一二異氰酸酯，也可能使用一二酯。出現在該醇酸樹脂中的該等羥基與一過量的該二酯的轉酯作用，然後分別是該等剩餘的酯基與羥基官能乙烯基醚化合物或胺基官能乙烯基醚化合物的轉酯作用或轉鹼胺作用產生乙烯基醚官能醇酸樹脂。也可能在該醇酸樹脂的製備中使(甲基)丙烯酸酯基團併入該醇酸樹脂內，透過在一羥基官能(甲基)丙烯酸酯的存在下的製備，諸如甲基丙烯酸羥乙酯(HEMA)，並且然後使這樣的官能化醇酸樹脂以與一含有乙烯基醚基團的化合物和一含有一級胺基的化合物的Michael加成的方式而反應，然後使與例如一異氰酸酯化合物的反應，是為了得到一非鹼性的氮原子。

這樣一反應的例子被描述在例如WO 99/47617中。蓖麻鹼脂肪酸與二新戊四醇的轉酯反應，然後是該等自由羥基與丙二酸二乙酯和4-羥基丁基乙烯基醚以一合適的比例的轉酯作用產生適合用於組分(a1)的一乙烯基醚官能醇酸樹脂。

為了縮醛官能醇酸樹脂的製備，大體上是使用以一胺基官能化的二烷基縮醛。合適的縮醛化合物的例子包括4-胺基丁酸二甲基縮醛和4-胺基丁醛二乙基羧酸。該醇酸樹脂是透過使該胺基縮醛單體加入到一由異氰酸酯基團、以及一低沸點醇的酯基或者(甲基)丙烯酸酯基團官能化的醇酸樹脂而被改質的。該所產生的經二烷基縮醛改質的醇酸樹脂可被併入具有一高固體含量和低粘度的塗層組成物中。縮醛官能醇酸樹脂的製備也可透過使羥基縮醛與該醇

酸樹脂的該等羧基反應或透過使一二異氰酸酯或二酯化合物與該醇酸樹脂的該等羥基反應而被進行。

這種製備方法的一例子在WO 99/47617中被描述，例如一羥基官能化醇酸樹脂與丙二酸二乙酯的酯化，然後是該自由酯基與4-胺基丁醛二甲基縮醛以一合適的比例的轉酯
5 胺作用。該所產生的經縮醛改質的樹脂適合作為組分(a1)。

為了使烷氧矽烷基團併入該醇酸樹脂中，使用一具有一個或多個反應基團(它們接下來與組成該醇酸樹脂的一個或多個成分反應)的矽氧烷化合物。這些是例如具有如下
10 化學式的烷氧基矽烷： $(E)_a-Si(R_{10})_b(R_{20})_c$ ，其中

R_{10} 是烷氧基或氧伸烷基烷氧基，當E是氫時， R_{10} 是鹵素，

R_{20} 是脂肪族、脂環族或芳香族基團，並且E是氫或是一被一胺基、異氰酸酯基、巰基或環氧基取代的烷基；a是從1至3，b是從0至2，以及 $a+b+c=4$ 。
15

R_{10} 較佳地是一在烷氧基內具有從1至4個碳原子的烷氧基，以及

R_{20} 較佳地是一具有不多於18個碳原子的基團。

合適的矽氧烷的例子是3-胺基丙基三乙氧基矽烷、經聚二醇醚改質的胺基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基參-甲氧基-乙氧基乙氧基矽烷、3-胺基丙基-甲基-二乙氧基矽烷、N-2-胺基乙基-3-胺基丙基-三甲氧基-矽烷、N-2-胺基乙基-3-胺基丙基-甲基二甲氧基-矽烷、N-甲基-3-胺基-丙基-三甲氧基矽烷、3-脲基丙基-三乙氧基矽
20

烷、3,4,5-二氫咪唑-1-基-丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯
 醯氧基丙基-三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧基丙基-三甲氧基
 矽烷、3-巰基丙基-三甲氧基矽烷和3-巰基丙基-甲基-二甲氧
 基矽烷、三乙氧基矽烷、二乙氧基甲基矽烷、二甲氧基甲
 5 基矽烷、三甲氧基矽烷、三氯矽烷、三碘矽烷、三溴矽烷、
 二氯甲基矽烷和二溴甲基矽烷。

該醇酸樹脂可例如可透過一經胺基改質的烷氧矽烷插
 入一經一低沸點醇的聚異氰酸酯或一聚酯改質的醇酸樹脂
 內而被改質。氮化物官能的烷氧矽烷可被直接連接到該醇
 10 酸樹脂，也就是，無需由諸如一二異氰酸酯或二酯的連接
 分子改質，透過把一含有一矽烷基氮化物基團的化合物加
 入到在該醇酸樹脂內的一烯鍵型的不飽和基團中。該加成
 是透過一過渡金屬被催化的。在此方法中，較佳地是使用
 一鹵化的矽烷基氮化物，並且為了終止該加成反應能夠，
 15 用一低沸點醇轉化為一烷氧矽烷化合物。該加成反應有利
 地在缺少空間受阻基團下被進行並且當該等烯鍵型不飽和
 基團是端基時繼續以最佳方式進行，如在該情況中，例如
 是用10-十一烯甲酸的酯。

經烷氧矽烷改質的醇酸樹脂的製備的例子在WO
 20 99/47617中描述。一羥基官能醇酸樹脂與丙二酸二乙酯的
 酯化，之後是自由酯基與3-胺基丙基三乙氧基矽烷以一合
 適的比例的轉醯胺作用產生一經烷氧矽烷改質的醇酸樹
 脂。經羥基改質的醇酸樹脂也可與一過量的異佛酮二異氰
 酸酯反應，之後是該等自由異氰酸酯基團與3-胺基丙基三

乙氧基矽烷反應。透過所描述的該等方法得到的兩種經烷氧基矽氧烷改質的醇酸樹脂適合用於組分(a1)中。

當自由基可聚合組分被加入根據本發明的配方中時，可有利的是也加入一合適的自由基光起始劑或這些光起始劑的一混合物，例如二苯基酮和此等之衍生物、從Lamberti購買的ESACURE TZT[®]、2,4,6-三甲基二苯基酮和4-甲基二苯基酮的一混合物、Darocur[®]BP、二苯基酮、4-甲基二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮、3-甲基-4'-苯基-二苯基酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基二苯基酮等等，苯乙酮和此等之衍生物，例如1-羥基-環己基-苯基-酮(IRGACURE[®]184)或IRGACURE[®]500 (IRGACURE[®]184與二苯基酮的一混合物)；或2-羥基-2-甲基-1-苯基-並同(DAROCUR[®]1173)、2-羥基-1-[3-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯基]-1,1,3-三甲基-二氫茚-5-基]-2-甲基-丙-1-酮，4-芳醯基-1,3-二氧戊環， α -羥基-或 α -胺基苯乙酮，諸如，例如2-甲基-1-[4-(甲硫)苯基]-2-嗎啉丙-1-酮(IRGACURE[®]907)，2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁酮-1(IrGACURE[®]369)，2-二甲胺基-2-(4-甲苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁-1-酮(IRGACURE[®]379)，1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE[®]2959)，2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE[®]651)，2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮 (IRGACURE[®]127)，2-苄基-1-(3,4-二甲氧基-苯基)-2-二甲胺基-丁-1-酮，2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苯氧基]-苯基}-2-甲基-

丙-1-酮，由 F.Lamberti 提供的 ESACURE®KIP，2-羥基-1-{1-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯基]-1,3,3-三甲基-二氫茚-5-基}-2-甲基-丙-1-酮；安息香烷基醚和二苯乙二酮縮酮，諸如，例如二苯乙二酮二甲基縮酮、苯基乙醛酸酯和此等之衍生物，例如，氧-苯基-乙酸2-[2-(2-氧-2-苯基-乙醯氧)-乙氧基]-乙基酯(IRGACURE®754)，單-或雙-醯基磷氧化物，諸如，例如(2,4,6-三甲基-苯甲醯基)-苯基-磷氧化物(DAROCUR®TPO)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)磷氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基-磷氧化物(10 IRGACURE®819)或雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-(2,4-二戊氧基苯基)磷氧化物。

DAROCUR 和 IRGACURE 化合物是從 Ciba Specialty Chemicals 購買的。

其他額外的組分可是例如羥基官能組分，諸如醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、含有羥基的聚胺酯、蓖麻油等等。此等的例子包括脂肪族和脂環族多元醇，諸如具有較佳地2至12個碳原子的伸烷基二醇，例如乙二醇，1,2-或1,3-丙二醇，1,2-、1,3-或1,4-丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，十二烷二醇，二甘醇，三甘醇，具有分子量較佳地從200至20 1500的聚乙二醇，1,3-環戊二醇，1,2-、1,3-或1,4-環己二醇，1,4-二羥基甲基環己烷，甘油，參(β-羥基乙基)胺，三羥甲基乙烷，三羥甲基丙烷，新戊四醇、二新戊四醇和山梨醇。該等多元醇可部分地或全部地被一個或被不同的不飽和羧酸酯化，可能對於部分酯中的該等自由羥基被改質，例如

被其他羧酸醚化或酯化。這些酯的例子包括：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、伸丁二醇三甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、新戊四醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇二丙烯酸酯、二新戊四醇三丙烯酸酯、二新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇五丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、三新戊四醇八丙烯酸酯、新戊四醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、二新戊四醇二甲基丙烯酸酯、二新戊四醇四甲基丙烯酸酯、三新戊四醇八甲基丙烯酸酯、新戊四醇二伊康酸酯、二新戊四醇三伊康酸酯、二新戊四醇五伊康酸酯、二新戊四醇六伊康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二伊康酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、經新戊四醇改質的三丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、寡酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯和甘油三丙烯酸酯、1,4-環己烷二丙烯酸酯、具有一分子量從200至1500的聚乙二醇的雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯，或此等之混合物。

該等具有化學式I的銻鹽化合物也可被使用例如作為用於含有矽氧烷基團的樹脂的光活化硬化劑。這些樹脂可例如經過由經酸催化的水解的方式的自縮合或用一第二樹脂組分而被交聯，諸如，例如一多官能醇、一含有羥基的

丙烯酸或聚酯樹脂、一部分被水解的聚乙烯縮醛或一聚乙烯醇。該聚矽氧烷的聚縮合的類型在例如 J.J. Lebrun, H. Pode, *Comprehensive Polymer Science* Vol. 5, page 593, Pergamon Press, Oxford, 1989 中被描述。

- 5 在酸的作用下在一顯影劑中溶解度增加的化合物的例子，這些化合物也就是組分(a2)包括可透過例如下面的單體的共聚合得到的寡聚物、聚合物和共聚物：非環狀或環狀二級和三級的(甲基)丙烯酸烷基酯，諸如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸3-氧-環己酯、四氫吡喃(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸降莖酯、甲基丙烯酸異莖酯、5-降莖烯-2-第三丁基酯、8-乙基-8-三環癸基(甲基)丙烯酸酯、(2-四氫吡喃基)氧降莖基醇丙烯酸酯、(2-四氫吡喃基)氧甲基三環十二烷甲醇甲基丙烯酸酯、三甲基矽烷基甲基(甲基)丙烯酸酯、(2-四氫吡喃基)氧降莖醇丙烯酸酯、(2-四氫吡喃基)氧甲基三環十二烷甲醇甲基丙烯酸酯、三甲基矽烷基甲基(甲基)丙烯酸酯、鄰-/間-/對-(3-氧環己氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-四氫吡喃基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-金剛烷基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-環基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-降莖氧苯乙烯；非環狀或環狀烷氧基羰基苯乙烯，諸如鄰-/間-/對-丁氧基羰基苯乙烯、鄰-/間-/對-(3-氧環己氧羰基)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基)苯乙烯、鄰-/間-/對-四氫吡喃氧羰基苯乙烯、鄰-/間-/對-金剛烷基氧羰基苯乙烯、鄰-/間-/對-

- 環己氧羰基苯乙烯、鄰-/間-/對-降莰氧羰基苯乙烯；非環狀或環狀烷氧基羰基氧苯乙烯，諸如鄰-/間-/對-第三丁氧羰基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-(3-氧環己氧羰基氧)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基氧)苯乙烯、鄰-/間-/對-四氫吡喃氧羰基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-金剛烷氧羰基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-環己氧羰基氧苯乙烯、鄰-/間-/對-降莰氧羰基氧苯乙烯；非環狀或環狀烷氧基羰基烷氧基苯乙烯，諸如鄰-/間-/對-丁氧羰基甲氧基苯乙烯、對-第三丁氧羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-(3-氧環己氧羰基甲氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基甲氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-四氫吡喃氧羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-金剛烷基氧羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-環己氧羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-降莰氧羰基甲氧基苯乙烯、三甲基矽氧基苯乙烯、二甲基(丁基)矽氧基苯乙烯；不飽和的乙酸烷基酯，諸如乙酸異丙酯和此等之衍生物、5-降冰片烯基-2-第三丁基酯；還有攜帶具有低活化能的酸不穩定基團的單體，諸如，例如對-或間-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基乙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基乙氧基)苯

乙烯、對-或間-(1-乙氧基乙氧基)甲基苯乙烯、對-(1-乙氧基
 基苯基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正乙氧基-1-甲基乙氧基)
 苯乙烯、對-或間-(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、
 對-或間-(1-正丙氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正丙氧基
 5 乙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-異乙氧基-1-甲基乙氧基)
 苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、
 對-或間-(1-異丙氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基
 乙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基丙氧基)
 苯乙烯、對-或間-(1-異氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯、對
 10 -或間-(1-異丙氧基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基丙
 氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-正丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙
 烯、對-或間-(1-正丁氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丁氧
 基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-第三丁氧基-1-甲基乙
 氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙
 15 烯、對-或間-(1-異戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間
 -(1-正己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-環己氧基-1-
 甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-三甲基矽氧烷基-1-甲基乙
 氧基)苯乙烯、對-或間-(1-三甲基矽氧烷基-1-甲基乙氧基)
 甲基苯乙烯、對-或間-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對
 20 -或間-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、對-或間-(1-甲
 氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基)
 基苯乙烯、對-或間-(1-三甲基矽氧烷基-1-甲基乙氧基)苯乙
 烯、對-或間-(1-三甲基矽氧烷基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙
 烯。具有烷氧基烷基酯酸不穩定基團的聚合物的進一步的

例子可在US 5225316和EP 829766中查明。具有縮醛保護基的聚合物的例子例如在US 5 670 299、EP 780 732、US 5 627 006、US 5558976、US 5558971、US 5468589、EP 704762、EP 762206、EP 342498、EP 553737以及在ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55 (1995)、J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997), pp. 571-578、J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 12, no. 4 (1999) pp. 591-599以及在“Proceedings of SPIE”, Advances in Resist Technology and Processing XVII, Vol. 3999, Part One, pp. 579-590, 28. Feb.-1. March 2000中被描述。可是，該等適合於根據本發明的組成物不被限制在此。

當合適時，具有一酸性不穩定基團的該等單體也是被其他不攜帶酸不穩定基團的自由基可聚合單體共聚合的，諸如，例如苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、4-羥基-苯乙烯、4-乙醯氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙基環己醇、降莖烯、乙基降莖烯和順丁烯二酸酐，是為了建立特定的溶解度性質和黏附性質。選擇性地，該等酸不穩定基團可僅僅其後被引入一聚合物類似的反應中。對於熟悉技術之人士也被瞭解的是在這樣一聚合物類似反應之前該預聚合物可以作為目標的方式被改質，例如透過部分氫化、部分烷基化、部分乙醯化。即，具有酸不穩定基團的該聚合物在每一個情況中必須是透過共聚從單體而被合成。

也可能引起酸不穩定交聯，例如在H.-T. Schacht, P.

Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz and A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), pp. 78-94, 1997、H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth and J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol.9, (1996), 573-586中被描述。這樣的經酸交聯的系統在從熱穩定性的觀點的保護應用中是較佳的。這樣的酸不穩定交聯也可透過含有酚基的聚合物(諸如, 例如4-羥苯乙烯共聚物)與二-和多官能乙烯基醚的反應而被得到。

在與酸的反應中在一鹼性顯影劑中能增加其溶解度的組分(a2)的其他例子是單體化合物, 諸如, 例如羧酸和含有酚基的化合物, 其中該羧酸基或酚OH基分別被酸不穩定保護基嵌段。這樣的酸不穩定嵌段可例如被該羧基轉化為一第三丁基酯基、一2-甲基-2-金剛烷基酯基、一8-乙基-8-三環癸基酯基、一四氫吡喃酯基或其他酸可裂解直接而被影響。酚OH基可被根據已知的方法例如被轉化至酸可裂解的第三丁基碳酸酯基、矽烷基醚、縮醛基和縮酮基而被嵌段。

本發明也是關於一幅射敏感組成物, 其中組分(a2)是至少一選自由如下群組構成之化合物: 脂環族共聚物、含有4-羥基-苯基的共聚物、含有順丁烯二酸酐的共聚物和含有丙烯酸、含有丙烯酸酯和含有甲基丙烯酸酯的共聚物, 但有條件是在與一酸反應之後這些共聚物攜帶能增加在一鹼性顯影劑中的該聚合物的溶解度的官能基。

在根據本發明的該等組成物中, 以該組成物計, 該光引發劑(b)有利地是以從0.05%至15%的量被使用, 例如從

0.5%至10%，較佳地是從1%至5%。

根據本發明的該等組成物也可被用於很多應用中，例如在陽離子輻射可固化的列印墨水中，在陽離子輻射可固化塗層化合物中(可被著色或不被著色)，在陽離子輻射可固
5 化黏合劑、塗層和模型中，包括玻璃加強纖維和碳加強纖維組成物和印刷電路板的內層與外層。

根據本發明的該等組成物也包括黏合劑，如被用於例如數位光碟(DVD)製造的黏接(DVD連接)並且在例如如下專利中所描述：WO 99/66506、WO 99/63017、JP 11241055
10 A2 Heisei、JP 11181391 A2 Heisei、WO 98/31765，以及同樣作為輻射可固化膠粘劑用於軟包裝(見，例如US 5328940)、光學黏合劑(例如，德國專利申請案 DD 225985)和壓感黏合劑(例如，US 4988741和EP 1158870)。

根據本發明的該等組成物被有利地使用，其中有一用於硬塗層、黏接或經光聚合尺寸穩定的三維模型(例如，用於快速原型設計)的需要，具有對紙、玻璃、金屬、矽、聚碳酸酯、丙烯酸酯聚合物和其他聚合物基材好的黏附性，並且在固化時顯示出僅有的輕微的收縮。

取決於根據本發明的具有化學式I的該等化合物的應
20 用的種類，可有利的是加入合適的其他添加劑、敏化劑及/或光引發劑。這些添加劑、敏化劑和光引發劑是技術中是慣例的並且對於熟悉技術之人士是被瞭解的。

較佳態樣因此也是對於如上所描述的一組成物被給出，包含除組分(a1)或(a2)和(b)外，額外的添加劑(c)及/或

敏化劑化合物(d)和選擇性地另外的光引發劑(e)。

該等可光聚合的混合物可包含除光引發劑之外的各種添加劑(c)。此等的例子包括熱抑制劑、光安定劑、光亮劑、填料和顏料，以及白色和彩色的顏料、染料、抗靜電劑、助黏劑、潤濕劑、流動輔助劑、潤滑劑、蠟、抗黏劑、分散劑、乳化劑、抗氧化劑；填料，例如滑石、石膏、矽酸、金紅石、碳黑、氧化鋅、氧化鐵；催化劑、增稠劑、消光劑、消泡劑和其他例如在漆和塗層技術中的傳統的輔料。

該等配方也可包含染料及/或白色或材料顏料作為額外的添加劑(c)。取決於所欲的用途，可能既使用無機顏料又使用有機顏料。這樣的添加劑對於熟悉技術之人士是被瞭解的；此等的一些例子是二氧化鈦顏料，例如金紅石或銳鈦礦的二氧化鈦顏料，碳黑，氧化鋅(諸如鋅白)，氧化鐵，(諸如氧化鐵黃、氧化鐵紅)，鉻黃，鉻綠，鎳鈦黃，群青，鈷藍，鈇酸鈹，鎘黃和鎘紅。無機顏料的例子是單-或雙-偶氮顏料，以及此等之金屬錯合物，酮鈦菁顏料，多環顏料，諸如，例如茈、蔥醌、硫靛、喹吖酮和三苯甲烷顏料，以及二酮吡咯並吡咯、異吲哚啉酮，例如，四氯異吲哚啉酮、異吲哚啉，二噁吡，苯並咪唑酮和喹啉黃顏料。

該等顏料在該等配方中可被單獨使用或以混合物被使用。取決於所欲的用途，被加入該等配方中的該等顏料是在技術中慣例的量，以全部重量計，以從1wt%至60wt%的量，或從10wt%至30wt%的量。

該等配方可例如也包含一廣泛種類的有機染料。此等

的例子包括偶氮染料、次甲基染料、蒽醌染料和金屬錯合物染料。以全部重量計，慣例的濃度是例如從0.1%至20%，尤其是從1%至5%。

被加入的該等顏料、隱形顏料或染料或者這些顏料和染料的不同地被著色的前驅物可被這樣選擇，使得在從該碘鎂鹽形成的酸的存在下，由於輻射，它們進行一顏色改變。這些組成物繼而顯示出透過顏色改變它們被輻射並且被使用，例如作為輻射劑量的指示，例如，用於UV輻射、電子束、X射線等等。

添加劑的選擇會取決於討論中的用途的領域以及對於該領域所欲的性質。上面描述的該等添加劑(c)在技術中是慣例的並且因此在技術中以慣例的量被使用。

作為組分(c)的根據本發明的該等組成物也可包含為得到具有化學式I的該等化合物的一安定劑，例如，來自受阻的硝基或亞磷酸酯類型如例如在WO 05/070989中被描述為用於碘鎂鹽安定劑。對於該安定劑化合物的例子是有機磷安定劑，如在例如US 6444733中描述的，其揭露內容在本文被併入為參考資料。有機磷安定劑是被瞭解的並且很多是可以購買的。對於該等安定劑化合物的其他例子是受阻硝基安定劑，或受阻氮氧化物，它們在技術中是被充分瞭解的並且例如在US 6337426和US 5254760中被揭露，該等專利的相關揭露內容在本文被併入為參考資料。

用於該等具有化學式I的鎂鹽的其他合適的安定劑(c)是例如在WO 99/35188中被揭露的。例子是第三和空間受阻

的胺，諸如TINUVIN® 產品(由Ciba Specialty Chemicals提供)，特別是TINUVIN® 144和TINUVIN® 292。為該等陽離子配方的安定的其他可能的是例如在EP專利申請案第06122783.1號中所揭露的，該揭露內容在本文被併入為參考資料。

光聚合的加速也可透過加入作為進一步的添加劑(d)的光敏化劑而被影響，光敏化劑移動或擴大光譜靈敏度。特別是芳香族羰基化合物，諸如，例如二苯基酮、噻噸酮，以及特別同樣是異丙基噻噸酮，啡噻吡衍生物，蔥醌和3-
10 醯基香豆素，衍生物，聯三苯，桂皮酮，和3-(芳醯基亞甲基)-噻唑啉，樟腦醌，以及同樣是曙紅，玫瑰紅和原藻紅染料，和蔥衍生物，諸如，例如9-甲基蔥、9,10-二甲基蔥、9,10-二乙氧基蔥、9,10-二丁氧基蔥、9-甲氧基蔥、9-蔥甲醇，特別是9,10-二甲氧基-2-乙基-蔥、9,10-二丁氧基蔥和
15 9,10-二乙氧基蔥。進一步合適的光敏化劑例如在WO 98/47046中提到。本發明的主題也是如上所描述的輻射敏感組成物，此外是組分(a1)或(a2)和(b)，包含至少一敏化劑化合物(d)，特別是二苯基酮、噻噸酮、蔥或此等之衍生物。

合適的光敏化劑(d)的進一步的例子在WO 06/008251
20 的第36頁的第30行至第38頁的第8行中被揭露，該專利的揭露內容在本文被併入為參考資料。

也可能在該組成物中使用電子予體化合物，諸如，例如烷基胺和芳基胺予體化合物。這樣的化合物是例如4-二甲胺苯甲酸、4-二甲胺苯甲酸乙酯、3-二甲胺苯甲酸、4-

二甲胺安息香、4-二甲胺苯甲醛、4-二甲胺苯甲腈和1,2,4-三甲氧基苯。以該配方計，這些予體化合物較佳地被以0.01%至5%的濃度被使用，尤其是在0.05%至0.50%的濃度中。

- 5 如上所描述的該等敏化劑(d)在技術中是慣例的並且因此
在技術中以慣例的量被使用，以該組成物計，較佳地是
從0.05%至5%的一濃度，尤其是在0.1%至2%的一濃度中。

根據本發明的該等組成物還可包含進一步的光起始劑
(e)，諸如，例如陽離子光起始劑、光成酸物質和自由基光
10 起始劑作為共起始劑，是以從0.01%至15%的量，較佳地是
從0.1%至5%。

陽離子光起始劑和成酸物質的例子是磷鹽、重氮鹽、
吡啶鹽、碘鎗鹽，諸如，例如叻基茴香基碘鎗四(五氟苯基)
硼酸鹽、4-[(2-羥基-四癸氧基)苯基]苯基碘鎗六氟鎂酸鹽或
15 六氟磷酸鹽(SarCat[®] CD 1012; Sartomer)、叻基茴香基碘鎗
六氟磷酸鹽、4-異丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎗六氟磷酸鹽
(IRGACURE[®] 250, Ciba Specialty Chemicals)、4-辛氧基苯基
-苯基碘鎗六氟磷酸鹽或六氟鎂酸鹽、雙(十二基苯基)碘鎗
六氟鎂酸鹽或六氟磷酸鹽、雙(4-甲基苯基)碘鎗六氟磷酸
20 鹽、雙(4-甲氧基-苯基)碘鎗六氟磷酸鹽、4-甲基苯基-4'-乙
氧基苯基碘鎗六氟磷酸鹽、4-甲基苯基-4'-十二基苯基碘鎗
六氟磷酸鹽、4-甲基苯基4'-苯氧基苯基碘鎗六氟磷酸鹽。
提到的全部該等碘鎗鹽、具有其他陰離子的化合物當然也
是合適的；進一步的可得到的鎗鹽例如是商品名為

CYRACURE® UVI-6990、CYRACURE® UVI-6974 (Union Carbide)、DEGACURE® KI 85 (Degussa)、SP-55、SP-150、SP-170 (Asahi Denka)、GE UVE 1014 (General Electric)、SarCat® KI-85 (=三芳基鎢六氟磷酸鹽；Sartomer)、SarCat®
 5 CD 1010 (=混合的三芳基鎢六氟鎘酸鹽；Sartomer)、SarCat® CD 1011(=混合的三芳基鎢六氟磷酸鹽；Sartomer)；芳茂鐵鹽，例如(η^6 -異丙基苯)(η^5 -環戊二矽烯-鐵-II六氟磷酸鹽，硝基苄基磺酸鹽，烷基-和芳基-N-磺醯氧亞胺和進一步已知的烷基磺酸酯、鹵代烷基磺酸酯、1,2-二磺、肟磺酸酯、安息香甲苯磺酸酯、苄基磺醯氧基-2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-
 10 丙酮和進一步已知的 β -酮磺、 β -磺基磺、雙(烷基磺基)-二偶氮基甲烷、雙(4-第三丁基苯基磺基)-二偶氮基甲烷、苯甲醯基-苄-二偶氮基甲烷、亞胺磺酸酯和亞胺磺酸酯和三氯甲基-s-三氮唑和其他含有鹵代烷基的化合物。進一步合適的潛
 15 光酸(b1)的例子包括在WO 04/074242中第38頁的第10行至第41頁的第14行中給出的陽離子光起始劑和形成酸的物質，以及在WO 04/074242的該等例子中所揭露的該等化合物，該專利的相關揭露內容在本文被併入為參考資料。

作為共起始劑的自由基光起始劑的例子是如上所描述的化合物。
 20

根據本發明的該等化合物可被用於多種目的，例如印刷油墨，諸如網板印染油墨、柔印油墨或平印油墨，作為清噴漆，作為著色表面塗層組成物，作為白色表面塗層組成物，例如用於木材或金屬，作為粉末塗層組成物，作為

顏料，尤其是用於紙、木材、金屬或塑膠，作為日光可固化塗料，用於標記結構和道路、用於照片複製方法、用於全像記錄材料、用於圖像記錄方法或用於由有機溶劑顯影或使用水性鹼介質的印刷版，在用於網板印刷的遮罩的生產中，作為牙科填充化合物，作為輻射可固化黏合劑，作為壓感黏合劑，作為抗黏塗層，作為層壓樹脂，作為光阻劑，例如電阻劑、蝕刻阻劑或永久性保護層、液態膜和幹膜，作為光可構造介質，以及作為電子回路的阻焊層，作為用於任何種類的螢幕的彩色濾光片製造中或在電漿顯示和電場發光顯示製造中用於生產結構的阻劑，在光開關、光柵(干涉光柵)的製造中，在電子元件的塗層或密封中，例如，作為電絕緣化合物，或作為用於光纖的塗層，用於線圈塗層，作為用於UV輻射、X-射線和電子束的指示系統，以及在三維物件(例如，用於立體雕刻和用於例如由玻璃或碳或石墨纖維加強的複合物的複合物)的製造中。這些組成物也適合用於光學透鏡的製造，例如接觸透鏡或Fresnel透鏡，並且同樣適合於醫學儀器、助劑或移植體的製造。

根據本發明的該等光可固化組成物適用於例如作為用於所有種類的基材的塗層材料，基材例如木材、紡織品、紙、陶瓷、玻璃、大理石、塑膠，諸如聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚烯烴或乙酸纖維素，特別是膜的形式，以及金屬，諸如Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg或Co以及GaAs、Si或SiO₂，一塗層被施加到其上，或透過成像曝光，一圖像

被施加到其上，或者一構造化的阻劑層被施加到其上。

該等基材的塗層可透過向該基材施加一液態組成物、一溶液或一懸浮液而被影響。在一溶液中的溶劑和濃度的選擇主要是由該組成物的性質和由該塗敷方法決定。該溶劑應該是惰性的，即它不應參與任何有關該等組成物的化學反應並且在該塗敷操作之後在乾燥的時候應該能再次被除去。

合適的溶劑的例子是酮、醚和酯，諸如甲基乙基酮、異丁基甲基酮、環戊酮、環己酮、2-庚酮、甲基戊基酮、N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二噁烷、四氫呋喃、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、乙酸正丁酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、碳酸丙烯酯和3-乙氧基-丙酸乙酯。

在該等基材的塗敷之後，該溶劑大體上透過乾燥被除去。

該配方是透過已知的塗敷方法被均一地塗敷到一基材上，例如透過旋轉塗布、浸漬、刮刀塗布、簾傾倒、刷應用或噴射，尤其是透過靜電噴塗和反向塗布，並且透過電泳沉澱。也可能使該光敏層施加到一臨時的柔軟載體上並且繼而透過經由積層轉換該層塗敷該最終基材，例如一銅積層的印刷電路板。

被施加的量(層厚度)和基材的種類(層載體)是取決於所欲的用途的領域。該層厚度的範圍大體上包括從約 $0.1\mu\text{m}$ 至大於 $100\mu\text{m}$ 的數值，較佳地是從 0.5 微米至 50 微米。在三

維物件的製造中，例如透過立體雕刻，得到的該等物件的該等尺寸僅僅是透過該曝光裝置的大小而被限制。

根據本發明的該等輻射敏感化合物被用於例如作為負光阻劑，這些負光阻劑具有非常高的光敏性並且可在一水性鹼介質中被顯影而無需膨脹。它們適合作為用於電子學的光阻劑，諸如電阻劑、蝕刻阻劑，以及在液態和幹膜中、阻焊劑、在用於任何種類的顯示的彩色濾光片的生產中的阻劑、或者在電漿顯示和電場發光顯示的製造中為形成結構、在印刷板的製造中(例如平板印刷板)，在用於凸版印刷、平臺印刷、凹紋引述、柔印的印刷或網板印刷模子的製造中，凸版印刷副本的製造，例如用於盲人點字法中文本的製造、用於郵票的製造、用於模子的蝕刻的用途或者用於積體開關電路製造的一微阻蝕劑。該等組成物也可被用作光可構造介質、用於灌封材料或者作為電腦晶片、印刷電路和其他電元件或電子元件的製造的絕緣塗層。用於該等經塗敷的基材的可能的層載體和加工條件可因此變化。

根據本發明的該等化合物也可被用於單層或多層材料的製造中，單層或多層材料是用於圖像記錄或圖像複製(副本、複製)，可是單色的或多色的。被包括在此的是用於資訊的全像儲存的材料，例如用於全像圖像或三維全像資料儲存。這些材料也可被用於彩色測試系統。在此技術中也可能使用包含微膠囊的配方，並且為了產生該，一熱步驟是在該曝光步驟之後進行。這樣的系統和技術以及它們的

用途例如在US 5376459中被描述。

為得到資訊的攝影記錄，使用例如聚酯、乙酸纖維素或經塑膠塗敷的紙的膜；對於平板印刷模子，使用特別經處理的鋁；對於印刷電路的製造，使用經銅塗敷的層壓板；

5 並且對於積體開關電路的生產，使用矽晶片。用於攝影材料和平板印刷模子的層厚度大體上是從約 $0.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，並且對於印刷電路是從 $1.0\mu\text{m}$ 至約 $100\mu\text{m}$ 。

本發明也是關於具有化學式I的化合物的用途，這些化合物在表面塗層組成物、印刷油墨、印刷板、牙科化合物、

10 立體雕刻樹脂、黏合劑、抗黏塗層、彩色濾光片、保護材料或圖像記錄材料的製造中作為輻射敏感酸予體。

本發明也是關於一經塗敷的基材，該基材在具有根據本發明的一組成物的至少一表面上被塗敷，並且也是關於凸版印刷圖像的生產的方法，其中根據本發明的一組成物

15 被施加到一基材並且繼而被曝光成像。

該表述“成像曝光”包括經由一包含一預先決定的圖像的遮罩的輻射，例如一複製底片、一金屬遮罩、在一透明載體上的一銘版，透過一鐳射束的方式而輻射，該鐳射束是例如由一電腦控制而移動的，覆蓋經塗敷的基材表面

20 並且由此方式產生一圖像，以及用經電腦控制的電子束(CTP)而輻射。圖像也可透過在兩個束或圖像之間的干涉而產生，例如為得到全像用途。也可能使用液晶遮罩，液晶遮罩能透過逐個的像素而產生數位圖形，例如在A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre的Journal of Photochemistry and

Photobiology A: Chemistry 1997, 107, pp. 275-281 和 K.-P. Nicolay的 Offset Printing 1997, 6, pp. 34-37中被描述。

如已經被提到的，具有化學式I的該等化合物也可特別被用於作為光阻劑中的酸予體。阻劑系統可透過包含具有化學式I的化合物的配方的可成像曝光可一接下來的顯影步驟而被得到。該術語“光阻劑”沒有被限制在該等化學增強的阻劑，但是包括全部阻劑材料，其中反應是透過酸的輻射化學產生而被引發，並且在顯影步驟中，導致被曝光和非曝光的區域之間的溶解度的差異。例如，同樣被包括的是在一水性介質中可被加工的阻劑，例如在US 5998092中和在SPIE, Vol. 3999, pp. 569-578 (2000)中被描述，以及基於一頻哪醇重排的阻劑是例如在SPIE, Vol. 3999, pp. 62-73 (2000)中被描述的。

因此，本發明也是關於一光阻劑，該光阻劑包含具有化學式I的一化合物，它作為輻射敏感酸予體。

一化學增強的光阻劑被理解為作為一阻劑配方，其中該輻射敏感組分提供一催化量的酸，該酸依次催化該阻劑的至少一酸敏感組分的一化學反應。這導致該阻劑的被輻射和未被輻射的區域的溶解度的差異。由於該方法的催化本質，一酸分子能引起在很多位點的反應，因為它經由該反應性聚合物基質從一反應位點到下一個反應位點擴散，假如它不被次級反應捕捉或破壞。甚至一低的酸濃度因此對得到在該阻劑的被輻射和未被輻射區域的溶解度很大差異是充分的。因此大體上對於加入僅僅一少量的潛在性酸

化合物是充分的。可是，必要的是直到潛在性酸予體被輻射它們是化學穩定的和熱穩定的。對於該等潛在性催化劑也必要的是在該液態阻劑配方和該固態阻劑膜中是易溶的，是為了避免粒子的形成，這些粒子會負面影響在微電子加工方法中該等阻劑的用途。

從上面談到的清楚的是該潛在性酸予體的化學和熱穩定性對於其在化學增強的光阻劑中的用途是必要的。

在該阻劑中的曝光和未曝光區域之間溶解度的差異(是由於經酸催化的反應的作用)取決於在該阻劑中的該等其他組分。如果根據本發明的該等組分包含在輻射之後以及選擇性地在熱後處理之後增加在該顯影劑內的該組成物的溶解度的組分，那麼它是一正光阻劑。

本發明因此也是關於一正光阻劑。

可是，如果在輻射之後並且選擇性地在熱後處理之後該組成物的該等組分降低了在該顯影劑中的溶解度，那麼它是一負光阻劑。

本發明因此也是關於一負光阻劑。

化學增強的光阻劑的一綜述可在例如 H. Ito, IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. 1/2, page 69 (1997); H. Ito, SPIE Vol. 3678, page 2 (1999) 中被查明；有關負阻劑的可在 J.M. Shaw *et al.* IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. 1/2, page 81 (1997) 中查明。

合適的負的和正的例如化學增強的阻劑配方在 WO 04/074242 的第 19 頁的最後一段至第 38 頁的第 7 行被揭露，

其中根據本發明的具有化學式I的該等化合物可被使用作為潛光的酸予體。該揭露內容在本文被併入為參考資料。

明顯的是同樣是在阻劑配方中慣例的添加劑(c)可被加入到相應的配方中，這些配方包含根據本發明的具有化學式I的一化合物。這樣的添加劑的例子被用於光阻劑中的是對熟悉技術之人士瞭解的慣例的量，並且這樣的添加劑的例子是例如顏料、染料、塑化劑、表面活性劑、流動改進劑、潤濕劑、助黏劑、搖變劑、著色劑、填料、溶解加速劑、光譜敏感劑、酸增殖劑、光敏劑和有機鹼性化合物。此外，溶解和表面活性劑可被加入。一完全的揭露內容在WO 04/074242中的第41頁的第15行至第45頁的第14行被給出。該揭露內容在本文被併入為參考資料。

為了製備一光阻劑，適合在一溶劑中的根據本發明的該等組成物被施加到一基材上，該溶劑是透過加熱被蒸發並且該經塗敷的基材是對電磁輻射曝光，例如一鐳射。

在曝光之後並且如果是必要的在熱處理之後，該組成物的該等被曝光的位點(就該正阻劑來說)或該組成物的未被曝光的位點(就該負阻劑來說)是以大體上對熟悉技術之人士瞭解的方式使用一顯影劑而被除去的。選擇性地，在該顯影步驟之前，一進一步的加熱步驟被操作。一完全的揭露內容在WO 04/074242的第45頁的第5行至第47頁的第8行被給出。該揭露內容在本文被併入為參考資料。

因此，本發明也是關於一種透過如下步驟製造一光阻劑的方法

- (1)使一如上所描述的組成物施加到一基材上；
- (2)使該組成物加熱至一從60°C至160°C的溫度；
- (3)用一從150nm至1500nm波長的光操作可成像曝光；
- (4)選擇性的使該組成物加熱至一從60°C至160°C的溫

5 度；以及

- (5)接下來用一溶劑或一水性鹼性顯影劑顯影。

本發明也是關於使用如上所描述的具有化學式I的化合物，它們在陽離子或酸催化可聚合或者可交聯的化合物的聚合或交聯中作為潛光的酸予體，或者增加在酸的作用下能增加在一顯影劑中的溶解度的化合物的溶解度，並且也是關於一種用於在電磁輻射的作用下，陽離子或酸催化可聚合或者可交聯化合物的光聚合或交聯的方法，在該方法中一具有化學式I的化合物被用作潛光的酸予體。

本發明的一進一步的標的是一種如上所描述的在表面塗層組成物(包括耐劃塗層、耐沾汙塗層、防霧塗層、耐沾汙塗層、耐腐蝕塗層)、粉末塗層組成物、印刷油墨、非衝擊印刷油墨(包括噴墨印刷油墨印刷板)、牙科化合物(包括複合物)、立體雕刻樹脂、黏合劑、抗黏塗層(分離塗層，特別是矽分離塗層)、數形塗層、光纖塗層、彩色填料、阻劑材料或記錄成像材料(包括全像樹脂)的製造中的方法。

根據本發明的該組成物包含一具有化學式I的陽離子光引發劑，該組成物也可被用於如在WO 02/064268中所描述的一真空沉澱方法中。即，該等光引發劑是適合於被閃蒸蒸發真空沉澱的。因此，在用於形成來自閃蒸蒸發真空

沉澱的陽離子可固化單體材料的一固態聚合結構的的一方法中，包含如下步驟：

(i)製備具有一熱穩定的、化學非活性的在室溫下的陽離子光起始劑的一陽離子可固化單體的混合物；

5 (ii)在真空下閃蒸蒸發該混合物而產生一蒸汽；

(iii)使該蒸汽濃縮而產生一膜；以及

(iv)使該膜向一輻射源曝光而產生一聚合性固態膜，該光起始劑具有如上所描述的化學式I。

用於該程序的合適的裝置以及有關該等單體的細節在
10 WO 02/064268中被描述，該專利的教示在本文被併入為參考資料。

為使酸釋放的UV輻射大體上使被從157nm至600nm的波長的光產生。合適的輻射出現在例如陽光中或來自人造光源的光。可使用很多類型的光源。點源以及同樣的平面
15 放射源(燈罩)是合適的。此等的例子包括：碳弧燈，氬弧燈，中-、高-和低壓汞燈，其中適當塗敷有金屬鹵化物的(金屬鹵化物燈)，經微波激發的金屬蒸汽燈，准分子燈，超光化螢光管，螢光燈，氬白熾燈，閃光燈，攝影泛光燈，發光二極體(LED)，電子束和X射線。此外，對一電漿或電暈的
20 曝光是適合作為用於是根據本發明的光起始劑活化的輻射。被曝光的在燈和基材之間的距離能根據所欲的用途變化，並且燈的種類和強度可是例如從0cm至150cm，或使從0.5cm至150cm，較佳地是從2cm至150cm。鐳射光源，例如准分子鐳射也是合適的。在可見範圍內的鐳射也可被使用。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

下面的實施例更詳細地說明了本發明。除非另外聲明，在該描述剩餘的部分和申請專利範圍中的份和百分比是
5 是按重量計算的。其中具有多於三個碳原子的烷基自由基沒有指特別的異構體，在每一個情況中是指正異構體。

實施例1 $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{Cl}^-$ 的製備

在一200ml的反應器中，1.54g亞硫醯氯、10.36g氯化鋁和9.62g 4-苯氧基-苯乙酮[5031-78-7]在室溫下被緩慢加入
10 到30ml鄰二氯苯中，並且該反應混合物在室溫下被攪拌3小時，並且繼而在50°C下攪拌3小時。該反應混合物被傾倒在一水冰混合物上並且被充分攪拌。該產物用二氯甲烷萃取並且被純化。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, DMSO- d_6): 8.05 6H d, 7.92 6H d,
15 7.43 6H d, 7.28 6H d, 2.59 9H s.

實施例2 $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{PF}_6^-$ 的製備

10.8g實施例1的化合物被溶解在30ml二氯甲烷中並且14.17g六氟磷酸鉀被溶解在150ml水中。兩種溶液被合併到一起並且在室溫下用力攪拌3小時。該等相被分開並且該產
20 物繼而透過蒸發該溶劑而被分離。該產物透過柱層析被純化。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 8.00 6H d, 7.70 6H d, 7.28

6H d, 7.13 6H d, 2.59 9H s.

實施例3 $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{Cl}^-$ 的製備

該化合物是根據如在實施例1中描述的方法被製備的，透過使用4-苯氧基二苯基酮[6317-73-3]代替4-苯氧基苯乙酮。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 8.02 6H d, 7.87 6H d, 7.79 6H d, 7.61 3H dxd, 7.50 6H dxd, 7.29 6H d, 7.17 6H d.

實施例4 $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{PF}_6^-$ 的製備

該化合物是從根據實施例2中描述的方法的實施例3的化合物而被製備的。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.88 6H d, 7.80 6H d, 7.71 6H d, 7.60 3H dxd, 7.51 6H dxd, 7.32 6H d, 7.18 6H d.

實施例5 $\left[\text{H}_3\text{C-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{Cl}^-$ 的製備

該化合物是根據在實施例1中描述的方法被製備的，透過使用4-苯基硫代苯乙酮[10169-55-8]代替4-苯氧基苯乙酮。

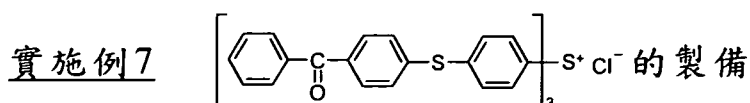
$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.98 6H d, 7.78 6H d, 7.57 6H d, 7.35 6H d, 2.63 9H s.

實施例6 $\left[\text{H}_3\text{C-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{PF}_6^-$ 的製備

該化合物是從根據如實施例2中描述的方法的實施例5

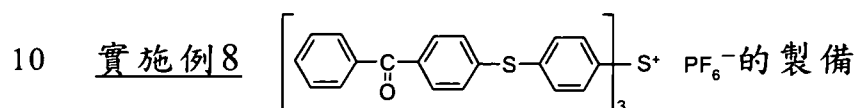
的化合物而被製備的。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 8.00 6H d, 7.56 6H d, 7.52 6H d, 7.41 6H d, 2.63 9H s.



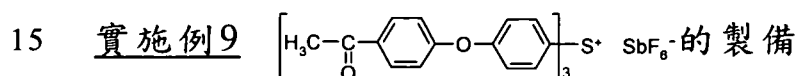
- 5 該化合物是根據如實施例1中描述的方法被製備的，透過使用4-苯基硫代二苯基酮[6317-78-8]代替4-苯氧基苯乙酮。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.83-7.77 18H m, 7.64 3H dxd, 7.58 6H d, 7.52 6H dxd, 7.41 6H d.



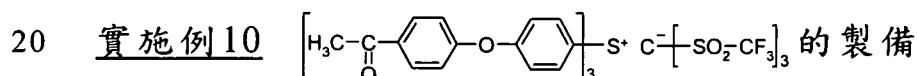
該化合物是從根據如實施例2中所描述的方法的實施例7的化合物被製備的。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.86 6H d, 7.84 6H d, 7.65 3H dxd, 7.62 6H d, 7.54 6H d, 7.52 6H dxd, 7.45 6H d.



該化合物是從根據如在實施例2中描述的方法的實施例1的化合物而被製備的，用 NaSbF_6 代替 KPF_6 。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 8.03 6H d, 7.65 6H d, 7.31 6H d, 7.16 6H d, 2.62 9H s.



該化合物是從根據如在實施例2中描述的方法的實施例1的化合物被製備的，用[參(三氟甲磺基)甲基]鋰代替KPF₆。

¹H-NMR數據(ppm, CDCl₃): 8.03 6H d, 7.61 6H d, 7.28 6H d, 7.16 6H d, 2.61 9H s.

實施例11 $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{SbF}_6^-$ 的製備

該化合物是從根據如在實施例2中描述的方法的實施例5的化合物而被製備的，用NaSbF₆代替KPF₆。

¹H-NMR數據(ppm, CDCl₃): 7.98 6H d, 7.56 6H d, 7.52 6H d, 7.41 6H d, 2.61 9H s.

實施例12 $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{C}^-\left[\text{SO}_2\text{CF}_3 \right]_3$ 的製備

該化合物是從根據如在實施例2中描述的方法的實施例5的化合物被製備的，用[參(三氟甲磺基)甲基]鋰代替KPF₆。

¹H-NMR數據(ppm, CDCl₃): 8.01 6H d, 7.59 6H d, 7.45 6H d, 7.39 6H d, 2.63 9H s.

實施例13 $\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{Cl}^-$ 的製備

該化合物是根據如在實施例1中描述的方法被製備的，透過使用1-[4-(苯基硫代)苯基]-1-丙酮[96187-78-9]代替4-苯氧基苯乙酮。

¹H-NMR數據(ppm, CDCl₃): 7.98 6H d, 7.78 6H d, 7.56

6H d, 7.36 6H d, 3.00 6H q, 1.24 9H t.

實施例 14 $\left[\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{PF}_6^-$ 的製備

該化合物是從根據如在實施例2中描述的方法的實施例13的化合物被製備的。

5 ^1H -NMR數據(ppm, CDCl_3): 8.01 6H d, 7.58 6H d, 7.51 6H d, 7.41 6H d, 3.02 6H q, 1.24 9H t.

實施例 15 $\left[\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{Cl}^-$ 的製備

該化合物是根據如在實施例1中的方法被製備的，透過使用1-(4-苯基磺基-苯基)-丙-1-酮[10130-82-2]代替4-苯氧基苯乙酮。

10 ^1H -NMR數據(ppm, $\text{DMSO}-d_6$): 7.94 6H d, 7.84 6H d, 7.52 6H d, 7.37 6H d, 3.49 3H sept., 1.18 18H d.

實施例 16 $\left[\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{PF}_6^-$ 的製備

該化合物是從根據在實施例2中描述的方法的實施例15的化合物被製備的。

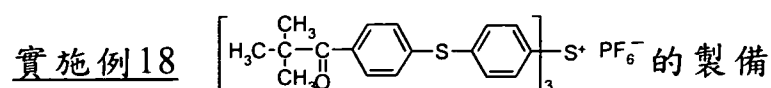
15 ^1H -NMR數據(ppm, CDCl_3): 8.00 6H d, 7.58 6H d, 7.51 6H d, 7.41 6H d, 3.56 3H sept., 1.25 18H d.

實施例 17 $\left[\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{Cl}^-$ 的製備

該化合物是根據如在實施例1中描述的方法被製備的，透過使用4-特戊醯基-二苯硫(=實施例21的化合物)代

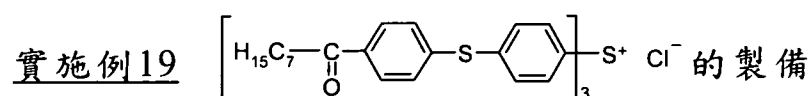
替4-苯氧基苯乙酮。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.94 6H d, 7.84 6H d, 7.52 6H d, 7.37 6H d, 1.35 27H s.



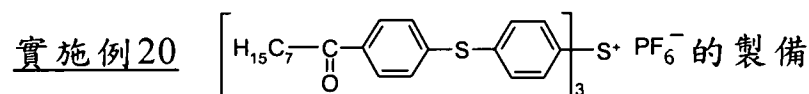
5 該化合物是從根據在實施例2中描述的方法的實施例17的化合物被製備的。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.73 6H d, 7.52 6H d, 7.48 6H d, 7.37 6H d, 1.36 27H s.



10 該化合物是根據在實施例1中描述的方法而被製備的，透過使用1-(4-苯基磺醯基-苯基)-辛-1-酮[17792-67-5]代替4-苯氧基苯乙酮。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.95 6H d, 7.76 6H d, 7.53 6H d, 7.34 6H d, 2.94 6H t, 1.76-1.69 6H m, 1.36-1.16 24H m, 0.87 9H t.



該化合物是從根據在實施例2中描述的方法的實施例19的化合物被製備的。

$^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, CDCl_3): 7.99 6H d, 7.57 6H d, 7.53 6H d, 7.40 6H d, 2.95 6H t, 1.78-1.69 6H m, 1.36-1.29 24H m, 0.89 9H t.

實施例21 的製備

26.67g 氯化鋁被懸浮在 100ml 二氯甲烷中，並且 37.25g 二苯硫醚被加入。然後 24.12g 三甲基乙酸在 0°C 下被緩慢加入，並且該混合物繼而在 0°C 至 5°C 之間的一溫度被攪拌 1 小時。該混合物被傾倒至冰上，該等相被分開並且該有機相用 MgSO₄ 乾燥。在溶劑的蒸發之後，該粗產物經過矽膠被層析並且該所欲的化合物被得到。

¹H-NMR 數據 (ppm, CDCl₃): 7.69 2H d, 7.51-7.46 2H m, 7.42-7.36 3H m, 7.22 2H d, 1.36 9H s.

10 實施例22 的製備

該化合物是從根據在實施例2中描述的方法的實施例5的化合物被製備的，用 NaC₄F₉SO₃ (全氟丁基磺酸鈉) 代替 KPF₆。

15 ¹H-NMR 數據 (ppm, CDCl₃): 7.99 6H d, 7.61 6H d, 7.56 6H d, 7.40 6H d, 2.63 9H s。

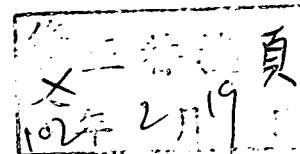
實施例23 的製備

20 該化合物是根據如在實施例1中描述的方法而被製備的，透過使用 4-苯氧基-苯甲酸甲酯 [21218-94-0] 代替 4-苯氧基苯乙酮。該產物繼而被直接轉化為根據如在實施例2中描述的方法的 PF₆ 鹽。

¹H-NMR 數據 (ppm, CDCl₃): 8.08 6H d, 7.70 6H d, 7.27

6H d, 7.12 6H d, 3.91 9H s.

實施例 24 $\left[\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{PF}_6^-$ 的製備



該化合物是根據如在實施例1中描述的方法而被製備的，透過使用4-苯氧基-苯甲腈[3096-81-9]代替4-苯氧基苯乙酮。該產物繼而被直接轉化為根據如在實施例2中描述的方法的PF₆鹽。

¹H-NMR數據(ppm, CDCl₃): 7.74 6H d, 7.60 6H d, 7.27 6H d, 7.12 6H d.

實施例 25

一組成物是透過使下面的組分混合而被製備：

81.80份 3,4-環氧環己基甲基羧酸酯(CYRACURE® UVR 6105, 由Dow Chemical提供)

11.73份 3-乙基-3-羥甲基-氧環丁烷(CYRACURE® UVR 6000, 由Dow Chemical提供)

5.92份 ε-己內酯三醇(ε-caprolactane triol) (Tone Polyol 301, 由Dow Chemical提供)

0.56份 一矽表面添加劑(Byk 307, 由BYK提供)

100份 套印清漆，柔版油墨基礎配方

該被測試的化合物在該配方內被攪拌，然後它用一4 μm的製線條料被施加到一85 μm厚的鋁膜上。

固化是透過在裝配由一鋁反射器的一1x120 W/cm中壓汞燈(IST)下移動在一輸送帶上的樣品而被實現的。

被用於固化該各自的配方的該輸送帶的最高速度是一

為得到該被測試的光引發劑化合物的活性的測量值。該等結果被集中在表1中。

表1

光引發劑	濃度 [%]	固化速度 [m/min]
實施例6	3	170
實施例14	4	200
實施例 2	4	200

【圖式簡單說明】

5 (無)

【主要元件符號說明】

(無)

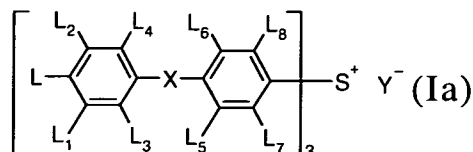
十、申請專利範圍：

雙面影印

公告本

102-2月19日
修正本

1. 一種具有化學式 Ia 的化合物，



其中 L、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇ 和 L₈ 各自為氫、R₁、鹵素、NO₂、CN 或 COT；

但有條件是，L、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆、L₇、L₈ 之至少一個不是氫；

T 表示 T₁ 或 O-T₂；

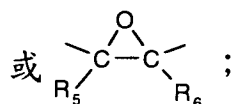
T₁ 和 T₂ 各自為氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₅-C₁₂ 環烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₅-C₁₂ 環烯基、C₆-C₁₄ 芳基、被一個或多個 D 取代的 C₁-C₂₀ 烷基、被一個或多個 E 間斷的 C₂-C₂₀ 烷基、被一個或多個 D 取代並被一個或多個 E 間斷的 C₂-C₂₀ 烷基、被一個或多個 D 取代的 C₅-C₁₂ 環烷基、被一個或多個 E 間斷的 C₂-C₁₂ 環烷基、被一個或多個 D 取代並被一個或多個 E 間斷的 C₂-C₁₂ 環烷基、被一個或多個 D 取代的 C₂-C₂₀ 烯基、被一個或多個 E 間斷的 C₃-C₂₀ 烯基、被一個或多個 D 取代並被一個或多個 E 間斷的 C₃-C₂₀ 烯基、被一個或多個 D 取代的 C₅-C₁₂ 環烯基、被一個或多個 E 間斷的 C₃-C₁₂ 環烯基、被一個或多個 D 取代並被一個或多個 E 間斷的 C₃-C₁₂ 環烯基，或是被一個或多個 D 取代的 C₆-C₁₄ 芳基；

R_1 具有 T_1 的含義；

X 是 O 或 S；

D 是 氫、 R_5 、 OR_5 、 SR_5 、 NR_5R_6 、鹵素、 NO_2 、CN、O-環氧丙基、O-乙烯基、O-烯丙基、 COR_5 、 NR_5COR_6 、 $COOR_5$ 、 $OCOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 $OCOOR_5$ 、 $CONR_5R_6$ 、 NR_5COOR_6 、 SO_3H 或 SO_3M ；

E 是 O、S、COO、OCO、CO、 NR_5 、 $NCOR_5$ 、 NR_5CO 、 $CONR_5$ 、 $OCOO$ 、 $CONR_5$ 、 NR_5COO 、 SO_2 、SO、 $CR_5=CR_6$



R_5 和 R_6 各自為 氫、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基；

Y 是一無機或有機陰離子；以及

M 是一無機或有機陽離子。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之具有化學式 Ia 的化合物，其中

L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 各自為 氫、 R_1 、鹵素、CN 或 COT；

L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 各自為 氫或 R_1 ；

但有條件是， L 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 中的至少一個是 CN、 NO_2 或 COT；

T_1 和 T_2 各自為 氫、 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基；

R_1 各自具有 T_1 含義；

T 是 T_1 或 O- T_2 ；

X 是 O 或 S；

Y 是一無機或有機陰離子。

3. 根據申請專利範圍第1項所述之具有化學式Ia的化合物，其中

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 和 L_8 是氫；

L 是COT、COOR₁或CN；

T 是 T_1 ；

T_1 是 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基；

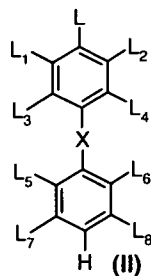
R_1 是 C_1 - C_{20} 烷基；

X 是O或S；

Y 是鹵素或一非親核陰離子，選自於 $C_fF_{2f+1}SO_3^-$ 、 C_1 - C_{20} 全氟烷基磺基甲基化物、 $(BF_4)^-$ 、 $(SbF_6)^-$ 、 $(AsF_6)^-$ 、 $(PF_6)^-$ 和 $(B(C_6F_5)_4)^-$ ；以及

f 是一從1至8的整數。

4. 一種用於製備具有如申請專利範圍第1項所定義之化學式Ia的一化合物的方法，是透過使如下具有化學式II的化合物在一Friedek-Crafts催化劑存在下與亞硫醯氯反應，選擇性地接續進行該陰離子 Y 的一交換：



L , L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_5 , L_6 , L_7 , L_8 ,及 X 是如申請專利範圍第1項中所定義的。

5. 一種輻射敏感組成物，包含

(a1)一陽離子地或酸催化地可聚合的或可交聯的化

合物，或

(a2)一種在酸的作用下在一顯影劑中能增加其溶解度的化合物；以及

(b)至少一根據申請專利範圍第1項的具有化學式I的化合物。

6. 根據申請專利範圍第5項所述之輻射敏感組成物，除組分(a1)或(a2)和(b)外，包含額外的添加劑(c)及/或敏化劑化合物(d)和選擇性地另外的光引發劑(e)。

7. 根據申請專利範圍第1項所述之具有化學式Ia的化合物，是被用於作為在陽離子地或酸催化地可聚合或可交聯的化合物的聚合或交聯中的潛光酸予體(photolatent acid donor)，或者是用於在酸的作用下增加該等化合物於一顯影劑中的溶解度。

8. 根據申請專利範圍第1項所述之具有化學式Ia的化合物，是被用於作為在表面塗層組成物、粉末塗層組成物、印刷油墨、印刷板、牙科化合物、立體雕刻樹脂、黏合劑、抗黏塗層、彩色填料、阻劑材料或記錄圖像的材料的製造中的輻射敏感酸予體。

9. 一種經塗敷的基材，係使用根據申請專利範圍第5項所述的一組成物而被塗敷在至少一表面上。