

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96121743. X

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1092199C

[22] 申请日 1996. 11. 22 [21] 申请号 96121743. X

[30] 优先权

[32] 1995. 11. 24 [33] CH [31] 3342/95

[73] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·F·库宁格哈姆 M·库恩兹

H·库拉

[56] 参考文献

EP390439 1990. 10. 3 C08F2/50

EP407228A 1992. 1. 9 C07F5/02

EP408322A 1991. 1. 16 C09B69/02

EP435594A 1991. 7. 3 C03F7/028

WO9213900A 1992. 8. 2 C08F2/50

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

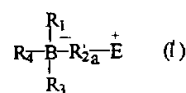
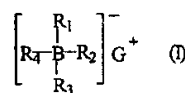
代理人 全 菁

权利要求书 4 页 说明书 53 页 附图 0 页

[54] 发明名称 用于光聚合的硼酸盐助引发剂

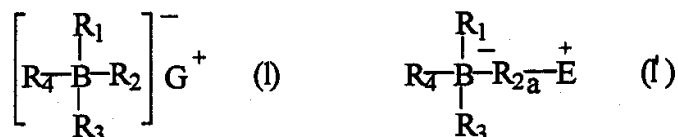
[57] 摘要

通式 I 或 I' 的化合物适合用作特殊活性的光引发剂: 其中 R₁ 和 R₂ 相互独立地为芳烃, 条件是该芳烃基在至少一个邻位被取代, 或 R₁ 和 R₂ 相互独立地为被 R₉ R₁₀ R₁₁ Si 取代的 C₁ - C₂₀ 烷基; R_{2a} 是二价芳烃基; R₃ 是被 R₉ R₁₀ R₁₁ Si 取代的 C₁ - C₂₀ 烷基, 或是芳烃; R₄ 是 C₁ - C₂₀ 烷基、C₃ - C₁₂ 环烷基或苯基 - C₁ - C₆ 烷基; E 是 R₁₄ R₁₅ R₁₆ P 或 R₈ R_{8a} R₇ N; R₇、R₈ 和 R_{8a} 及 R₉、R₁₀ 和 R₁₁ 相互独立地为 C₁ - C₁₂ 烷基; R₁₄、R₁₅ 和 R₁₆ 相互独立地为取代苯基和 G 是能够形成阳离子的基团, 条件是若 R₁、R₂ 和 R₃ 为 2, 4, 6 - 三甲苯基, 则 R₄ 不为 C₂ - C₂₀ 烷基或 C₂ - C₈ 链烯基。



权 利 要 求 书

1. 一种通式 I 或 I' 的化合物:



其中

R_1 和 R_2 相互独立地为苯基或具有或无任何杂原子的另一种芳烃, 这些基团是未被取代的或被 C_1-C_{20} 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、和/或卤素取代 1-5 次, 条件是苯基或其它芳烃基是在至少一个邻位被取代, 或 R_1 和 R_2 相互独立地为被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基;

R_{2a} 是亚苯基或有或无任何杂原子的另一种二价芳烃, 这些基团是未被取代的或被 C_1-C_{20} 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、和/或卤素取代 1-5 次, 或 R_{2a} 是苯基- C_1-C_6 亚烷基;

R_3 是被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是苯基或有或无任何杂原子的另一种芳烃, 其中苯基或其它芳烃基团是未被取代的或被 C_1-C_{20} 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、和/或卤素取代 1-5 次;

R_4 为苯基或 C_1-C_{20} 烷基, 未被取代或被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代;

E 是 $R_6R_{6a}S$ 或 $R_8R_{8a}R_7N$;

R_6 和 R_{6a} 相互独立地为 C_1-C_{12} 烷基、苯基- C_1-C_6 烷基或苯基, 其中苯基- C_1-C_6 烷基或苯基是未被取代的或被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次;

R_7 、 R_8 和 R_{8a} 相互独立地为 C_1-C_{12} 烷基或苯基- C_1-C_6 烷基, 其中苯基- C_1-C_6 烷基是未被取代的或被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 $R_6OC(O)$ 、 CN 和/或卤素取代 1-5 次;

R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 相互独立地为 C_1-C_{12} 烷基; 和

G 是能够形成阳离子的基团,

条件是若 R_1 、 R_2 和 R_3 为 2, 4, 6-三甲苯基, 则 R_4 不为 C_2-C_{20} 烷基或 C_2-C_8 链烯基; 和

条件是基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 不同时为芳族基团。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 和 R_2 相互独立地为在至少一个邻位

被 C_1-C_6 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、和/或卤素取代的苯基。

3. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R_3 为未被取代的或被 C_1-C_6 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、和/或卤素取代的苯基、萘基或菲基。

4. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R_4 为苯基或是未被取代的 C_1-C_{12} 烷基或被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{12} 烷基。

5. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立地为被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基。

6. 根据权利要求 5 的化合物, 其中 R_4 为被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一项的化合物, 其中 R_1 和 R_2 是相同的。

8. 根据权利要求 7 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 是相同的。

9. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 G 是碱金属、季铵基、铊或铋盐。

10. 根据权利要求 1 的通式 I 或 I' 的化合物, 其中

R_1 和 R_2 是被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_4 烷基或是被 C_1-C_4 烷基、 OR_6 和/或卤素取代 1-5 次的苯基;

R_{2a} 是亚苯基;

R_3 是被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_4 烷基, 或是未取代的或被 C_1-C_4 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 和/或卤素取代 1-5 次的苯基;

R_4 是未取代的或 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_4 烷基或未取代的苯基;

m 为 2 或 3;

E 为 $R_8R_{8a}R_7N$;

R_6 为 C_1-C_4 烷基;

R_7 、 R_8 和 R_{8a} 相互独立地为 C_1-C_4 烷基或苄基;

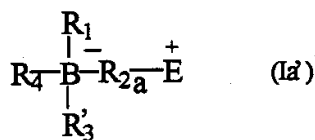
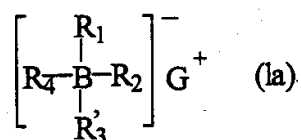
R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 为 C_1-C_4 烷基和

G 为四 (C_1-C_4 烷基) 铵或苄基-三 (C_1-C_4 烷基) 铵。

11. 一种组合物, 包括:

(a) 至少一种可光聚合的烯属不饱和化合物和

(b) 至少一种通式 Ia 或 Ia' 的化合物



其中

R_1 、 R_2 、 R_{2a} 、 R_4 、 E 和 G 为权利要求 1 定义的, 和

R_3 为 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_4 烷基、苯基或有或无任何杂原子

的另一种芳烃，其中苯基或另一种芳烃是未被取代的或是被 C_1-C_{20} 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、和/或卤素取代 1-5 次。

12. 根据权利要求 11 的组合物，除了组分 a) 和 b) 外还包括至少一种助引发剂(c)。

13. 根据权利要求 12 的组合物，其中助引发剂(c)是中性、阳离子或阴离子染料。

14. 根据权利要求 13 的组合物，其中染料是花青衍生物。

15. 根据权利要求 12 的组合物，其中助引发剂(c)是 UV 吸收剂。

16. 根据权利要求 15 的组合物，其中 UV 吸收剂是噻吨酮衍生物、香豆素、二苯酮、二苯酮衍生物或六芳基二咪唑衍生物。

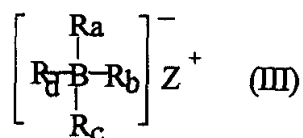
17. 根据权利要求 11-16 中任一项的组合物，除了光引发剂 b) 外还包括至少一种光引发剂(d)和/或其它添加剂和/或助引发剂。

18. 根据权利要求 11 的组合物，除了组分 a) 和 b) 外还包括至少一种中性、阴离子或阳离子染料或噻吨酮和镧化合物。

19. 根据权利要求 18 的组合物，还包括一种游离基光引发剂。

20. 根据权利要求 17 的组合物，包括作为光引发剂(d)的二茂钛、二茂铁、二苯酮、苯偶姻烷基醚、苯偶酰酮缩醇、4-芳酰基-1,3-二氧戊环、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基-或 α -氨基苯乙酮、 α -羟基环烷基苯基酮、咕吨酮、噻吨酮、蒽醌或单或双酰基膦氧化物、或其混合物，作为另一种光引发剂。

21. 根据权利要求 11 的组合物，除了组分 a) 和 b) 外还包括至少一通式 III 的化合物：



其中

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 相互独立地为 C_1-C_{12} 烷基、三甲基甲硅烷基甲基或苯基；和 Z 是能够形成阳离子的基团。

22. 根据权利要求 11 的组合物，包括至少一种通式 Ia 或 Ia' 的硼酸盐和至少一种在辐射期间或辐射之后改变其颜色或失去颜色的染料，该染料也可以作为通式 Ia 或 Ia' 的化合物的阳离子部分。

23. 根据权利要求 11 的组合物，包括按组合物重量计为 0.05 - 15% (重量) 的组分(b)或组分(b)和(d)。

24. 权利要求 1 所述的化合物作为光聚合烯属不饱和化合物的光引发剂

的用途。

25. 一种光聚合含有至少一个烯属不饱和双键的非挥发性单体、低聚或聚合化合物的方法，包括在上述化合物中加入至少一种根据权利要求 1 的其中 G 为染料基的通式 I 的化合物，或与一种电子受体组合的至少一种根据权利要求 1 的通式 I 或 I' 的化合物，和用从红外区经 UV 区至 200 nm 波长的光辐射该混合物。

26. 根据权利要求 25 的方法，用于生产清漆、印刷油墨或抗蚀材料。

说明书

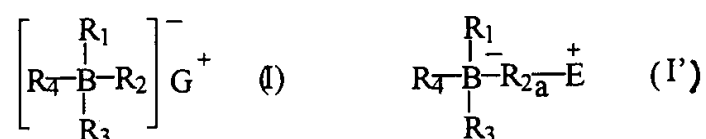
用于光聚合的硼酸盐助引发剂

本发明涉及高活性的硼酸盐光引发剂化合物、包括这些化合物的组合物和这些化合物的用途。

使用硼酸盐作为光引发剂与助引发剂结合在现有技术中是已知的。例如，US 4,772,530、4,772,541 和 5,151,520 公开了含有作为抗衡离子的阳离子染料如花青类、若丹明类等的三芳基烷基硼酸盐阴离子。这些化合物被用作光引发剂。在 US 4,954,414 中，将阳离子过渡金属配合物与三芳基烷基硼酸盐阴离子同时用于可光聚合组合物中。从 US 5,055,372 中还知道使用季铵化合物，例如四甲基铵、吡啶鎓、十六烷基吡啶鎓等作为三芳基烷基硼酸盐的阳离子抗衡离子。在此文献中，将硼酸盐与作为助引发剂的芳酮引发剂化合物结合用于可光固化的物质中。在 EP-A-555 058 和 JP-A 平 5 255347 中，将硼酸盐（包括三苯基丁基硼酸盐）用作（氧合）铀配合物的助引发剂。

对于广范围使用的光引发剂，工业上需要稳定的活性化合物。

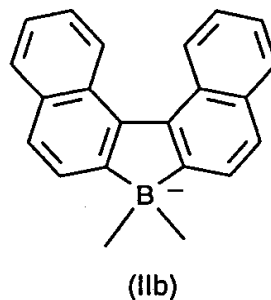
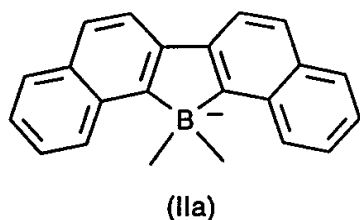
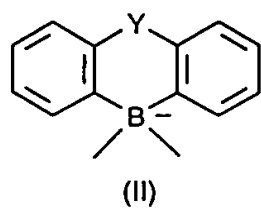
目前已令人吃惊地发现，在至少两个芳基上邻位取代的单硼酸盐化合物尤其具有这些性质。因此本发明提供通式 I 和 I' 的化合物：



其中

R_1 和 R_2 相互独立地为苯基或具有或无任何杂原子的另一种芳烃，这些基团是未被取代的或被 C_1 - C_{20} 烷基、一个或多个 O, $S(O)_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基取代 1-5 次，或是被 OR_6 、 $R_6S(O)_p$ 、 $R_6S(O)_2O$ 、 R_7R_8N 、 $R_6OC(O)$ 、 $R_7R_8NC(O)$ 、 $R_9C(O)$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Sn$ 、 $R_{12}R_{13}B$ 、卤素、 $R_9R_{10}P(O)_q$ 和/或 CN 取代，条件是苯基或其它芳烃基是

在至少一个邻位被取代, 或 R_1 和 R_2 相互独立地为被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 或 R_1 和 R_2 形成桥以形成通式 II、IIa 或 IIb 的结构



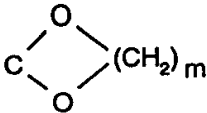
其中通式 II、IIa 或 IIb 中的芳环是未被取代的或被 C_1 - C_{20} 烷基、一个或多个 O , $S(O)_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基取代, 或是被 OR_6 、 $R_6S(O)_p$ 、 $R_6S(O)_2O$ 、 R_7R_8N 、 $R_6OC(O)$ 、 $R_7R_8NC(O)$ 、 $R_9C(O)$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Sn$ 、卤素、 $R_9R_{10}P(O)_q$ 和/或 $R_{12}R_{13}B$ 取代的;

R_{2a} 是亚苯基或有或无任何杂原子的另一种二价芳烃, 这些基团是未被取代的或被 C_1 - C_{20} 烷基、一个或多个 O , $S(O)_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基取代 1-5 次, 或是被 OR_6 、 $R_6S(O)_p$ 、 $R_6S(O)_2O$ 、 R_7R_8N 、 $R_6OC(O)$ 、 $R_7R_8NC(O)$ 、 $R_9C(O)$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Sn$ 、 $R_{12}R_{13}B$ 、卤素、 $R_9R_{10}P(O)_q$ 和/或 CN 取代的, 或 R_{2a} 是苯基- C_1 - C_6 亚烷基;

R_3 是被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 或是苯基或有或无任何杂原子的另一种芳烃, 其中苯基或其它芳烃基团是未被取代的或被 C_1 - C_{20} 烷基、一个或多个 O , $S(O)_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基取代 1-5 次, 或是被 OR_6 、 $R_6S(O)_p$ 、 $R_6S(O)_2O$ 、 R_7R_8N 、 $R_6OC(O)$ 、 $R_7R_8NC(O)$ 、 $R_9C(O)$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Sn$ 、 $R_{12}R_{13}B$ 、卤素、 $R_9R_{10}P(O)_q$ 和/或 CN 取代的;

R_4 为苯基、另一种芳烃、 C_1 - C_{20} 烷基、被一个或多个 O , $S(O)_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基、或是 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_8 链烯基、苯基- C_1 - C_6 烷基或萘基- C_1 - C_3 烷基, 其中苯基、另一种芳烃、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_8 链烯基、苯基- C_1 - C_6 烷基或萘基- C_1 - C_3 烷基是未被取代的或被 OR_6 、 $R_6S(O)_p$ 、 $R_6S(O)_2O$ 、 R_7R_8N 、 $R_6OC(O)$ 、 $R_7R_8NC(O)$ 、 $R_9C(O)$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Sn$ 、 $R_{12}R_{13}B$ 、卤素、 $R_9R_{10}P(O)_q$ 和/或 CN 取代;

E 是 $R_{14}R_{15}R_{16}P$ 、 $R_6R_{6a}S$ 或 $R_8R_{8a}R_7N$;

Y 是 $(\text{CH}_2)_n$, $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{C}(\text{O})$, NR_5 , O , $\text{S}(\text{O})_p$ 或  ;

n 为 0、1 或 2;

m 为 2 或 3;

p 为 0、1 或 2;

q 为 0 或 1;

R_5 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基, 其中苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基是未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次;

R_6 和 R_{6a} 相互独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基, 其中苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基是未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次;

R_7 、 R_8 和 R_{8a} 相互独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基、苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基, 其中苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基是未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基、 $\text{R}_6\text{OC}(\text{O})$ 、 CN 和/或卤素取代 1-5 次, 或 R_7 和 R_8 以及与其连接的 N 原子一起形成 5 或 6 元环, 该环还可含有 O 或 S 原子;

R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 相互独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基、苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基, 其中苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基是未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次;

R_{12} 和 R_{13} 相互独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基、苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基, 其中苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或苯基是未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次, 或 R_{12} 和 R_{13} 以及与其连接的 B 原子一起形成 5 或 6 元环;

R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相互独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基, 其中 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基是未被取代的或被 $\text{R}_6\text{OC}(\text{O})$ 或 CN 取代, 或 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 是未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基或卤素取代 1-5 次的苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基, 或是未被取代或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基或卤素取代 1-5 次的苯基; 和

G 是能够形成阳离子的基团,

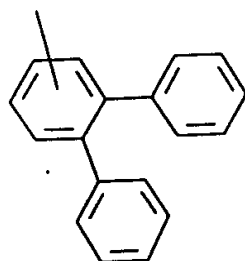
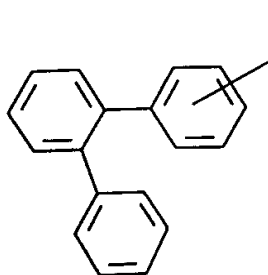
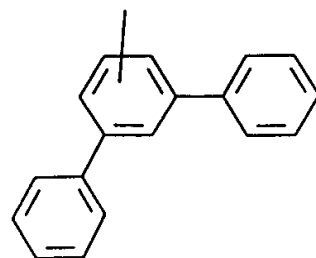
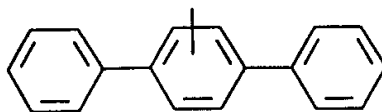
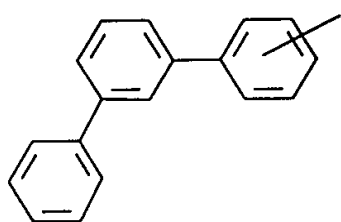
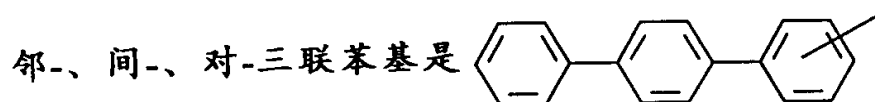
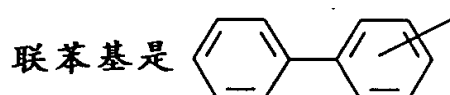
条件是若 R_1 、 R_2 和 R_3 为 2,4,6-三甲苯基, 则 R_4 不为 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 链烯基。

若与助引发剂结合, 则这些化合物对于光聚合烯属不饱和化合物是高

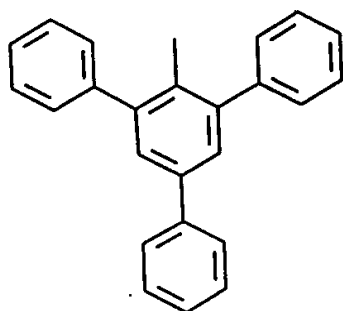
活性的引发剂。

在通式 I 的化合物中， R_1 和 R_2 基团（只要它们不是 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1-C_{20} 烷基）的至少一个是在与硼原子键合的键的邻位取代的苯环或是在硼原子的邻位空间受阻的另一种芳烃基。这里邻位取代通常是指相对于硼中心原子在芳环邻位的键，因此包括例如稠环。因此根据此定义，一些多环芳烃（例如萘基）也是在与中心硼原子键合的键的邻位取代的环（环体系）。

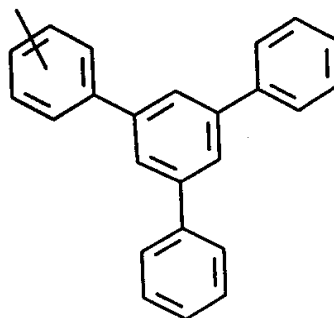
可存在于新化合物中的芳烃例如可以含有一个或多个，尤其是 1 或 2 个杂原子。合适的杂原子的例子是 N、O、P 或 S，优选 N 或 O。芳烃基的例子是苯基、 α -和 β -萘基、均二苯乙烯基、联苯基、邻-、间-、对-三联苯基、三苯基苯基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、呋喃-2-基或呋喃-3-基、噻吩-2-基或噻吩-3-基、吡啶-2-基、吡啶-3-基或吡啶-4-基、喹啉基或异喹啉基。



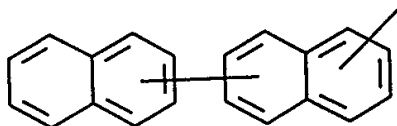
三苯基苯基是



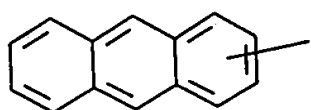
或



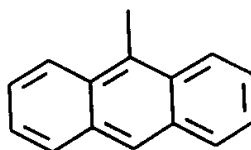
联萘基是



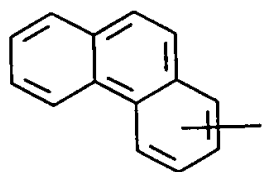
蒽基是



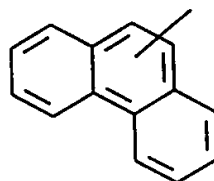
或



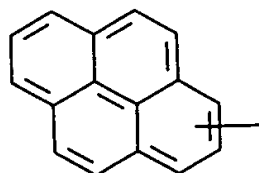
菲基是



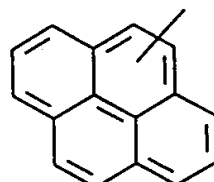
或



芘基是

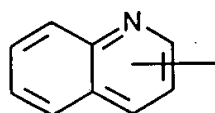


或

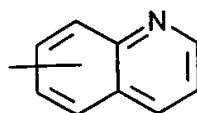


呋喃基是呋喃-2-基或呋喃-3-基。噻吩基是噻吩-2-基或噻吩-3-基。吡啶基是吡啶-2-基、吡啶-3-基或吡啶-4-基。

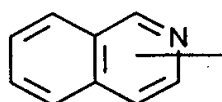
喹啉基是



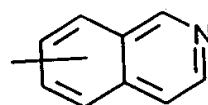
或



异喹啉基是



或



若苯基、均二苯乙烯基、联苯基、邻-、间-或对-三联苯基、三苯基

苯基、萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、二茂铁基、咪唑基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或异喹啉基是取代的，则它们是被 1 至 4 次、例如 1、2 或 3 次，特别是 1 次或 2 次取代的。苯环上的取代基优选处于苯环上的 2 或 2,6 或 2,4,6 位。

C_1 - C_{20} 烷基是直链或支链烷基，例如 C_1 - C_{12} 、 C_1 - C_8 、 C_1 - C_6 或 C_1 - C_4 烷基。例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基或二十烷基。例如 R_4 是 C_1 - C_8 烷基，尤其是 C_1 - C_6 烷基，优选 C_1 - C_4 烷基，如甲基或丁基。当 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基时，烷基是例如 C_1 - C_{12} 烷基，特别是 C_1 - C_8 烷基，优选 C_1 - C_4 烷基。甲基是特别优选的。

C_1 - C_{12} 烷基和 C_1 - C_6 烷基可以是直链或支链烷基并具有例如上面给出的高达相应碳原子数的定义。 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 是例如 C_1 - C_8 烷基，尤其是 C_1 - C_6 烷基，优选 C_1 - C_4 烷基，如甲基或丁基。特别地，苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基的 C_1 - C_6 烷基取代基是 C_1 - C_4 烷基，如甲基或丁基。

被 -O-、 $-S(O)_p$ - 或 $-NR_5$ - 隔开一次或多次的 C_2 - C_{20} 烷基例如被 -O-、 $-S(O)_p$ - 或 $-NR_5$ 隔开 1-9 次，如 1-7 次，或 1 或 2 次。如此形成的结构单元是（例如） $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ （其中 $y=1-9$ ）、 $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2SCH_3$ 或 $-CH_2-N(CH_3)_2$ 。

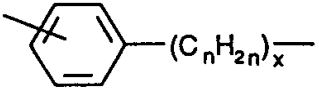
C_3 - C_{12} 环烷基是例如环丙基、环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基，特别是环戊基和环己基，优选环己基。

C_2 - C_8 链烯基可以是单或多不饱和的，例如烯丙基、甲代烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基或 7-辛烯基，尤其是烯丙基。作为 C_2 - C_8 链烯基的 R_4 是例如 C_2 - C_6 链烯基，特别是 C_2 - C_4 链烯基。

苯基- C_1 - C_6 烷基是例如苄基、苄基乙基、 α -甲基苄基、苄基戊基、苄基己基或 α,α -二甲基苄基，特别是苄基。优选为苯基- C_1 - C_4 烷基，特别是苯基- C_1 - C_2 烷基。取代的苯基- C_1 - C_6 烷基在苯环上被取代 1 至 4 次、例如

1、2或3次，特别是1或2次。

苯基- C_1-C_6 亚烷基具有两个自由键，其中一个在亚苯基环上，

另一个在亚烷基中： 其中 $x=1$ 至 6。

取代的苯基在苯环上被取代1至5次、例如1、2或3次，特别是1或2次。

萘基- C_1-C_3 烷基是例如萘甲基、萘乙基、萘丙基或萘基-1-甲基乙基，特别是萘甲基。烷基单元可以在萘基环体系的1或2位上。取代萘基- C_1-C_3 烷基在芳环上被取代1至4次、例如1、2或3次，特别是1或2次。

C_1-C_{12} 烷氧基可以是直链或支链基团，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基或十二烷氧基，特别是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基，优选甲氧基。

卤素是氟、氯、溴和碘，特别是氟、氯和溴，优选氟和氯。

当 C_1-C_{20} 烷基被卤素取代一次或多次时，在烷基上有例如1至3个或1或2个卤素取代基。

当 R_7 和 R_8 以及与它们连接的 N 原子一起形成5或6元环（该环还可含有 O 或 S 原子）时，所涉及的这些环例如是饱和或不饱和环，如氮丙啶、吡咯、吡咯烷、恶唑、噻唑、吡啶、1,3-二嗪、1,2-二嗪、吡啶或吗啉。

通式 I 中一般适合作为硼酸盐阴离子的抗衡离子 G^+ 的基团是能够形成阳离子的那些基团。

这些基团的例子是碱金属，特别是锂或钠、季铵化合物、染料阳离子或阳离子过渡金属配位化合物。特别优选的是铵、四烷基铵或染料阳离子。四烷基铵的例子特别为四甲基铵或四丁基铵，尽管三烷基铵离子，如三甲基铵也是合适的。合适的磷和铵抗衡离子是通式 $^+PR_wR_xR_yR_z$ 和 $^+NR_wR_xR_yR_z$ 的那些离子，其中 R_w 、 R_x 、 R_y 、 R_z 各自独立地为氢、未取代或取代的烷基、环烷基、链烯基、苯基或芳烷基。这些烷基、环烷基、链烯基、苯基或芳烷基的取代基是例如卤素、羟基、杂环烷基（如环氧基、氮丙啶基(aziridyl)、恶丁环基(oxetanyl)、咪唑基、吡咯烷基、吡咯基、

噻吩基、四氢呋喃基等)、二烷基氨基、氨基、羧基、烷基-和芳基羰基及芳氧基-和烷氧基羰基。

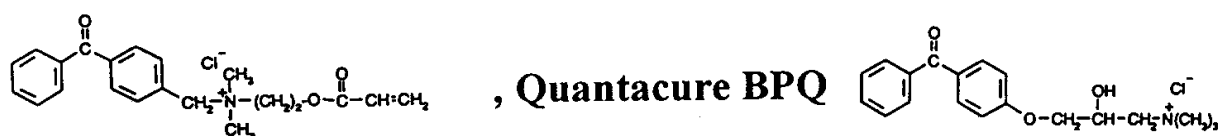
四价氮也可以为 5 或 6 元环的一部分, 其中此环也可以与其它环体系稠合。这些体系还可含有另外的杂原子, 如 S、N、O。

四价氮还可以是多环体系的一部分, 例如 azoniapropellane。这些体系也可含有另外的杂原子, 如 S、N、O。

同样合适的是多铵盐和多磷盐, 特别是二盐, 其中可以存在与上述“单”化合物相同的取代基。

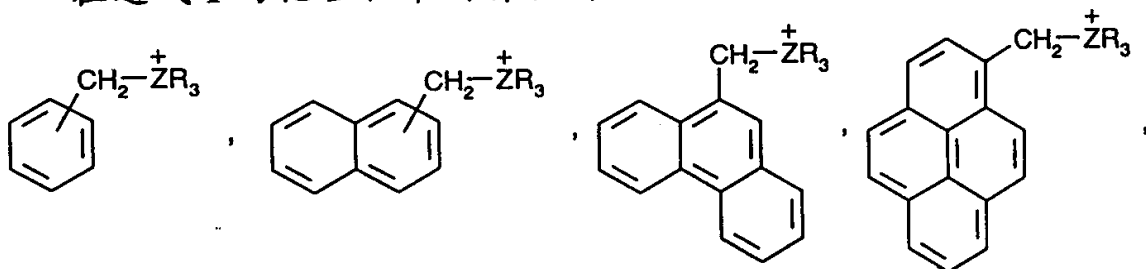
铵盐和磷盐也可被中性染料(例如噻吨类、噻吨酮类、香豆素类、香豆素酮类(ketocoumarins)等)取代。这些盐通过被活性基团(例如环氧基、氨基、羟基等)取代的铵盐和磷盐与合适的中性染料衍生物反应制得。相应的例子公开于 EP-A 224 967 中(Quantacure QTX)。

类似地, 铵盐和磷盐也可被无色电子受体(例如二苯酮)取代; 这些的例子是来自 International Bio-Synthetics 的 Quantacure ABQ

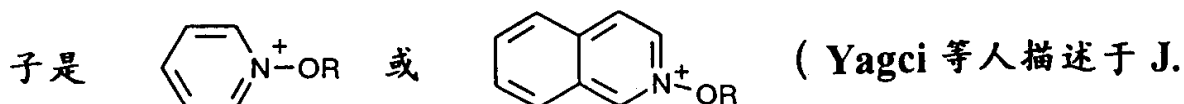


感兴趣的其它季铵化合物是例如三甲基十六烷基铵或十六烷基吡啶鎓化合物。

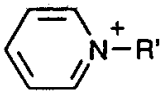
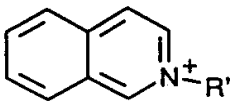
在通式 I 的化合物中用作抗衡阳离子 G^+ 的其它例子包括:



其中 Z 是 P、N 或 S, R 是烷基或芳基。同样合适的化合物的例



Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992, 30, 1987 和 Polymer 1993,

34(6), 1130 中) 或化合物如  或  , 其

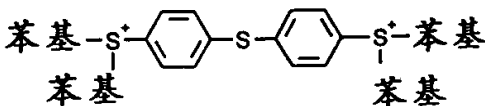
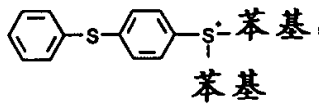
中 R' = 未取代的或取代的苄基或苯甲酰甲基 (描述于 JP-A 平 7 70221 中)。在这些化合物中, 吡啶鎓中的芳环也可被取代。

术语四(C_1 - C_4 烷基)铵是指如下通式的化合物: $N(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4^+$, 其中 C_1 - C_4 烷基可具有高达所给定义的相应碳原子数。合适的铵化合物的例子是四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵或四丁基铵。尤其为四甲基铵和四丁基铵。苄基三(C_1 - C_4 烷基)铵是 $C_6H_5-CH_2-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})_3^+$, 其中 C_1 - C_4 烷基可具有高达所给定义的相应碳原子数。这些基团的例子是苄基三甲基铵、苄基三乙基铵、苄基三丙基铵或苄基三丁基铵。尤其为苄基三甲基铵和苄基三丁基铵。

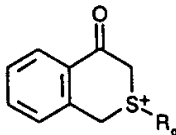
可以使用的硼酸盐的其它抗衡阳离子 G^+ 是其它鎓离子, 例如碘鎓离子或铈离子。

硼酸盐的这些抗衡离子的例子是例如 EP-A 555 058 和

EP-A 690 074 中描述的通式 $R_q = \begin{matrix} R_o \\ | \\ R_q = S^+ \\ | \\ R_p \end{matrix}$ 的基团。同样感兴趣的抗衡

离子是  , 

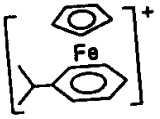
$\left[\text{C}_6\text{H}_5 \left[\text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5 \right]^+$, $\left[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} \left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right]_n \text{C}_6\text{H}_5 \right]^{2+}$.

对于新硼酸盐进一步合适的抗衡离子是通式  的阳

离子, 其中 R_g 是烷基, 特别是乙基或苄基, 其中芳环还可带有其它取代基。

其它合适的抗衡离子是卤鎓离子, 特别是例如 EP-A 334 056 和 EP-A 562 897 中描述的二芳基碘鎓离子。

然而，二茂铁 鎓(ferrocenium)盐阳离子，例如 EP-A 94915 和 EP-A 109 851 中

描述的  也是合适的。

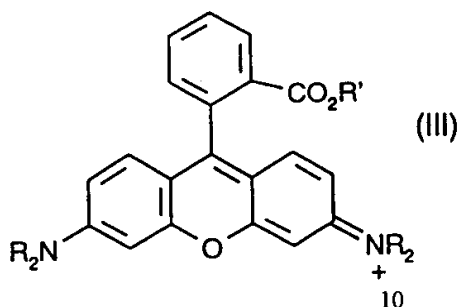
其它合适的“鎓”阳离子是描述于例如日本专利申请 平 6 266102 中的铵、鏷、铊、碘鎓、硒鎓(selonium)、砷鎓(arsonium)、碲鎓(tellonium)和铋鎓(bismuthonium)。

适合用作抗衡离子的阳离子过渡金属配合物的例子描述于 US 4,954,414 中。其中特别感兴趣的是双(2,2'-联吡啶)(4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶)钉、三(4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶)钉、三(4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶)铁、三(2,2',2''-三联吡啶)钉、三(2,2'-联吡啶)钉和双(2,2'-联吡啶)(5-氯-1,10-菲咯啉)钉。

适合作为抗衡离子的染料是无酸基团的那些染料的离子，例如三芳基甲烷（如孔雀绿）、二氢吲哚、噻嗪（例如亚甲蓝）、咕吨酮、噻吨酮、噁嗪、吡啶、花青、若丹明、吩嗪（例如藏红）的阳离子，优选花青、噻吨酮和藏红的阳离子。

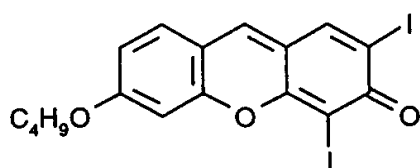
若通式 I 的化合物不含作为抗衡离子的染料，同时相应的硼酸盐吸收性不足，则对于光聚合方法分别加入至少一种助引发剂或电子受体化合物是合适的。本申请中，术语助引发剂包括敏化剂和电子受体化合物，例如噻吨酮，反应促进剂，例如胺、硫醇等。染料是优选的。可作为助引发剂加入的合适染料的例子描述于 US 5,151,520 中。它们是例如三芳基甲烷（如孔雀绿）、二氢吲哚、噻嗪（例如亚甲蓝）、咕吨酮、噻吨酮、噁嗪、吡啶或吩嗪（例如藏红）。上述过渡金属配合物或鎓离子化合物也可用作助引发剂。

阳离子、中性或阴离子染料可用作新化合物的助引发剂。特别合适的阳离子染料是孔雀绿、亚甲蓝、藏红 O、通式 III 的若丹明



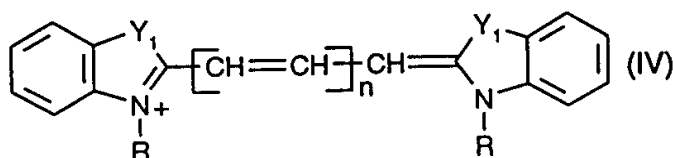
其中 R 和 R' 是烷基或芳基, 例如若丹明 B、若丹明 6G 或紫胺 R 以及磺基若丹明(sulforhodamine)B 或磺基若丹明 G。

其它合适的染料是例如 Neckers 等人在 J. Polym. Sci. Part A, Poly. Chem, 1995, 33, 1691-1703 中描述的荧光酮类。



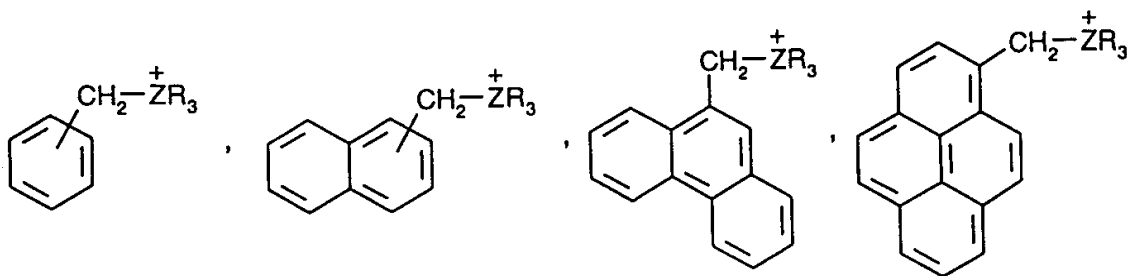
是特别有利的。

另外的合适染料的例子是通式 IV 的花青类:



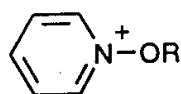
其中 R=烷基; $n=0, 1, 2, 3$ 或 4 , $Y_1=CH=CH, N-CH_3, C(CH_3)_2, O, S$ 或 Se 。优选的花青类是通式 IV 中 Y_1 为 $C(CH_3)_2$ 或 S 的那些染料。

下列染料化合物作为助引发剂也是合适的:

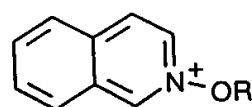


其中 Z 为 P、N 或 S, R 为烷基或芳基。上述通式的优选化合物是其中 ZR_3 为 $N(CH_3)_3, N(C_2H_5)_3$ 或 $P(C_6H_5)_3$ 的那些化合物。

同样合适的化合物是例如

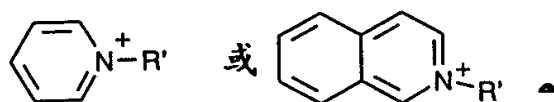


或



(例如 Yagci 等人在 J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem, 1992, 30, 1987

和 Polymer 1993, 34(6), 1130 中描述的), 或例如:



其中 R' = 未取代的或取代苄基或苯甲酰甲基 (描述于 JP-A 平 7 70221 中)。在这些化合物中, 芳族吡啶鎓环也可被取代。

其它合适的染料可在例如 US 4,902,604 中找到。它们是甘菊环染料。其中对于新化合物特别有利的助引发剂是该专利表中 10 和 11 栏所列的化合物 1-18。另一些合适的染料的例子是 US 4,950,581 第 6 栏 20 行至第 9 栏 57 行中所列的部花青类染料。

对于新化合物和光引发剂的助引发剂, 还可以使用香豆素类化合物。这些化合物的例子在 US 4,950,581 第 11 栏 20 行至第 12 栏 42 行中给出。

其它合适的助引发剂是例如 US 4,950,581 第 12 栏 44 行至第 13 栏 15 行中描述的 咕吨酮或噻吨酮类。

阴离子染料化合物也可用作助引发剂。例如, 玫瑰红、曙红或荧光素也适合用作助引发剂。其它合适的染料, 例如三芳基甲烷类或偶氮类公开于 US 5,143,818 中。

其它合适的电子受体化合物在下面给出。

优选的是通式 I 的化合物, 其中 R_1 和 R_2 相互独立地为在至少一个邻位被 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 和/或卤素取代的苯基, 或 R_1 和 R_2 为未被取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 和/或卤素取代的邻三联苯基、萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、喹啉基或异喹啉基。

通式 I 的进一步有利的化合物是其中 R_3 为未被取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 R_7R_8N 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 和/或卤素取代的苯基、邻-、间-、或对-三联苯基、萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、喹啉基或异喹啉基的那些化合物。

值得特别提及的通式 I 的化合物是其中 R_4 为苯基、另一种芳烃、 C_1 - C_{12} 烷基、被一个或多个 O 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{12} 烷基, 或为环戊基、环己基、 C_2 - C_{12} 链烯基、苄基或苯基乙基 (这些基团是未被取代的或被 OR_6 、 R_7R_8N 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 和/或卤素取代的) 的那些化合物。

特别优选的是其中 R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立地为被 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的

C₁-C₂₀ 烷基的那些式 I 化合物。

有利的通式 I 化合物是其中 R₄ 为被 R₉R₁₀R₁₁Si 取代的 C₁-C₂₀ 烷基的那些化合物。

通式 I 中 R₁ 和 R₂ 相同的那些化合物也是优选的。

通式 I 中 R₁、R₂ 和 R₃ 相同的那些化合物也是优选的。

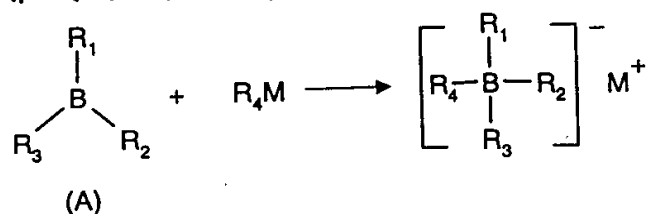
通式 I 的进一步优选的化合物是其中 G 为碱金属、季铵基、染料阳离子、过渡金属配合物阳离子、铕、氧化铕、~~铕~~或碘 铕盐或含阳离子基团的 UV 吸收剂，或是基团 MgX 或 CaX（其中 X 为 C₁-C₈ 烷氧基或卤素）的那些化合物。

感兴趣的通式 I 或 I' 的其它化合物是这样一些化合物：所述化合物中 R₁ 和 R₂ 为被 R₉R₁₀R₁₁Si 取代的 C₁-C₄ 烷基，或为被 C₁-C₄ 烷基、OR₆ 和/或卤素取代 1-5 次的苯基；R_{2a} 为亚苯基；R₃ 为被 R₉R₁₀R₁₁Si 取代的 C₁-C₄ 烷基，或为未取代或被 C₁-C₄ 烷基、OR₆、R₇R₈N 和/或卤素取代 1-5 次的苯基；

R₄ 为未取代的或 R₉R₁₀R₁₁Si 取代的 C₁-C₄ 烷基或未取代的或卤素取代的苯基；

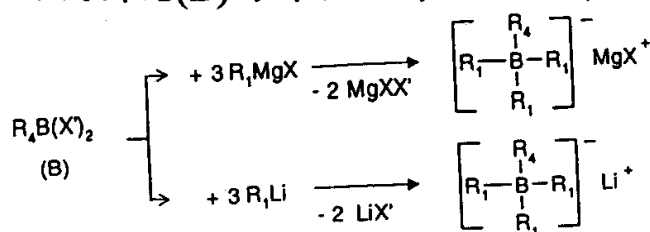
m 为 2 或 3；E 为 R₈R_{8a}R₇N；R₆ 为 C₁-C₄ 烷基；R₇、R₈ 和 R_{8a} 相互独立地为 C₁-C₄ 烷基或苄基；R₉、R₁₀ 和 R₁₁ 为 C₁-C₄ 烷基和 G 为四(C₁-C₄ 烷基)铵或苄基-三(C₁-C₄ 烷基)铵。

通式 I 的化合物可通过例如三有机硼烷 (A) 与有机金属试剂如烷基锂化合物或格利雅试剂反应制得：



M 为例如碱金属如 Li 或 Na，或为 MgX，其中 X 为卤原子，尤其是 Br。

另一可能的制备通式 I 的化合物的方法是例如使烷基二卤代硼烷和烷氧基-或芳氧基二卤代硼烷(B)与有机金属化合物例如格利雅试剂或有机锂化合物反应：



X 为卤素，特别是 Br，X' 为卤素、烷氧基或芳氧基。其它基团为如上定义的。

当通式 I 中的 G 为锂或镁之外的其它阳离子基团时，这些化合物可通过例如阳离子交换反应制得。

通式 I' 的化合物可按照上述方法之一通过使被上述硼酸盐中的基团 E 取代的三有机硼烷反应制得。

当涉及有机金属试剂时，通常反应条件是本领域熟练技术人员熟知的。因此，反应可有利地在惰性有机溶剂，例如醚或脂族烃，如二乙醚、四氢呋喃或己烷中进行。

用于制备新聚硼酸盐的合适有机金属试剂是例如相应脂族和芳族烃的锂化合物。格利雅试剂的制备方法是本领域熟练技术人员熟知的，并描述于各种教科书或公开文献中。这种与有机金属试剂的反应有利地在排除空气下在惰性气体气氛如氮气中进行。反应通常在冷至 0 °C 或更低，然后加热至室温条件下进行。

搅拌反应溶液是有利的。产品一般可通过本领域熟练技术人员已知的方法，例如色谱、重结晶等分离和纯化。

当通式 I 的新化合物含有染料基团作为阳离子时，它们通过合适的硼酸盐与染料的阳离子交换反应制备。适合该交换反应的硼酸盐的例子是锂、镁、钠、铵或四烷基铵盐。当通式 I 的新化合物含有过渡金属配合物作为阳离子时，这些化合物通过类似于 US 4,954,414，第 7 栏，第 2 部分中公开的方法制备。

三有机硼烷(A)的制备方法：某些烷基二芳基硼烷的制备方法例如由 A. Pelter 等人描述于 Tetrahedron 1993, 49, 2965 中。某些三芳基硼烷的合成方法由 Doty 等人公开于 J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229 中，由 Brown 等人公开于 J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1 中，由 Brown 等人公开于 J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2302 中，和由 Wittig 等人公开于 Chem. Ber. 1955, 88, 962 中。

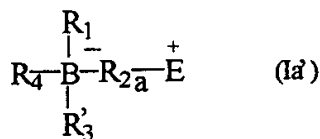
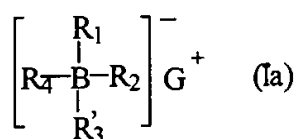
芳基二卤代硼烷(B)的制备方法：某些烷基二卤代硼烷(B)的合成路线

已由 Brown 等人描述于 JACS 1977, 99, 7097 中, Mikailov 等人在 Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 3405 中以及 Tuchagues 等人在 Bull. Chim. Soc. France, 1967, 11, 4160 中也描述了这些化合物的制备方法。制备苯基二氯硼烷的方法已由 Nahm 等人在 J. Organomet. Chem. 1972, 35, 9 中提出。三(三甲基甲硅烷基甲基)硼烷可通过例如由 Seyferth 等人在 J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 1844 中描述的方法制备。作为新化合物的起始物质所需的硼烷可通过例如上面提及的公开方法之一制备。

根据本发明, 通式 I 的化合物可用作烯属不饱和化合物和包括这些化合物的混合物的光聚合的光引发剂。这可通过分别与至少一种助引发剂或电子受体相结合进行。这种用途也可通过与另一种光引发剂和/或其它添加剂相结合完成。

因此, 本发明还涉及可光聚合的组合物, 包括:

- (a) 至少一种可光聚合的烯属不饱和化合物, 和
- (b) 至少一种通式 Ia 或 Ia' 的化合物



其中

R_1 、 R_2 、 R_{2a} 、 R_4 、 E 和 G 为前面定义的, 和

R_3' 为 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_4 烷基、苯基或有或无任何杂原子的另一种芳烃, 其中苯基或另一种芳烃是未被取代的或是被 C_1 - C_{20} 烷基、一个或多个 O 、 $S(O)_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基取代 1-5 次, 或是被 OR_6 、 $R_6S(O)_p$ 、 $R_6S(O)_2O$ 、 R_7R_8N 、 $R_6OC(O)$ 、 $R_7R_8NC(O)$ 、 $R_9C(O)$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Si$ 、 $R_9R_{10}R_{11}Sn$ 、 $R_{12}R_{13}B$ 、卤素、 $R_9R_{10}P(O)_q$ 和/或 CN 取代,

除了组分(a)和(b)外, 该组合物还可包括其它光引发剂和/或其它添加剂。

不饱和化合物可包括一个或多个烯烃双键。它们可具有低(单体)或高(低聚物)分子量。含双键的单体的例子是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基酯, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基

己酯或丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。聚硅氧烷丙烯酸酯也是有利的。其它例子是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯如乙酸乙烯酯、乙烯基醚如异丁基乙烯基醚、苯乙烯、烷基-和卤代苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯或偏二氯乙烯。

含有两个或多个双键的单体的例子是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、己二醇的二丙烯酸酯或双酚 A 的二丙烯酸酯和 4,4'-双(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、二乙烯基苯、丁二酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯或异氰脲酸三(2-丙烯酰乙基)酯。

相对高分子量的聚不饱和化合物(低聚物)的例子是丙烯酸化(acrylized)的环氧树脂、丙烯酸化的聚酯、含乙烯基醚或环氧基团的聚酯以及聚氨酯和聚醚。不饱和低聚物的另一些例子是通常由马来酸、邻苯二甲酸与一种或多种二醇制备的分子量为约 500 至 3000 的不饱和聚酯树脂。此外,还可以使用乙烯基醚单体和低聚物以及具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧树脂主链的马来酸酯封端的低聚物。其中特别合适的是带有乙烯基醚基团的低聚物和 WO 90/01512 中描述的聚合物的组合。然而,乙烯基醚与马来酸官能化单体的共聚物也是合适的。此类不饱和低聚物也可称为预聚物。

特别合适的例子是烯属不饱和羧酸与多醇或聚环氧化合物的酯,和在主链或侧基中具有烯属不饱和基团的聚合物如不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯和其共聚物、醇酸树脂、聚丁二烯和丁二烯共聚物、聚异戊二烯和异戊二烯共聚物、在侧链中含有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物以及一种或多种这些聚合物的混合物。

不饱和羧酸的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸如亚麻酸或油酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

合适的多醇是芳族、以及特别是脂族和环脂族多醇。芳族多醇的例子是氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷以及线型酚醛树脂和可熔酚醛树脂。聚环氧化合物的例子是基于上述多醇,特别是芳族多醇和表氯醇的那些聚环氧化合物。其它合适的多醇是在聚合物链或侧基中含有羟

基的聚合物和共聚物，如聚乙烯醇和其共聚物或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。合适的另一些多醇的例子是具有羟基末端基团的低聚酯。

脂族和环脂族多醇的例子是优选具有 2 至 12 个碳原子的亚烷基二醇，如乙二醇，1,2-或 1,3-丙二醇，1,2-、1,3-或 1,4-丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，十二烷二醇，二甘醇、三甘醇、具有 200 至 1500 优选分子量的聚乙二醇，1,3-环戊二醇，1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇，1,4-二羟甲基环己烷，甘油，三(β -羟乙基)胺，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，季戊四醇，二季戊四醇和山梨糖醇。

多醇可用一种羧酸或用不同的不饱和羧酸部分或完全酯化，并且在部分酯中的游离羟基可以改性，例如醚化或用其他羧酸酯化。

酯的例子是：

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-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、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸低聚酯、甘油二丙烯酸酯和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯及分子量为 200 至 1500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯，或其混合物。

作为组分(a)的合适例子是相同或不同不饱和羧酸与优选具有 2 至 6 个，特别是 2 至 4 个氨基的芳族、环脂族和脂族多胺的酰胺。这些多胺的例子是乙二胺，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，十二烷二胺，1,4-二氨基环己烷，异佛尔酮二胺，苯二胺，二亚苯基二胺，二- β -氨基乙醚，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，

二(β -氨基乙氧基)-或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它合适的多胺是优选在侧链中具有另一些氨基的聚合物和共聚物以及具有氨基末端基团的低聚酰胺。这些不饱和酰胺的例子是亚甲基双丙烯酰胺、1,6-亚己基双丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺, 双(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙酯和 N[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

合适的饱和聚酯和聚酰胺衍生自马来酸和二醇或二胺。一些马来酸可被其它二羧酸取代。它们可以与烯属不饱和共聚单体如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺也可衍生自二羧酸和烯属不饱和二醇或二胺, 尤其衍生自具有相对长链(例如6至10个碳原子)的那些。聚氨酯的例子是那些由饱和或不饱和二异氰酸酯分别与不饱和或饱和二醇构成的聚氨酯。

聚丁二烯和聚异戊二烯及其共聚物是已知的。合适的共聚单体的例子是烯烃如乙烯、丙烯、丁烯和己烯, (甲基)丙烯酸酯, 丙烯腈, 苯乙烯或氯乙烯。在侧链中具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物也是已知的。它们可以是例如基于可熔线型酚醛树脂的环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物, 或可以用(甲基)丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟烷基衍生物的均聚物或共聚物, 或可以用(甲基)丙烯酸羟烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物。

可光聚合的化合物可以单独使用或以所需的混合物形式使用。优选使用(甲基)丙烯酸多醇酯的混合物。

粘合剂也可加入这些新组合物中, 这对于当可光聚合的化合物为液体或粘性物质时是特别有利的。粘合剂的用量可为例如5-95%, 优选10-90%, 特别优选40-90%(相对于总固体含量的重量)。粘合剂的选取取决于应用领域和该领域所需的性能, 如在水和有机溶剂体系中的显影(development)能力、与基材的粘结性和对氧气的敏感性。

合适的粘合剂的例子是分子量为约5000至2000000, 优选10000至1000000的聚合物。其例子是: 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/甲基丙烯酸的共聚物、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯), 纤维素酯和纤维素醚, 例如乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素; 聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、环化橡胶、聚醚如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃; 聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的共聚物, 聚

醋酸乙烯酯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、聚合物如聚己内酰胺和聚(己二酰己二胺)、和聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(丁二酸己二醇酯)。

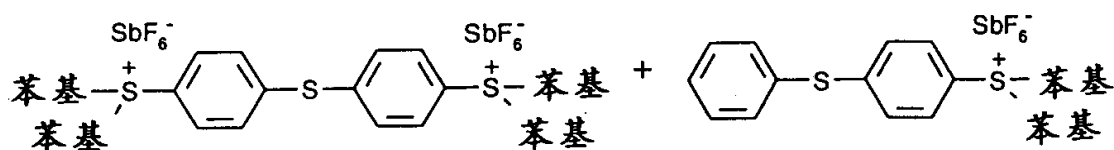
不饱和化合物也可以与非光聚合的成膜组分的混合物形式使用。这些组分可为例如物理干燥的聚合物或其在有机溶剂中的溶液，例如硝化纤维素或乙酰丁酸纤维素。然而，它们也可以是可化学和/或热固化的树脂，例如多异氰酸酯、聚环氧化物和三聚氰胺树脂。同时使用可热固化的树脂对于在称为杂化体系（其中第一阶段进行光聚合，第二阶段借助随后的热处理进行交联）中使用是重要的。

本发明还提供除组分(a)和(b)外分别包括至少一种助引发剂或电子受体(c)，例如中性、阳离子或阴离子染料或 UV 吸收剂的组合物。合适的染料(c)为前面描述的。其它合适的例子是苯并 咕吨、苯并噻吨、焦宁或卟啉染料。特别优选的是含有花青衍生物作为染料的组合物。特别优选的是通式 IV 的花青类，其中 n 为 1-4， Y 是 $C(CH_3)_2$ 或 S ， R 是 C_1-C_{10} 烷基。适合分别用作助引发剂或电子受体(c)的 UV 吸收剂的例子是噻吨酮衍生物、香豆素类、二苯酮和二苯酮衍生物或六芳基二咪唑衍生物。六芳基二咪唑衍生物的合适例子公开于 US 3,784,557、4,252,887、4,311,783、4,459,349、4,410,621 和 4,622,286 中。其中特别有利的是 2-邻氯苯基取代的衍生物，如 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,1'-二咪唑。适于此范围内的其它合适的 UV 吸收剂是例如公开于 EP-A-137 452、DE-A-27 18 254 和 DE-A-22 43 621 中的多环芳烃，例如蒽或芘，以及三嗪类。进一步合适的三嗪类可在 US 4,950,581，第 14 栏 60 行至 18 栏 44 行中找到。其中特别有利的是三卤代甲基三嗪类，例如 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-苯乙烯基苯基)均三嗪。

其它合适的助引发剂或电子受体(c)是苯并蝶啶二酮类 (benzoteridinediones) (公开于 JP 平 02 113002 中)、取代二苯酮类 (例如 International Biosynthetics 中的 Michler's Ketone、Quantacure ABQ、Quantacure BPQ 和 Quantacure BTC)、三氯甲基三嗪 (公开于 JP 平 01 033548 中)、金属配合物类 (公开于 JP 平 04 261405 中)、卟啉类 (公开于 JP 平 06 202548 和 JP 平 06 195014 中)、香豆素和香豆素酮类 (公开于 US 4,950,581 和 JP 平 06 175557 中)、对氨基苯基化合物 (公开于 EP-A 475153 中)、咕吨类 (公开于 JP 平 06 175566 中) 或吡喃鎓、

噻喃 鎗或硒代吡喃 鎗染料(selenopyrylium) (公开于 JP 平 06 175563 中)。同样合适的助引发剂和电子受体是容易还原的化合物。这里术语容易还原的化合物还涉及 US 4,950,581 中描述的化合物, 包括碘 鎗盐、铊盐、有机过氧化物、含有碳卤键的化合物(三氯甲基三嗪)、杂环硫化合物和其它光引发剂(α -氨基酮)。其它添加剂的例子是例如专利和专利申请 US 5,168,032、JP 02 244050、JP 02 054268、JP01 017048 和 DE 383308 中描述的杂环。另一些添加剂的例子是 US 5,079,126 中描述的芳族亚胺和 US 5,200,292 中描述的芳族重氮化合物(例如亚氨基脒二叠氮化物)、硫醇类(描述于 US 4,937,159)及硫醇和 N,N-二烷基苯胺(描述于 US 4,874,685 中)。还可以使用上述两种或多种助引发剂或电子受体和添加剂的混合物。

如上所述, 将新硼酸盐化合物与助引发剂, 尤其是增感剂(意即能量转移化合物)结合是有利的。在此与两种或多种不同增感剂的混合物, 例如新硼酸盐化合物与“鎗盐”和噻吨酮或香豆素类或染料的混合物是格外特别有效的。在这些混合物中优选的“鎗”盐是二苯基碘 鎗六氟磷酸盐、(对辛氧基苯基)-(苯基) 碘 鎗六氟磷酸盐或这些化合物相应的其它阴离子, 如卤化物; 以及铊盐, 如三芳基铊盐(购自 Union Carbide 的 Cyracure[®]UVI 6990, Cyracure[®]UVI-6974; 购自 Degussa 的 Degacure[®]KI 85 和购自 Asahi Denka 的 SP-150 和 SP-170)。优选的混合物是例如新硼酸盐化合物与二苯基碘 鎗六氟磷酸盐和异丙基噻吨酮的混合物、新硼酸盐化合物与(对辛氧基苯基)-(苯基) 碘 鎗六氟磷酸盐和异丙基噻吨酮的混合物, 和新硼酸盐化合物与

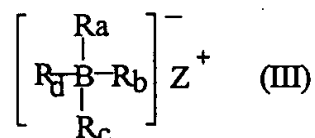


(=Cyracure[®]UVI-6974)和异丙基噻吨酮的混合物。然而, 特别有利的是再将另一种 α -氨基酮类光引发剂加入上述混合物中。例如, 新硼酸盐与 鎗盐和噻吨酮或染料及 α -氨基酮类的混合物是特别有效的。优选的例子是新硼酸盐化合物与二苯基碘 鎗六氟磷酸盐或(对辛基苯基)-(苯基) 碘 鎗六氟磷酸盐、异丙基噻吨酮和(4-甲基硫代苯甲酰基)甲基-1-吗啡代乙烷的混合物。

本发明还提供一种除组分(a)和(b)外, 包括至少一种中性、阴离子或阳

离子染料或噻吨酮和 鎓化合物的组合物。本发明再提供一种另外包括游离基光引发剂，特别是 α -氨基酮化合物的这类组合物。

本发明进一步提供一种除组分(a)和(b)外，包括至少一种通式 III 的化合物的组合物：



其中

R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、另一种芳烃、 C_1 - C_6 烷基苯基、烯丙基、苯基- C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_8 链烯基、 C_2 - C_8 炔基、 C_3 - C_{12} 环烷基或饱和或不饱和杂环基，其中苯基、另一种芳烃、苯基- C_1 - C_6 烷基或饱和或不饱和杂环基团是未被取代的或是被 C_1 - C_{20} 烷基、一个或多个 O 、 $\text{S}(\text{O})_p$ 或 NR_5 基团隔开的 C_2 - C_{20} 烷基取代 1-5 次，或是被 OR_6 、 $\text{R}_6\text{S}(\text{O})_p$ 、 $\text{R}_6\text{S}(\text{O})_2\text{O}$ 、 $\text{R}_7\text{R}_8\text{N}$ 、 $\text{R}_6\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{R}_7\text{R}_8\text{NC}(\text{O})$ 、 $\text{R}_9\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}\text{Si}$ 、 $\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}\text{Sn}$ 、 $\text{R}_{12}\text{R}_{13}\text{B}$ 、卤素、 $\text{R}_9\text{R}_{10}\text{P}(\text{O})_q$ 和/或 CN 取代，

p 为 0、1 或 2，

q 为 0 或 1，

R_5 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基，其中苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基是未被取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次；

R_6 为 C_1 - C_{12} 烷基、苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基，其中苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基是未被取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次；

R_7 和 R_8 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基，其中苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基是未被取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 $\text{R}_6\text{OC}(\text{O})$ 、 CN 和/或卤素取代 1-5 次，或 R_7 和 R_8 与和其相连接的 N 原子形成 5 或 6 元环（该环可另外含有 O 或 S 原子）；

R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基，其中苯基- C_1 - C_6 烷基或苯基是未被取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次；

R_{12} 和 R_{13} 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、苯基- C_1 - C_6 烷基或

苯基，其中苯基- C_1-C_6 烷基或苯基是未被取代的或被 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基和/或卤素取代 1-5 次，或 R_{12} 和 R_{13} 与和其相连接的 B 原子上形成 5 或 6 元环；和

Z 是能够形成阳离子的基团，特别是碱金属、铵或四烷基铵。

基团 R_5-R_{13} 、 C_1-C_{12} 烷基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、其它芳烃、 C_1-C_6 烷基苯基、烯丙基、苯基- C_1-C_6 烷基、 C_2-C_8 链烯基、 C_2-C_8 炔基、 C_3-C_{12} 环烷基、饱和或不饱和杂环基、能够形成阳离子的基团、碱金属、铵或四烷基铵的定义为如上所述的。

本发明还提供包括至少一种通式 I 或 I' 的硼酸盐和至少一种在辐射期间或辐射后改变或失去其颜色的染料的组合物，所述染料也可以作为通式 I 或 I' 的化合物的阳离子部分，这些染料的例子是花青染料和吡喃 鎓染料。

除了光引发剂外，可光聚合的混合物可包括各种添加剂。这些添加剂的例子是用于防止过早聚合的热抑制剂，例如氢醌、氢化奎宁衍生物、对甲氧基苯酚、 β -萘酚或受阻酚如 2,6-二叔丁基对甲酚。为增加在暗处的贮存稳定性，可以使用铜化合物如环烷酸、硬脂酸或辛酸铜，磷化合物如三苯基磷、三丁基磷、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三苄基酯，季铵化合物如氯化四甲基铵或氯化三甲基苄基铵，或羟胺衍生物如 N-二乙基羟基胺。为在聚合过程中排除空气中的氧气，可以加入石蜡或类似的蜡状物，这些物质在聚合物中溶解性低，在聚合开始时迁移至表面，并形成阻止空气进入的透明表面层。也可应用氧不可透层。可少量加入的光稳定剂是 UV 吸收剂，例如羟苯基苯并三唑、羟苯基-二苯酮、草酰胺或羟苯基均三嗪类化合物。这些化合物可以单独使用或以混合物形式使用，混合物中可含有或不含受阻胺(HALS)。

这些 UV 吸收剂和光稳定剂的例子是：

1. 2-(2'-羟苯基)苯并三唑 例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羧基乙基)苯

基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲苯基)苯并三唑和2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑的混合物、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]苯并三唑与聚乙二醇300的酯基转移产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$, 其中 $R=3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基。

2. 2-羟基二苯酮, 例如4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-、4-十二烷氧基-、4-苄氧基-、4,2',4'-三羟基-和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

3. 取代的或未取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯和3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

4. 丙烯酸酯, 例如异辛基或乙基 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸酯、 α -甲酯基肉桂酸甲酯、丁基或甲基 α -氰基- β -甲基对甲氧基肉桂酸酯、 α -羧基甲氧基对甲氧基肉桂酸甲酯和N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吲哚。

5. 受阻胺, 例如双-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与丁二酸的缩合产物、N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺与4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-均三嗪的缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四酸酯、1,1'-(1,2-亚乙基)双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲

基吡啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基吡啶基)丁二酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)己二胺与 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基吡啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氯丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基吡啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氯丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基)吡咯烷-2,5-二酮和 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)吡咯烷-2,5-二酮。

6. 草酰胺, 例如 4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺、N,N'-双(3-二甲氧基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺和其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物, 邻-和对-甲氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物及邻-与对-乙氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物。

7. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪, 例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-十二烷氧基/十三烷氧基-(2-羟基丙基)氧基-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

8. 亚磷酸酯和膦酸酯(phosphonite), 例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯、三亚磷酸三硬

脂基山梨糖醇酯、二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷辛因(phosphocine)、6-氯-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷辛因(phosphocine)、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯和亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯。

为了加快光聚合反应,可以加入胺类,如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、对二甲基氨基苯甲酸酯或 Michler 酮。这些胺的作用可通过加入二苯酮类芳族酮增强。可用作除氧剂的胺的例子是例如公开于 EP-A-339 841 中的取代 N,N-二烷基苯胺。其它促进剂、助引发剂和自氧化剂是例如公开于 EP-A-438 123、GB-A-2 180 358 和 JP-A 平 6 268309 中的硫醇、硫醚、二硫化物、~~磷盐~~、氧化磷或磷类。

光聚合也可通过进一步加入使光谱敏感性位移或变宽的光敏剂加速。这些光敏剂特别为芳族羰基化合物,如二苯酮、噻吨酮、蒽醌和 3-酰基香豆素衍生物,以及 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉及曙红、若丹明和赤藓红染料。

固化过程可特别通过着色(例如用二氧化钛)的组合物,以及通过加入在热条件下形成游离基的组分加速,所述形成游离基的组分为例如 EP-A-245 639 中描述的偶氮化合物如 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯、苯并二噻唑、五氮杂二烯,或过氧化物如过氧化氢或过氧碳酸酯。

另一些惯用添加剂(依其用途而定)是荧光增白剂、填料、颜料、染料、润湿剂或流平助剂。为固化粘稠和着色涂料,加入玻璃微球或粉碎玻璃纤维是合适的(如 US-A-5,013,768 中描述的)。

本发明还提供包括至少一种在水中乳化或溶解的可光聚合的烯属不饱和化合物作为组分(a)的组合物。

这些可辐射固化的含水预聚物分散体的各种类型都可市购。预聚物分散体是指水和至少一种分散于水中的预聚物的分散体。水在这些体系中的浓度例如 5 至 80 % (重量),特别为 30 至 60 % (重量)。可辐射固化的预聚物或预聚物混合物的浓度例如 95 至 20 % (重量),特别为 70 至 40 % (重量)。在这些组合物中,水与预聚物的给定百分含量之和在每种情况下都为 100,助剂和添加剂的加入量根据预定用途而变化。

可分散于水中并且常常溶于水中的可辐射固化的成膜预聚物是单或多

官能烯属不饱和预聚物的含水预聚物分散体，所述预聚物是本身已知的，它们可通过游离基引发，其可聚合双键含量为每 100 g 预聚物 0.01 至 1.0 mol，平均分子量例如至少 400、特别是 500 至 10 000。然而，也可根据预定的用途考虑较高分子量的预聚物。可以使用含可聚合 C-C 双键且酸值不大于 10 的聚酯、含可聚合 C-C 双键的聚醚、每分子含有至少两个环氧基团的聚环氧化物和至少一种 α,β -烯属不饱和羧酸的含羟基反应产物、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和含 α,β -烯属不饱和丙烯酸基团的丙烯酸共聚物（如 EP-A 12 339 中描述的）。也可以使用这些预聚物的混合物。另一些合适的可聚合预聚物公开于 EP-A 33 896 中，它们是平均分子量为至少 600、羧基含量为 0.2 至 15 % 和可聚合 C-C 双键含量为 0.01 至 0.8 mol/100 g 预聚物的可聚合预聚物的硫醚加合物。其它合适的基于特定(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的含水分散体公开于 EP-A 41 125 中，而合适的聚氨酯丙烯酸酯的水分散性可辐射固化的预聚物可在 DE-A 29 36 039 中找到。可包括在这些可辐射固化的预聚物含水分散体中的进一步的添加剂是分散助剂、乳化剂、抗氧剂、光稳定剂、染料、颜料、填料如滑石、石膏、硅酸、金红石、炭黑、氧化锌、氧化铁、反应促进剂、流平剂、润滑剂、润湿剂、增稠剂、消光剂、消泡剂和涂料领域中惯用的其它助剂。合适的分散助剂是具有高分子量并含有极性基团的水溶性有机化合物，例如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚。可以使用的乳化剂是非离子乳化剂和若需要离子乳化剂。

在某些情况下，使用两种或多种新的光引发剂的混合物是有利的。当然也可以使用与已知光引发剂的混合物，例如与二苯酮，苯乙酮衍生物如 α -羟基环烷基苯基酮、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基-或 α -氨基苯乙酮、4-芳酰基-1,3-二氧戊环、苯偶姻烷基醚和苯偶酰酮缩醇，单酰基膦氧化物，双酰基膦氧化物，二茂铁，二茂钛（titanocene），蒽醌，噻吨酮或占吨酮的混合物。

特别合适的光引发剂的例子是：1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-苯甲酰基-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷、二苯酮、戊基-1-羟基-环己基酮、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷、1-(3,4-二甲氧

基苯基)-2-苄基-2-二甲基氨基丁烷-1-酮、(4-甲基硫代苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷、苯偶酰二甲基酮缩醇、双(环戊二烯基)双(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛、环戊二烯基-芳烃-铁(II)配位盐、例如六氟磷酸 (η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)铁(II)、三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物、双(2,4,6-二甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基膦氧化物或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物。其它合适的另一些光引发剂可在 US 4,950,581, 第 20 栏第 35 行至 21 栏 35 行中找到。当将新的光引发剂用于杂化体系中时,除了新的游离基硬化剂外,可以使用阳离子光引发剂,例如过氧化物如过氧化苯甲酰(其它合适的过氧化物公开于 US 4,950,581,第 19 栏,第 17-25 行中)、芳族铈或碘鎓盐(例如 US 4,950,581,第 18 栏第 60 行至 19 栏 10 行中描述的)或环戊二烯基-芳烃-铁(II)配位盐、例如六氟磷酸 (η^6 -异丙基苯甲酰基)(η^5 -环戊二烯基)铁(II)。

因此,本发明进一步提供除光引发剂(b)外,还包括至少另一种光引发剂(d)和/或其它添加剂和/或助引发剂的组合物。

可光聚合的组合物包括光引发剂(b)或光引发剂(b)和(d),光引发剂的用量按组合物计为 0.05 至 15 % (重量),优选 0.1 至 5 % (重量)是有利的。(所述量是指组合物中光引发剂的总量。)

包括作光引发剂(d)的二茂钛、二茂铁、二苯酮、苯偶姻烷基醚、苯偶酰酮缩醇、4-芳酰基-1,3-二氧戊环、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基-或 α -氨基苯乙酮、 α -羟基环烷基苯基酮、咕吨酮、噻吨酮、蒽醌,或单或双酰基膦氧化物、或其混合物作为另一种光引发剂的组合物是特别优选的。

可光聚合的组合物具有各种用途,例如用作印刷油墨,用作例如木材或金属的透明面漆、白色面漆,用作特别是涂布纸、木材、金属或塑料的涂料,用作建筑物标记和路标、照相复制工艺、全息记录材料、影像记录工艺或生产可用有机溶剂或碱水溶液显影的印刷板、生产网板印刷的掩模的可日光固化涂料,用作牙科填充组合物,用作粘合剂,用作压敏粘合剂,用作层压树脂,用作蚀刻抗蚀剂或永久抗蚀剂,及用作电子电路、通过大量固化(在透明模具中进行 UV 固化)或通过立体石印工艺(例如 US 4,575,330 中描述的)生产三维制品、生产复合材料(例如苯乙烯基聚酯,若需要,该树脂可含有玻璃纤维或其它助剂)和其它厚层组合物、涂覆或

密封电子元件的焊剂掩蔽物，或用作光纤的涂料。此外，这些新化合物可用作乳液聚合的引发剂、固定液晶单体和低聚物有序状态的聚合引发剂，或在有机材料上固着染料的引发剂。

在涂料中，经常使用预聚物与多不饱和单体的混合物，它们还可包括一种单不饱和单体。这里的预聚物主要控制涂布膜的性能，本领域熟练技术人员可通过变化预聚物改变固化膜的性能。多不饱和单体起到交联剂的作用，使薄膜不溶解。单不饱和单体起到反应稀释剂的作用，用于降低粘度而不必使用溶剂。

不饱和聚酯树脂通常以双组分体系与单不饱和单体（优选苯乙烯）一起使用。为了抗光蚀，经常使用特定的单组分体系，例如聚马来酰亚胺、聚查尔酮或聚酰亚胺（如 DE-A-23 08 830 中描述的）。

这些新化合物和其混合物可用作辐射固化粉末涂料的游离基光引发剂或光引发剂体系。粉末涂料可基于固体树脂和含有活泼双键的单体，例如马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺和其混合物。可游离基 UV 固化的粉末涂料可通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺（例如甲基丙烯酰氨基甘醇酸甲酯）和新游离基光引发剂混合配制，这些配方公开于例如论文“Radiation Curing of Powder Coating”，Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 中，作者 M. Wittig 和 Th. Gohmann。粉末涂料还可以含有粘合剂（例如 DE-A-42 28 514 和 EP-A-636 669 中描述的）。可游离基 UV 固化的粉末涂料也可通过将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚和新游离基光引发剂（或光引发剂混合物）混合配制。这些粉末涂料也可以含有粘合剂（例如 DE-A-42 28 514 和 EP-A-636 669 中描述的）。UV 固化粉末涂料还可包括白色或彩色颜料。例如，为得到良好遮盖力的固化粉末涂料，金红石二氧化钛可优选以高达 50 %（重量）的浓度使用。工艺步骤一般包括将粉末静电或摩擦静电喷涂于基材如金属或木材上，加热使粉末熔化，并在形成光滑薄膜后通过紫外和/或可见光（使用例如中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯）使涂料辐射固化。与热固化的粉末涂料相比，辐射固化粉末涂料的一个特别的优点是可延迟粉末颗粒熔化后的流动时间以确保形成光滑的高光泽度涂层。与热固化体系相反，可配制在更低温度下熔化的辐射固化粉末涂料，这样不会出现缩短其使用期的不利后果。因此，它们也适合用作热敏基材如木材或塑料的涂料。除了新

光引发剂外，粉末涂料配方还可包括 UV 吸收剂。合适的例子已在前面 1.-8.部分中列出。

新的光固化组合物适合作为欲涂布防护层或通过成影像曝光形成影像的例如所有基材，如木材、纺织品、纸张、陶瓷、玻璃、塑料（特别是薄膜形式）如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙酸纤维素以及金属如 Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg 或 Co 和 GaAs、Si 或 SiO₂ 的涂料。

基材涂布可通过将液态组合物、溶液或悬浮液涂于基材上进行。选用的溶剂和浓度主要由组合物类型和涂布工艺确定。溶剂应是惰性的，即它不会与各组分发生化学反应，并且可在涂布后在干燥过程中除去。合适的溶剂的例子是酮、醚和酯类，例如甲基乙基酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮、二噁烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯和 3-乙氧基丙酸乙酯。溶液可通过已知的涂布工艺，如旋涂、浸涂、刮涂、幕涂、刷涂、喷涂（特别是通过静电喷涂）和逆向辊涂，以及通过电泳沉积法均匀涂于基材上。也可以先将光敏层涂于临时性的柔韧载体上，然后通过借助层压将涂层移至最终基材如镀铜电路板上。

涂布量（涂层厚度）和基材（支撑层）的性能取决于所需的应用领域。涂层厚度范围一般为约 0.1 μm 至大于 100 μm。

发现新的辐射敏感的组合物可用作对光特别敏感并且能够在含水碱性介质中显影（不溶胀）的负性抗蚀剂(negative resist)。它们适合作为用于电子元件的抗光蚀剂（电镀抗蚀剂、抗蚀刻剂、焊剂抗蚀剂），用于生产印刷板，如胶印板或网板印刷板，用于化学研磨中或作为生产集成电路中的微抗蚀剂(microresist)。所用的涂层支撑物和涂布基材的加工条件进行相应变化。

本发明的化合物还发现可用于生产影象记录或图象再现（拷贝、复印）所用的单层或多层材料（材料可以是单色或多色的）。此外，这些材料适合作为彩色防护体系。在此工艺中，可施用含有微胶囊的配料，对于生产影像，可在辐射固化后接着进行热处理。这些体系和工艺及其用途公开于例如 US 5,376,459 中。

用于生产摄影信息记录的基材包括例如聚酯薄膜、乙酸纤维素或涂布聚合物的纸；用作胶印板的基材是经特殊处理的铝；用于生产印刷电路的

基材是镀铜层压制品，而用于生产集成电路的基材是硅片。用于摄影材料和胶印板的涂层厚度一般为约 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ ，而对于印刷电路则为约 $1.0\ \mu\text{m}$ 至约 $100\ \mu\text{m}$ 。

基材涂布后，一般通过干燥除去溶剂使抗光蚀剂涂层留在基材上。

术语“成影像”曝光包括通过含有一预定图案的光掩模如滑动片曝光，和借助激光束曝光（例如，激光束在计算机控制下在已涂布的基材表面移动并按此方式产生影像，同时用计算机控制的电子束辐射）。

材料成影像曝光后在显影前进行短时间热处理是有利的。在此情况下仅曝光部分被热固化。所用的温度通常为 $50 - 150\ ^\circ\text{C}$ ，优选 $80 - 130\ ^\circ\text{C}$ ；热处理时间一般为 0.25 至 10 分钟。

如 DE-A-40 13 358 中所述，可光固化的组合物还可用于生产印刷板或抗光蚀剂的方法中。在此方法中，在成影像辐射之前、同时或之后将组合物在无掩膜下在波长至少 $400\ \text{nm}$ 的可见光下短时间曝光。

在曝光以及热处理（若进行）之后，则光敏涂层未曝光的区域用显影剂通过本身已知的方式除去。

如上所述，新的组合物可用碱水溶液显影。特别合适的碱水溶液显影剂是四烷基氢氧化铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。若需要，可以将少量润湿剂和/或有机溶剂加入这些溶液中。可以少量加入显影剂溶液中的常用有机溶剂是环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮或这些溶剂的混合物。

对于印刷油墨，光固化非常重要，因为粘合剂的干燥时间对于印刷产品的生产速率是一个关键因素，应为几分之一秒数量级。可 UV 固化的油墨对于网板印刷是特别重要的。

如上所述，新混合物用于生产印刷板也很合适。此用途使用例如可溶性聚酰胺或苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊二烯橡胶，含羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯，聚乙烯醇或聚氨酯丙烯酸酯与可光聚合单体如丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺或丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯和光引发剂的混合物。将这些体系的薄膜和板（湿的或干的）在印刷原物的底片（或正片）上曝光，然后将未固化部分用合适的溶剂洗掉。

使用光固化的另一领域是金属涂层，例如金属板和金属管、罐或瓶盖的涂层，和聚合物涂层的光固化，例如 PVC 基地板或墙壁纸的光固化。

光固化纸涂层的例子是标签、唱片外套或书籍封皮的无色上清漆。

新化合物另一感兴趣的用途是用于固化由复合组合物制备的成型制品。复合化合物由用光固化配料浸渍过的自支撑基体材料，如玻璃纤维织物，或植物纤维[参见 K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85(1995), 366-370] 组成。当用新化合物生产时，包括复合化合物的成型部件可具有高水平的机械稳定性和抗蚀性。这些新化合物还可在模塑、浸渍和涂布组合物中用作光固化剂（如 EP-A-7086 中所述的）。这些组合物的例子是凝胶涂料树脂（考虑到固化活性和耐变黄性，这些树脂是迫切需要的）；纤维增强模制品，如平面型或具有纵向或横向沟槽的光浸射栅。生产这些模制品的方法，如手工叠铺、喷涂叠铺、离心浇铸或长丝缠绕例如由 P.H. Selden 描述于“*Glasfaserverstärkte Kunststoffe*”，p610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967 中。可用这些工艺生产的制品的例子是小船、纤维板或两侧涂有玻璃纤维增强塑料的粗纸板、管材、容器等。模塑、浸渍和涂布组合物的另一些例子是用于含玻璃纤维的模制品，如波纹板和纸层压制品的 UP 树脂凝胶涂料（GRP）。纸层压制品可基于脲树脂或三聚氰胺树脂。在生产层压制品之前，使凝胶涂料形成于支撑物（如薄膜）上。新的可固化组合物也可用于浇铸树脂，或用于包覆制品，如电子元件等。固化使用中亚汞灯进行，这在 UV 固化中是惯用的。然而，使用强度较低的灯如 TL 40W/03 或 TL40W/05 也是特别令人感兴趣的。这些灯的强度大约相当于太阳光的强度。也可以直接用太阳光固化。另一优点是复合组合物可以在部分固化的塑化状态下从光源中取出，接着可完全固化成型。

本发明的组合物和化合物可用于生产导波器和光学开关，其中优点是辐射区域和未辐射区域之间存在的折射率差。

可光固化的组合物在成像工艺和光学法生产信息载体中的用途也是重要的。如上所述，在这一用途中，将涂于支撑物上的薄层（湿的或干的）用 UV 或可见光通过光掩模辐射，薄层的未曝光区域通过溶剂（=显影剂）处理除去。将可光固化的薄层施于金属上也可通过电沉积进行。曝光的区域是通过交联聚合的，因此是不可溶的，保留在支撑物上。适当着色可产生可见影像。当支撑物是金属层时，在曝光和显影后，可将金属在未曝光的区域刻蚀，或通过电镀增强。用这种方式可生产电子电路和抗光蚀物。

新组合物的光敏性一般从约 200 nm 经 UV 区延伸至红外区 (约 20000 μm , 特别是 1200 nm), 因此跨越了很宽的区域。合适的辐射存在于例如太阳光或来自人造光源的光中。因此, 可以使用多种不同类型的光源。点光源和组光源 (“灯毯(lamp carpets)”) 都是合适的。其例子有: 碳弧光灯, 氙弧光灯, 中、高和低压汞灯, 可掺杂金属卤化物的灯 (金属卤化物灯), 微波激发的金属蒸汽灯, 激发物灯, 超光化荧光管, 荧光灯, 氙白炽灯, 电子闪光灯, 照相闪光灯, 利用同步加速器或激光脉冲产生的电子束和 X 射线。根据本发明, 灯和待曝光的基材之间的距离可根据预定的用途和灯的类型及功率变化, 例如可为 2 cm 至 150 cm。激光光源, 例如激发物激光器如氦 F 激光器在 248 nm 处曝光是特别合适的。也可在可见区域和在 IR 区域使用激光器。在这种情况下, 新材料的高光敏性是非常有利的。通过这种方法, 可在电子工业中生产印刷电路板、石印胶印板或凸印板, 以及照相影象记录材料。

因此, 本发明还提供一种光聚合含至少一个烯属不饱和双键的非挥发性单体、低聚或聚合化合物的方法, 包括在上述化合物中加入至少一种根据权利要求 1 的通式 I 的化合物 (其中 G 为染料基团), 或至少一种根据权利要求 1 的通式 I 或 I' 的化合物和一种电子受体, 并将此混合物用从红外区域经 UV 区域至波长 200 nm 的光辐射。

本发明还提供了上述组合物在制备着色或不着色涂料、印刷油墨、粉末涂料、印刷板、粘合剂、牙科组合物、导波器、光学开关、彩色防护系统、玻璃纤维电缆涂料、网板印刷模版、抗蚀材料、用于密封电气和电子元件的材料、用于照相复制的材料, 生产复合物、生产磁记录材料、通过立体石印工艺生产三维物体以及作为影像记录材料, 特别是全息记录材料的应用。

本发明还提供一种用上述组合物涂布至少一个表面的涂布基材并公开了一种照相生产浮凸影像的方法, 其中将涂布的基材进行成影像曝光, 然后用溶剂除去未曝光的部分。对此特别有利的是上面提及的激光束曝光。

通式 I 和 I' 的新化合物是在空气中稳定的白色粉末, 如上所述, 在化合物中, 至少两个芳基在芳环的至少一个邻位被取代。这些化合物令人吃惊地显示作为游离基光引发剂的极好反应活性。

含有吸电子基团的通式 I 和 I' 的化合物通常对酸也是稳定的并可在酸

性可聚合配料中作为光硬化剂使用。

本发明的硼酸盐化合物不仅可用作光聚合反应的引发剂，而且可用作热聚合引发剂。

最后，本发明还提供通式 I 或 I'，或通式 Ia 或 I'a 的化合物作为热聚合含烯属不饱和双键的化合物的引发剂的用途，和热聚合含烯属不饱和双键的化合物的方法，包括使用至少一种通式 I 或 I'，或通式 Ia 或 I'a 的化合物作为聚合引发剂。

下面的实施例更详细地说明本发明。除非另有说明，在说明书余下部分和权利要求中的份数和百分数都按重量计。

当涉及三个以上碳原子的烷基而未提及具体的异构体时，在每种情况下都是指正异构体。

I. 制备硼烷

化合物 1: 二苄基苯基硼烷

在 -78 °C 下，将 1.1 当量己烷中的 1.6 M 丁基锂（37.5 ml，0.066 mol）在 15 分钟内加入 9.42 g（0.06 mol）溴苯在 80 ml 四氢呋喃（THF）中的溶液中。将反应混合物在此温度下搅拌 3 小时。然后加入 16.1 g（0.06 mol）固体二苄基氟硼烷，将此混合物加热至室温并再搅拌 1 小时。然后将混合物倒入 500 ml 水中，将所得悬浮液过滤。将产物通过用沸腾甲醇研制纯化。得到 16.9 g（理论收率的 86 %）白色固体产物。其熔点为 185-187 °C。在 ^1H NMR 中的位移 δ （在 CDCl_3 中测量）为 7.50 ppm（d, 2, $J=7$ Hz），7.46 ppm（t, 1, $J=10$ Hz），7.50 ppm（br t, 2, $J=7$ Hz），6.82 ppm（s, 4），2.30 ppm（s, 6）和 2.00 ppm（s, 12）。

化合物 2: 苯基双(溴苄基)硼烷

在 -78 °C 下，将 1.1 当量己烷中的 1.6 M 丁基锂（6.25 ml，0.011 mol）在 15 分钟内加入 2.78 g（0.01 mol）二溴苄在 20 ml 四氢呋喃（THF）中的溶液中。将反应溶液在此温度下搅拌 1 小时。然后在 10 分钟内加入 0.63 g（0.58 ml, 0.005 mol）苯基二氟硼烷。将此混合物加热至室温并搅拌 2 小时，然后倒入水中。用 100 ml 乙酸乙酯萃取后，将有机相在硫酸镁

上干燥, 然后过滤并浓缩, 得到 2.59 g 白色固体, 在己烷中重结晶后得到 1.27 g 纯硼烷(即理论收率的 52 %)产物, 其熔点为 215-218 °C。在 ^1H NMR 中的位移 δ (在 CDCl_3 中测量) 为 7.49 ppm (t, 1, $J=7$ Hz), 7.46 ppm (d, 2, $J=7$ Hz), 7.35 ppm (t, 2, $J=7$ Hz), 6.91 ppm (s, 2), 2.42 ppm (s, 6), 2.13 ppm (s, 6) 和 1.98 ppm (s, 6)。

化合物 3-10, 14, 15:

使用合适的起始物质通过所述制备化合物 2 的方法制备化合物 3。化合物 4-10, 14 和 15 都按类似于化合物 1 的方法使用合适的起始物质制得。这些化合物和它们的结构在表 1 中给出。

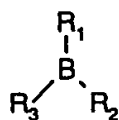
化合物 12: 间氯苯基二苯基硼烷

按照 J. Organomet. Chem. 1981, 209, 1 中的描述制备化合物 12。其熔点为 151 °C。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 δ [ppm] 和偶合常数 J [Hz]: 7.46 (s, 1), 7.43 (d, 1, $J=9$), 7.36 (d, 1, $J=7$), 7.27 (t, 1, $J=7.5$), 6.82 (s, 4), 2.30 (s, 6), 1.99 (s, 12)。

化合物 13: 对溴苯基二苯基硼烷

按照 J. Organomet. Chem. 1972, 38, 229 中的描述制备化合物 13。其熔点为 184-185 °C。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 δ [ppm] 和偶合常数 J [Hz]: 7.48 (d, 2, $J=8$), 7.36 (d, 2, $J=8$), 6.81 (s, 4), 2.30 (s, 6) 和 1.99 (s, 12)。

表 1



化合物	R ₁	R ₂	R ₃	熔点 [°C]	¹ H NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ [ppm]; J [Hz]
3	二氯 苄基	二氯 苄基	苄基	212-216	7.52 (t,1,J=7) 7.43-7.33 (m,4) 2.58 (s,6) 2.10 (s,12)
4	氯代 苄基	氯代 苄基	苄基	182-187	7.49 (t,1,J=7) 7.46 (d,2,J=7) 7.35 (t,2,J=7) 6.91 (s,2) 2.39 (s,6) 2.08 (s,6) 1.99 (s,6)
5	苄基	苄基	对氯苄基	119-120	7.52 (dd,2,J=8,5 5,5) 7.2 (t,2,J=8,5) 6.81 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)
6	苄基	苄基	间氯苄基	185-186	7.32-7.28 ((m,2) 7.17-7.11 (m,2) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)
7	苄基	苄基	3,4-二氯 苄基	207-208	7.31-7.23 (m,2) 7.16-7.07 (m,1) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.99 (s,12)
8	苄基	苄基	3,5-二氯 苄基	199-200	6.97 (br d,2,J=8) 6.92-6.82 (m,1) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.98 (s,12)
9	苄基	苄基	3,5-双(三氯 甲基) 苄基	139-140	7.97 (s,1) 7.92 (s,2) 6.85 (s,4) 2.32 (s,6) 1.95 (s,12)
10	苄基	苄基	3-溴-5-氯- 苄基	145-148	7.40 (s,1) 7.33 (dt,1,J=8,2) 7.09(dd,1,J=4,2) 6.82 (s,4) 2.30 (s,6) 1.98 (s,12)

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	熔点 [°C]	¹ H NMR 300 MHz; CDCl ₃ δ [ppm]; J [Hz]
11	苯基	苯基	对氯苯基	180-181	7.44 (d, 2, J=8) 7.31 (d, 2, J=8) 6.82 (s, 4) 2.30 (s, 6) 1.99 (s, 12)
14	氯 苯基	氯 苯基	对溴苯基	160-172	7.50 (d, 2, J=8) 7.32 (d, 2, J=8) 6.91 (s, 2) 2.39 (s, 6) 2.07 (s, 6) 1.98 (s, 6)
15	苯基	苯基	4-溴-2,5- 二甲基苯基	204-205	7.31 (s, 1) 7.04 (s, 1) 6.76 (s, 4) 2.28 (s, 6) 2.27 (s, 3) 1.99 (s, 3) 1.95 (s, 12)

化合物 16: 三苯基硼烷

按照 J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2302 中的描述制备化合物 16。其熔点为 197-198 °C。它在 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 中具有如下位移 δ [ppm] 和偶合常数 J [Hz]: 6.72 (s, 6), 2.25 (s, 9), 1.97 (s, 18)。

化合物 17: 丁基双(氯代苄基)硼烷

将 1.21 g (0.05 mol) 镁、11.50 g (0.05 mol) 二氯苄烯和一种碘晶体的混合物在 40 ml THF 中回流 22 小时。将所得格利雅溶液冷却至 0 °C，并在 15 分钟内滴加入 3.55 g (3.14 ml, 0.025 mol) 三氯化硼乙醚化物。将反应混合物加热至室温，然后回流 1 小时。冷却至 0 °C 后，加入 1.6 M 丁基锂己烷溶液 (15.6 ml, 0.025 mol)，然后将混合物加热至室温并搅拌 2 小时。将此混合物倒入水中并用 200 ml 乙酸乙酯萃取。将有机相在硫酸镁上干燥，然后过滤并浓缩，制得 12.6 g 白色固体。经色谱 (SiO₂/己烷) 分离后得到 5.19 g (即理论收率的 51%) 纯硼烷，其熔点为 145-147 °C。在 ¹H NMR 中的位移 δ (在 CDCl₃ 中测量) 为 2.32 ppm (s, 12), 2.20 ppm (s, 12), 1.83 ppm (br t, 2, J=6.5 Hz), 1.36-1.25 ppm (m, 4), 0.83 ppm (t, 3, J=7 Hz)。

化合物 18: 三(邻甲苯基)硼烷

按照 Chem. Ber. 1955, 88, 962 中的描述制备化合物 18。其熔点为 67-69 °C。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 $\delta[\text{ppm}]$ 和偶合常数 $J[\text{Hz}]$: 7.35-7.29 (m, 3), 7.71-7.07 (m, 9), 2.07 (s, 9)。

化合物 20: 丁基二苯基硼烷

化合物 20 按类似于化合物 17 的方法使用合适的起始物质制得。该化合物为油状物。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 $\delta[\text{ppm}]$ 和偶合常数 $J[\text{Hz}]$: 6.77 (s, 4), 2.26 (s, 6), 2.20 (s, 12), 1.88 (t, 2, $J=7$), 1.52-1.16 (m, 4), 0.85 (t, 3, $J=7$)。

化合物 21: 甲基二苯基硼烷

化合物 21 按类似于化合物 17 的方法使用合适的起始物质制得。该化合物的熔点为 78-79 °C。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 $\delta[\text{ppm}]$ 和偶合常数 $J[\text{Hz}]$: 6.73 (s, 4), 2.23 (s, 6), 2.20 (s, 12), 1.46 (s, 3)。

化合物 22: 二苯基苯基硼烷

化合物 22 相当于实施例 1 的化合物。

化合物 23: 三(三甲基甲硅烷基甲基)硼烷

按照 J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 1844 中的描述制备化合物 23。该化合物为油状物。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 $\delta[\text{ppm}]$ 和偶合常数 $J[\text{Hz}]$: 0.67 (s, 6), -0.23 (s, 27)。

化合物 24: 三(氯苯基)硼烷

化合物 24 按类似于化合物 1 的方法使用合适的起始物质制得。该化合物的熔点为 188-189 °C。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 $\delta[\text{ppm}]$ 和偶合常数 $J[\text{Hz}]$: 6.84 (s, 1.5), 6.82 (s, 1.5), 2.35 (s, 9), 2.16-1.85 (m, 18)。

化合物 25: 三(二氯苯基)硼烷

在 0℃ 下将氯气通入 0.01 g FeCl_3 和 0.74 g 三苄基硼烷在 10 ml 四氯化碳中的悬浮液 45 分钟。将反应混合物加热至室温后，用硫代硫酸盐溶液洗涤，然后在硫酸钠上干燥并浓缩。残余物经色谱 (SiO_2 /己烷) 分离后得到 0.20 g (即理论收率的 17%) 标题化合物，其熔点为 230℃ 以上。它在 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 中具有如下位移 δ [ppm] 和偶合常数 J [Hz]: 2.55 (s, 9), 2.08 (s, 18)。

化合物 26: 三(对甲苯基)硼烷

此化合物按照 Chem. Ber. 1955, 88, 962 中描述方法的制备。

化合物 27: 三(对甲苯基)硼烷

此化合物按照 Chem. Ber. 1955, 88, 962 中描述方法的制备。

化合物 28: 邻甲苯基二苄基硼烷

该化合物按类似于化合物 1 的方法使用合适的前体制得。其熔点为 128-129℃，它在 ^1H NMR 谱 (在 CDCl_3 中测量) 中的信号为: 7.22 ppm (dt, 1, $J=7\text{Hz}$), 7.14-7.01 ppm (m, 3), 6.70 ppm (s, 4), 2.25 ppm (s, 6), 2.01 ppm (s, 3) 和 1.90 ppm (s, 12)。

化合物 29: (对二甲基氨基苯基)二苄基硼烷

该化合物按实施例 1 中所述的方法使用合适的前体制得。其熔点为 164-165℃，它在 ^1H NMR 谱 (在 CDCl_3 中测量) 中的信号为: 7.37 ppm (d, 2, $J=9\text{Hz}$), 6.73 ppm (s, 4), 6.52 ppm (d, 2, $J=9\text{Hz}$), 2.96 ppm (s, 6), 2.23 ppm (s, 6) 和 1.99 ppm (s, 12)。

化合物 33: 双(二氯苄基)(4'-溴联苯基)硼烷

制备芳基二苄基硼烷的一般步骤

在 -78℃ 下，将 1.1 当量己烷中的丁基锂 (0.077 mol) 在 15 分钟内加入 0.07 mol 4,4'-二溴联苯在 100 ml 四氢呋喃 (THF) 中的溶液中。将反应溶液在此温度下搅拌 3 小时。然后加入 0.07 mol 固体双(二氯苄基)氯硼烷。将此混合物加热至室温并再搅拌 1 小时，然后倒入 500 ml 水中并用乙

酸乙酯萃取。在 MgSO_4 上干燥，然后过滤并浓缩，得到淡黄色固体。将此产物用沸腾乙腈纯化。其在 ^1H NMR 中的位移 δ 为 7.60-7.47 ppm (m, 8), 2.59 ppm (s, 6), 2.13 ppm (s, 12)。

化合物 35: 二苄基-1-萘基硼烷

该化合物按类似于化合物 33 的方法制得。其熔点为 170-171 $^{\circ}\text{C}$ ，它在 ^1H NMR 中的位移 δ 为: 7.98 ppm (d, 1, $J=8\text{Hz}$)，7.89 ppm (d, 2, $J=9\text{Hz}$)，7.56 ppm (dd, 1, $J=7\text{Hz}$)，7.51-7.44 ppm (m, 2)，7.33-7.27 ppm (m, 1)，6.85 ppm (s, 4)，2.36 ppm (s, 6)，2.00 ppm (br s, 12)。

II. 制备硼酸盐

从三有机硼烷制备硼酸盐的一般方法

实施例 1a: 甲基-二苄基-萘基硼酸四甲基铵

将 1.1 当量在乙醚中的甲基锂 (0.0101 mol) 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下加入 3.0g (0.0092 mol) 二苄基萘基硼烷在 20 ml 乙醚中的悬浮液中，加料速率应使温度不超过 5 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应混合物加热至室温并搅拌 2 小时。将制得的两相混合物倒入剧烈搅拌的 1.2 g (0.011 mol) 氯化四甲基铵在 50 ml 水中的溶液中。过滤出沉淀的固体，用己烷和水洗涤并在真空下干燥，得到 3.6 g (理论收率的 95 %) 白色固体产物，其熔点为 249-250 $^{\circ}\text{C}$ 。在 ^{11}B NMR (CD_3OCD_3) 中其位移信号 δ 出现在 -8.71 ppm 处。

另一些实施例:

实施例 2a-18a, 20a-23a, 1b, 3b-6b, 9b, 11b, 12b, 17b, 22b, 23b-e, 24a-b, 25a-29a, 32a, 33a, 34a 和 35a-f 的化合物按照类似于实施例 1a 的化合物，用合适的硼烷化合物(2-29)制备。这些化合物的结构和物理数据在表 2 中给出。

由烷基二卤代硼烷制备硼酸盐的一般方法

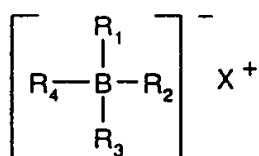
实施例 18b: 丁基-三(邻甲基苯基)硼酸四甲基铵

将少部分 5.13 g (0.03 mol) 2-溴甲苯在 30 ml THF 中的溶液加入 0.73 g (0.03 mol) 镁屑在 10 ml THF 中的溶液中。将该反应混合物加热至开始格利雅反应为止。当反应开始时，停止加热并滴加入剩余的 2-溴甲苯溶液，加料速率应使少量回流被维持。加完料后，再开始加热直到剩余的镁消耗完为止。在另一反应器中将 10 ml THF 慢慢加入已冷却至 0 °C 的 2.89 g (0.01 mol) 丁基二溴硼烷-二甲硫中。然后在相同温度下在 30 分钟内滴加入格利雅溶液，并在加完料后立即将此混合物回流 2 小时。接着将此混合物在真空下浓缩并将制得的油状残余物溶于甲醇与水的 4:1 混合物 80 ml 中。过滤后将滤液用 3.3 g (0.03 mol) 氯化四甲基铵处理，沉淀出白色固体。将沉淀物过滤出来，用水洗涤并在真空下干燥，得到 2.1 g (理论收率的 51 %) 硼酸盐，其熔点为 248-250 °C。在 ^{11}B NMR 谱 (在 CD_3OCD_3 中) 中其位移 δ 为 -8.21 ppm。

实施例 19a:

实施例 19a 的化合物按照类似于实施例 18b 所述的方法用合适的起始化合物制备。该化合物的结构和物理数据在表 2 中给出。

表 2



实施 例	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	熔 点 [°C]	¹¹ B- NMR ^{..}
1a	苯基	苯基	苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	249-250	-8.71
1b	苯基	苯基	苯基	丁基	N(CH ₃) ₄	253-254	-9.93
2a	溴苯基	溴苯基	苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	205-206	-8.45
3a	二氯苯基	二氯苯基	苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	200-201	-7.81
3b	二氯苯基	二氯苯基	苯基	丁基	N(CH ₃) ₄	204-205	-6.40
4a	氯苯基	氯苯基	苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	200-203	-7.84
4b	氯苯基	氯苯基	苯基	丁基	N(CH ₃) ₄	208-210	-7.64
5a	苯基	苯基	对氯苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	258-260	-9.86
5b	苯基	苯基	对氯苯基	丁基	N(CH ₃) ₄	221-225	-8.63
6a	苯基	苯基	间氯苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	249-250	-10.01
6b	苯基	苯基	间氯苯基	丁基	N(CH ₃) ₄	245-246	-8.42
7a	苯基	苯基	3,4-二 氯苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	260-261	-10.18
8a	苯基	苯基	3,5-二- 氯苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	244-246	-9.63
9a	苯基	苯基	3,5-双(三 氯甲基) 苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	254-256	++
9b	苯基	苯基	3,5-双(三 氯甲基) 苯基	丁基	N(CH ₃) ₄	205-206	-8.54
10a	苯基	苯基	3-溴-5-氯 苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	195-200	++

实施 例	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	熔 点 [°C]	¹¹ B- NMR
11a	苄基	苄基	对氯苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	255-256	-9.96
11b	苄基	苄基	对氯苄基	丁基	N(CH ₃) ₄	247-249	-8.73
12a	苄基	苄基	间氯苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	232-236	-9.96
12b	苄基	苄基	间氯苄基	丁基	N(CH ₃) ₄	240-241	-8.52
13a	苄基	苄基	对溴苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	>250	-10.12
14a	氯苄基	氯苄基	对溴苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	248-249	++
15a	苄基	苄基	2,5-二 甲基- 4-溴苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	240-242	-9.41
16a	苄基	苄基	苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	>230	-9.94
17a	对氯苄基	对氯苄基	苄基	丁基	N(CH ₃) ₄	++	-7.78
17b	对氯苄基	对氯苄基	丁基	甲基	N(CH ₃) ₄	164-165	-8.80
18a	邻甲苄基	邻甲苄基	邻甲苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	>250	-9.55
18b	邻甲苄基	邻甲苄基	邻甲苄基	丁基	N(CH ₃) ₄	248-250	-8.21
19a	邻甲氧 基 苄基	邻甲氧基 苄基	邻甲氧基 苄基	丁基	N(CH ₃) ₄	++	***
20a	苄基	苄基	丁基	甲基	N(CH ₃) ₄	194-195	***
21a	苄基	苄基	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	甲基	N(CH ₃) ₄	145-147	++
22a	苄基	苄基	苄基	苄基	N(C ₁₀ H ₂₁) ₄	182-183	***
22b	苄基	苄基	苄基	苄基	花青 ****	++	***
23a	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- -CH ₂ -	N(CH ₃) ₄	165-167	-13.00
23b	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- -CH ₂ -	N(C ₄ H ₉) ₄	++	***
23c	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- -CH ₂ -	苄基 三甲基铵	++	***
23d	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- -CH ₂ -	苄基 三乙基 铵	++	***

实施 例	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ⁺	熔点 [°C]	¹¹ B- NMR ^{**}
23e*	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	(CH ₃) ₃ Si- CH ₂ -	甲基	N(CH ₃) ₄	110-116	-15.90 -14.34 -13.00
24a	氯苄基	氯苄基	氯苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	<230	-8.72 -8.60 -8.48
24b	氯苄基	氯苄基	氯苄基	丁基	N(CH ₃) ₄	树脂	
25a	二氯苄基	二氯苄基	二氯苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	155-158	-6.98
26a	间甲苯基	间甲苯基	间甲苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	144-148	***
27a	对甲苯基	对甲苯基	对甲苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	161-188	***
28a	苄基	苄基	邻甲苯基	甲基	N(CH ₃) ₄	>230	***
29a	苄基	苄基	对二甲 氧基苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	++	***
32a	苄基	苄基	苄基	甲基	N(CH ₃) ₄	>230	-5.46
33a	二氯苄基	二氯苄基	4'-溴 联苄基	甲基	N(CH ₃) ₄		
34a [†]	苄基	苄基	9-菲基	丁基	N(CH ₃) ₄	139-140	
35a	苄基	苄基	1-萘基	甲基	N(CH ₃) ₄	226-227	
35b	苄基	苄基	1-萘基	丁基	N(CH ₃) ₄	200-201	-7.43

* 实施例 23e 的化合物是实施例 23a 的化合物、甲基-三(三甲基甲硅烷基甲基)硼酸四甲基铵和二甲基双(三甲基甲硅烷基甲基)硼酸四甲基铵的 3:10:1 混合物

*¹ 按照 CA-A-912019 中的描述制备相应的硼烷

** ¹¹B NMR 光谱在 160MHz 下, 在 CD₃COCD₃ 或 CD₃CN 中用 BF₃-乙醚化物作为标准测量

++ 未测定

*** ¹H NMR 谱值在下表 3 中给出

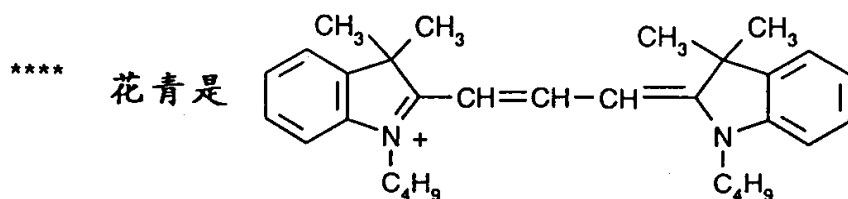
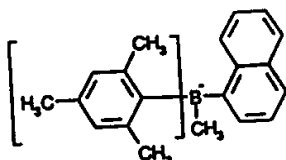


表 2a



实施例	阳离子	熔点[℃]	¹¹ B-NMR; δ[ppm]
35 c	⁺ N(CH ₃) ₃ (n-C ₁₆ H ₃₃)	70-72	-4.65(丙酮-d ₆)
35d		183-186	-4.65(丙酮-d ₆)
35e	(Ph) ₃ -P ⁺ -CH ₂ -C(=O)-OCH ₃	130-131	-4.66(丙酮-d ₆)
35f	(Ph) ₃ S ⁺	127-135	++

++未测定

表 3

化合物	¹ H NMR (CD ₃ CN), δ[ppm], J[Hz]
19a	7.06(br s,3), 6.80(dt,3,J=7), 6.61-6.54(m,6), 3.27(s,9), 3.03(s,12) 1.27-1.17(m,2), 1.08(br m,2), 0.76(t,3,J=7),0.71(br m,2)
20a	6.33(s,4), 3.02(s,12), 2.06(s,12), 2.05(s,6), 1.10(m,2), 0.83(m,4), 0.71(t,3,J=7), -0.03(m,3)
22a	7.37(br s,4), 6.80(t,4,J=7), 6.68(t,2,J=7), 6.31(s,4), 3.13(br m,8),2.03(s,6) 1.68(s,12), 1.54(br m,8),1.25(br m,56), 0.86(br t,12,J=7)
22b	8.45(t,1,J=14), 7.52-7.39(m,8), 7.28(m,4), 6.86(t,4,J=7), 6.73(t,2,J=7), 6.40(s,4), 6.31(d,2,J=14) , 4.00(br t,4,J=7), 2.08(s,6), 1.77(s,12),1.77(m,4) , 1.71(s,12), 1.51-1.40(m,4), 0.99(t,6,J=7)

化合物	^1H NMR (CD_3CN), δ [ppm], J[Hz]
23b	3.09-3.04(m,8), 1.64-1.53(m,8), 1.40-1.28(m,8), 0.96(t,12, J=7), -0.13(s,36), -0.62(q,8, J=5)
23c	7.52-7.47(m,5), 4.37(s,2), 2.98(s,9), -0.13(s,36), -0.62(q,8, J=5)
23d	7.52-7.46(m,5), 4.31(s,2), 3.14(q,6,J=7), 1.35(t,9, J=7), -0.11(s,36), -0.61(q,8,J=5)
26a	7.16(br s,3), 7.09(br s,3), 6.58(d,3,J=7), 6.81(t,3,J=7), 2.94(s,12), 2.13(s,9), 0.25(q,3, J=3)
27a	7.12(m,6), 6.83(d,6, J=8), 2.87(s,12), 2.22(s,9), 0.18(q,3,J=3)
28a	6.90(br t,1), 6.65(br d,1,J=7), 6.53(t,1,J=7), 6.41(t,1,J=7), 6.27(s,4), 3.30(s,12), 2.06(s,3), 1.95(s,6), 1.70(s,12), 0.36(q,3, J=3)
29a	7.27(br s,2), 6.59(br d,2, J=8), 6.52(s,4), 3.17(s,12), 2.88(s,6), 2.21(s,6), 1.95(s,12), 0.48(q,3, J=3)

化合物 30a: 甲基(对三甲基氨基苯基(ammoniophenyl))二苄基硼酸盐
[通式 I' 的化合物, 其中 R_1 和 R_3 = 苄基, R_4 = 甲基, R_{2a} = 亚苯基, $\text{E}^+ = \text{N}(\text{CH}_3)_3$]

在 0 °C 下将 0.4 ml (0.0036 mol) 三氟甲基磺酸甲酯加入搅拌下的 1.50 g (0.0033 mol) 化合物 29a 在 25 ml 二氯甲烷中的悬浮液中。将此反应混合物慢慢加热至室温, 然后在此温度下搅拌 3.5 小时。除去溶剂, 将所得固体溶于乙酸乙酯中并用水洗涤。将有机相用硫酸镁处理, 然后过滤并浓缩, 制得 0.35g (即 27 %) 白色固体, 其熔点 >230 °C。它在 ^{11}B NMR 谱 (在 DMSO-d_6 中测量) 的信号出现在 -10.38 ppm 处。

化合物 31a: 甲基(对苄基二甲氨基苯基)二苄基硼酸盐
[通式 I 的化合物, 其中 R_1 和 R_3 = 苄基, R_4 = 甲基, R_{2a} = 亚苯基, $\text{E}^+ = \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$]

化合物 31a 按照与化合物 30a 相同的方法制备。但用在乙腈中的 2 当量苄基溴取代三氟甲基磺酸甲酯。

III. 应用实施例

实施例 36: 在透明涂层中的反应性试验

将下列组分混合制备可光固化的组合物:

10.0 g 二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯, [®]SR399, Sartomer (Craynor France)

15.0 g 三丙二醇二丙烯酸酯

15.0 g N-乙烯基吡咯烷酮, Fluka

10.0 g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, Degussa

50.0 g 聚氨酯丙烯酸酯[®] Actilan AJ20, Société Nationale des Poudres et Explosifs

0.3 g 流平助剂, [®]Byk 300, Byk-Mallinckrodt

将此组合物部分与按配料总量计为 0.4 % 待试验的硼酸盐化合物混合, 并与 0.3 % 的(N,N-二丁基)二甲基靛炭花青(indocarbocyanine)氯化物^{*}混合。所有操作都在红色灯光下进行。将已加入引发剂的样品涂于 300 μm 的铝箔上。干燥薄膜的厚度为约 60-70 μm 。在此薄膜上施加 76 μm 厚的聚酯薄膜, 在其上放置具有 21 级不同光密度 (Stouffer 光劈) 的标准试验底片。将此样品用第二种 UV-透过薄膜覆盖, 并借助真空将其压至金属板上。用 4 kW 氙灯在距离 30 cm 处曝光 20 秒。曝光后, 除去覆盖膜和防护罩, 将已曝光的薄层放入乙醇中在超声波浴下于 23 $^{\circ}\text{C}$ 下显影 10 秒中。在对流烘箱中于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 5 分钟。所用引发剂体系的敏感性以无粘着性地复制的最后光劈级来表征。级数越高, 试验的体系越灵敏。结果概列于表 4a-f 中。

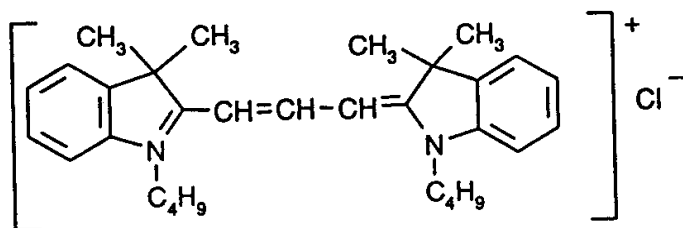


表 4a

化合物	固化级数
5a	17
5b	21
6a	15
6b	17
9b	15
11a	15
11b	18
23a	18
23e	19

表 4b

化合物	固化级数	褪色现象*
1a	18	b
13a	17	b
20a	18	-
21a	17	-

*b = 褪色 (目测)

- = 未观察到褪色; 但这并不意味着不发生褪色, 而是在目测过程中未注意到

表 4c

化合物	固化级数	褪色现象*
18b	18	b

*b = 褪色 (目测)

表 4d

化合物	固化级数
19a	18

表 4e

化合物	固化级数
24a	16

表 4f

来自实施例 的化合物	曝光 20 秒后 复制的级数
25a	6

表 4g:

来自实施例 的化合物	曝光 20 秒后 复制的级数	褪色现象*
26a	15	b
27a	16	b
32a(CG 34-0282)	18	b

*b=褪色 (目测)

表 4h:

来自实施例 的化合物	曝光 20 秒后 复制的级数	褪色现象*
28a	17	b
30a	0	-
31a	0	-

*b = 褪色 (目测)

- = 未观察到褪色; 但这并不意味着不发生褪色, 而是在目测过程中未注意到

实施例 37: 光固化单体-聚合物混合物

可光固化的组合物通过将下列组分混合制备:

37.64 g [®]Sartomer SR444, 季戊四醇三丙烯酸酯 (Sartomer Company, Westchester)

10.76 g [®]Cymel 301, 六甲氧基甲基密胺(American Cyanamid, USA)

47.30 g [®]Carboset 525, 含羧基的热塑性聚丙烯酸酯(B.F. Goodrich)

4.30 g 聚乙烯基吡咯烷酮 PVP (GAF, USA)

将 100.00 g 此组合物与 319.00 g 二氯甲烷和 30.00 g 甲醇混合。

通过在室温下搅拌 1 小时, 使此组合物部分与按固含量计 为 0.4 % 的新硼酸盐混合, 并与 0.3 % 的(N,N-二丁基)二甲基胺炭在花青氯化物混合。所有操作都在红色灯光下进行。将已加入引发剂的样品涂于 300 μm 的铝箔 (10 $\times$ 15 cm) 上。首先在室温下干燥 5 分钟, 然后在对流烘箱中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 15 分钟除去溶剂, 得到厚度约 35 μm 的干燥薄膜。在此液膜上放置 76 μm 厚的聚酯薄膜, 在其上施加具有 21 级不同光密度 (Stouffer 光劈) 的标准试验底片。将此样品用第二种 UV-透过薄膜覆盖, 并借助真空将其压至金属板上。用 4 kW 氙灯在距离 30 cm 处曝光 40 秒。曝光后, 除去覆盖膜和防护罩, 将已曝光的薄膜放入 1 % 浓度的碳酸钠水溶液中在超声波浴下显影 240 秒中。在对流烘箱中于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 15 分钟。所用引发剂体

系的敏感以无粘着性地复制的最后光臂级来表征。级数越高，试验的体系越灵敏。从数值上看，增加两级，则意味着固化速率增加 1 倍，结果在表 5、5a 和 5b 中给出。

表 5

化合物	固化级数
2a	20
2b	19
3a	15
4a	18
7a	18
8a	19
15a	20

表 5a

化合物	固化级数	褪色现象*
24a	19	变色

表 5b:

来自实施例 的化合物	曝光 20 秒后 复制的级数	褪色现象*
25a	11	b

*b = 褪色 (目测)

- = 未观察到褪色; 但这并不意味着不发生褪色, 而是在目测过程中未注

意到

表 5c:

来自实施例 的化合物	曝光 20 秒后 复制的级数	褪色现象*
26a	18	b
27a	16	b
32a	17	-

*b = 褪色 (目测)

- = 未观察到褪色; 但这并不意味着不发生褪色, 而是在目测过程中未注意到

表 5d:

来自实施例 的化合物	曝光 20 秒后 复制的级数	褪色现象*
28a	21	b
30a	13	-
31a	14	-

*b = 褪色 (目测)

- = 未观察到褪色; 但这并不意味着不发生褪色, 而是在目测过程中未注意到

实施例 38: 在透明涂层中染料-硼酸盐的反应性

将 0.3 % 的新染料-硼酸盐按实施例 36 加入配料中。样品制备、曝光、显影和测试都与实施例 36 相似。表 6 中重现了这些结果。

表 6

来自实施例 的化合物	复制级数
22b	8

实施例 39: 在抗蚀剂配料中染料-硼酸盐的反应性

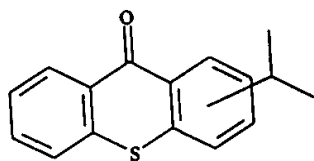
将 0.3 % 的新染料-硼酸盐按实施例 37 加入配料中。样品制备、曝光、显影和测试都与实施例 37 相似。表 7 中重现了这些结果。

表 7

来自实施例 的化合物	复制级数
22b	8

实施例 40: 在透明涂层中与电子受体结合的硼酸盐的反应性

将 0.4 % 的新硼酸盐与 0.3 % Quantacure ITX 混合。



样品制备、曝光、显影和测试都与实施例 36 相似。表 10 中重现了这些结果。

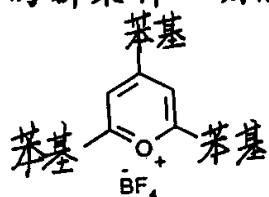
表 10

来自实施例 的化合物	复制级数
28a	12
5a	11

1a	13
----	----

实施例 41: 在透明涂层中与电子受体结合的染料-硼酸盐的反应性

将 0.3 % 的新染料-硼酸盐与 0.3 % 电子受体 C



结合按照实施例 36 加入配料中。

样品制备、曝光、显影和测试都与实施例 36 相似。表 11 中重现了这些结果。

表 11

来自实施例 的化合物	电子受体	复制级数
22b	C	8

实施例 42: 在透明涂层中与硼酸盐结合的染料-硼酸盐的反应性

将 0.3 % 的新染料-硼酸盐与 0.3 % 的正丁基三苯基硼酸四甲基铵结合按照实施例 36 加入配料中。

样品制备、曝光、显影和测试都与实施例 36 相似。出现较高辐射级数的褪色。