

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 9/53

C07F 9/50 C07F 9/58

G03F 7/029 C08F 2/50

C03C 25/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02822914.2

[43] 公开日 2005 年 3 月 2 日

[11] 公开号 CN 1589276A

[22] 申请日 2002.11.13 [21] 申请号 02822914.2

[30] 优先权

[32] 2001.11.20 [33] EP [31] 01811113.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012680 2002.11.13

[87] 国际公布 WO2003/044030 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.19

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J·-P·沃尔夫 G·休

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 王景朝

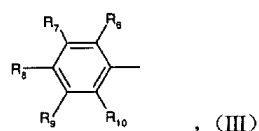
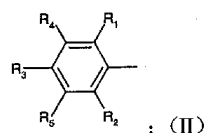
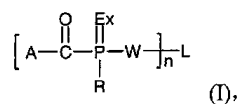
权利要求书 9 页 说明书 55 页

[54] 发明名称 酰基磷及其衍生物的多聚体

[57] 摘要

式 I 化合物, 其中 E 是 O 或 S 且 x 是 0 或 1, A 是环戊基, 环己基, 萘基, 联苯基, 蒽基或含有 O -、S - 或 N - 的五元或六元杂环, 其中上述基团未被取代或被卤素、C₁ - C₄ 烷基或 C₁ - C₄ 烷氧基取代; 或者 A 是式 (II) 基团, R 是未被取代或被取代的 C₁ - C₂₄ 烷基, 被不连续 O, S 或 NR₁₄ 一次或多次间断并且未取代的或被取代的 C₂ - C₂₄ 烷基, 未被间断或被不连续 O, S 或 NR₁₄ 一次或多次间断并且未取代的或被取代的 C₂ - C₂₄ 烯基; 未被间断或被不连续 O, S 或 NR₁₄ 一次或多次间断并且未取代的或被取代的 C₅ - C₂₄ 环烯基; 芳基部分未被取代或被取代的 C₇ - C₂₄ 芳基烷基, 未被间断或被 O, S 或 NR₁₄ 一次或多次间断并且未取代的或被取代的 C₄ - C₂₄ 环烷基, C₈ - C₂₄ 芳基环烷基或 C₈ - C₂₄ 芳基环烯基; 或者 R 是式 (III) 基团, W 是键, -CO-O- 或 -CO-N(R₁₅)-; L 是二价、三价或四价连接基

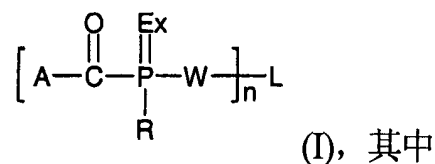
团, n 是 2, 3 或 4。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

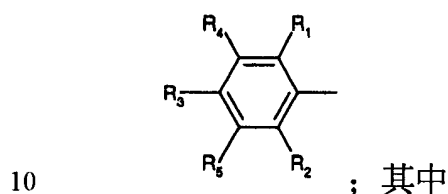
1. 式I化合物



5 E是O或S且x是0或1,

A是环戊基, 环己基, 萘基, 联苯基, 蒽基或含有O-、S-或N-的五元或六元杂环, 其中环戊基, 环己基, 萘基, 联苯基, 蒽基或含有O-、S-或N-的五元或六元杂环未被取代或被卤素、C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代; 或者

A是



R₁和R₂彼此独立地为C₁-C₂₄烷基, OR₁₁, CF₃或卤素;

R₃, R₄和R₅彼此独立地为氢, C₁-C₂₄烷基, OR₁₁或卤素; 或

R₁, R₂, R₃, R₄或R₅残基中的两个一起形成C₂-C₁₂亚烷基, 它可被O, S或NR₁₄间断;

15 R是C₁-C₂₄烷基, 其未被取代或被C₃-C₂₄环烷基, C₃-C₂₄环烯基, 苯基, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, 卤素, OR₁₁, SR₁₁或N(R₁₂)(R₁₃)取代;

被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被苯基, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁或C(O)N(R₁₄)₂取代的C₂-C₂₄烷基;

20 未被间断或被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃)或C₁-C₁₂烷基取代的C₂-C₂₄烯基;

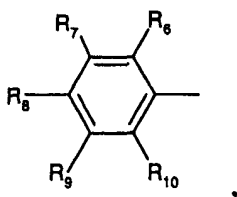
未被间断或被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃)或C₁-C₁₂烷基取代的C₃-C₂₄环烯基;

未被取代或在芳基上被C₁-C₁₂烷基, C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的C₇-C₂₄芳基

烷基;

未被间断或被O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被OR₁₁,
SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃)或C₁-C₁₂烷基取代的C₄-C₂₄环烷基;
C₈-C₂₄芳基环烷基或C₈-C₂₄芳基环烯基; 或者

5 R是



其中

R₆, R₇, R₈, R₉和R₁₀彼此独立地为氢, C₁-C₂₄烷基; 被不连续O, S或NR₁₄
一次或多次间断并且未取代的或被OH, SH取代的C₂-C₂₄烷基; SR₁₁或N(R₁₂)(R₁₃),

10 OR₁₁, 苯基或卤素;

W是键, -CO-O-或-CO-N(R₁₅)-;

L是二价、三价或四价连接基团,

n是2, 3或4;

R₁₁是氢, C₁-C₂₀烷基, C₂-C₂₀烯基, C₃-C₈环烷基, 未被取代或被一个或多
15 个C₁-C₄烷基取代的苯基, 苄基或被O或S一次或多次间断并且未取代的或被OH
或SH取代的C₂-C₂₀烷基;

R₁₂和R₁₃彼此独立地为氢, C₁-C₂₀烷基, C₃-C₈环烷基, 未被取代或被一个
或多个C₁-C₄烷基取代的苯基, 苄基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取
代的或被OH或SH取代的C₂-C₂₀烷基; 或者R₁₂和R₁₃一起形成C₃-C₅亚烷基, 该

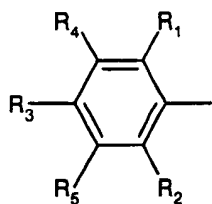
20 C₃-C₅亚烷基未被间断或被O, S或NR₁₄间断;

R₁₄是氢, 未被取代或被一个或多个C₁-C₄烷基取代的苯基, C₁-C₁₂烷基或被
不连续O或S原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的C₂-C₁₂烷基;

R₁₅是氢, C₁-C₂₀烷基, 未被取代或被C₁-C₄烷基取代一次或多次的苯基。

2. 根据权利要求1的式I化合物, 其中

25 A是



; 其中

E是O或S且x是0或1,

R_1 和 R_2 彼此独立地为 C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} , CF_3 或卤素;

R_3 , R_4 和 R_5 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} 或卤素;

- 5 R 是 C_1 - C_{12} 烷基, 其未被取代或被苯基, CN , OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$ 取代;

被不连续O一次或多次间断并且未取代的或被苯基, CN , OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$ 取代的 C_2 - C_{12} 烷基;

未被间断或被不连续O一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} ,

- 10 $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_2 - C_{12} 烯基;

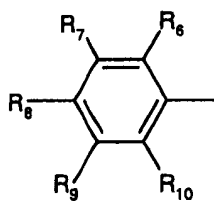
苄基;

未被间断或被O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , SR_{11} ,

$N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_4 - C_8 环烷基;

C_8 - C_{12} 芳基环烷基; 或者

- 15 R 是



,

其中

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} , 苯基或卤素;

W是键, $-CO-O-$ 或 $-CO-N(R_{15})-$;

- 20 L是二价或三价连接基团,

n是2或3;

R_{11} 是氢, C_1 - C_{12} 烷基, C_5 - C_6 环烷基, 苯基或苄基;

R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, 苯基, 苄基或被不连续O原子一次

或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的C₂-C₁₂烷基；或者R₁₂和R₁₃一起形成哌啶子基，吗啉代或哌嗪子基；

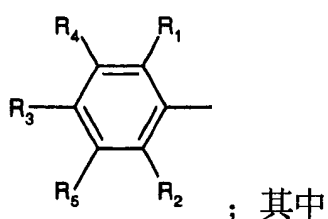
R₁₄是氢，苯基，C₁-C₁₂烷基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的C₂-C₁₂烷基；

- 5 R₁₅是氢，C₁-C₁₂烷基，未被取代或被C₁-C₄烷基取代一次或多次的苯基。

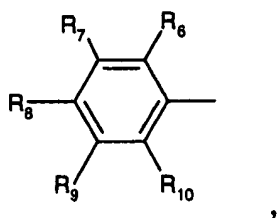
3. 根据权利要求2的式I化合物，其中

E是O且x是1；

A是



- 10 R₁和R₂彼此独立地为C₁-C₄烷基，C₁-C₄烷氧基，CF₃或Cl；
R₃，R₄和R₅彼此独立地为氢，C₁-C₄烷基，C₁-C₄烷氧基或Cl；
R是C₁-C₁₂烷基，或
R是



- 15 其中
R₆，R₇，R₈，R₉和R₁₀彼此独立地为氢，C₁-C₄烷基，C₁-C₄烷氧基，苯基或Cl；

W是键；

L是二价连接基团；

- 20 n是2。

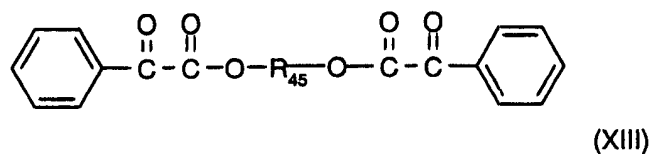
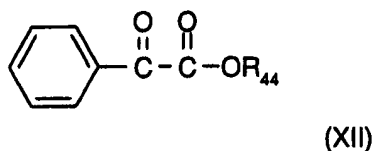
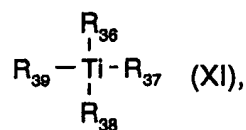
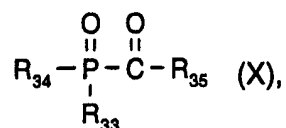
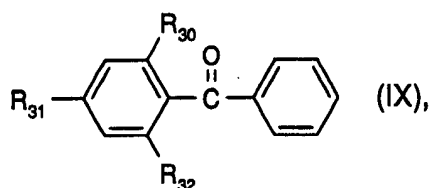
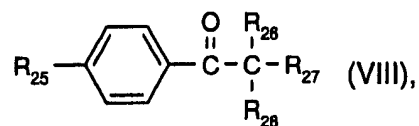
4. 一种可光固化组合物，含有

- (a) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物，以及
- (b) 至少一种作为光引发剂的式I化合物。

5. 根据权利要求4的可光固化组合物，除了含有组分(a)和(b)外，还含有

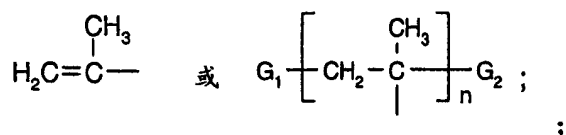
额外的光引发剂(c)或额外的添加剂(d)。

6. 如权利要求5所述的可光固化组合物, 含有至少一种式VIII、IX、X、XI、XII、XIII化合物或它们的混合物作为额外的光引发剂(c),



5 其中

R_{25} 是氢, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{29}$, 吗啉代, SCH_3 ,



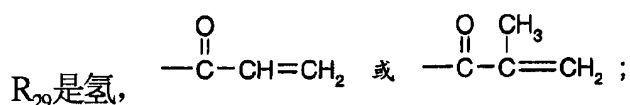
n 是2-10的值;

G_1 和 G_2 彼此独立地为聚合单元的末端基团, 特别是氢或 CH_3 ;

R_{26} 是羟基, C_1 - C_{16} 烷氧基, 吗啉代, 二甲基氨基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基;

- 5 R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地为氢, C_1 - C_6 烷基, 苯基, 苄基, C_1 - C_{16} 烷氧基, 或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基, 或 R_{27} 和 R_{28} 与它们所连接的碳原子一起形成环己基环; 其中 R_{26} , R_{27} 和 R_{28} 不同时为 C_1 - C_{16} 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基, 并且

m 是1-20的数; 且



R_{30} 和 R_{32} 彼此独立地为氢或甲基;

- 10 R_{31} 是氢, 甲基, 或苯硫基, 其中苯硫基的苯环未被取代或在4-, 2-, 2, 4-或2,4,6-位被 C_1 - C_4 烷基取代;

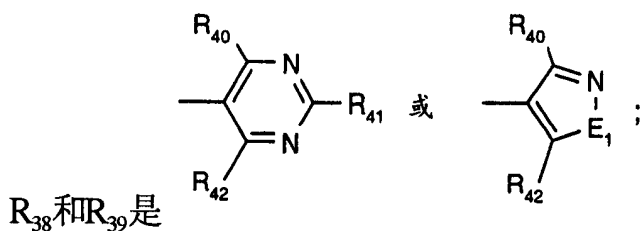
R_{33} 和 R_{34} 彼此独立地为 C_1 - C_{20} 烷基, 环己基, 环戊基, 苯基, 萘基或联苯基, 其中上述基团未被取代或被卤素, C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基取代, 或者 R_{33} 是

含S或N的五元或六元杂环, 或者是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-R_{35} \end{array}$;

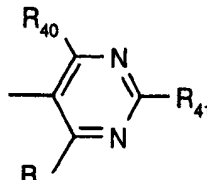
- 15 R_{35} 是环己基, 环戊基, 苯基, 萘基或联苯基, 其中上述基团未被取代或被卤素, C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代, 或者 R_{35} 是含S或N的五元或六元杂环;

R_{36} 和 R_{37} 彼此独立地为未取代的环戊二烯基或被 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 环戊基, 环己基或卤素取代一次、两次或三次的环戊二烯基;

- 20 R_{38} 和 R_{39} 彼此独立地为苯基, 其在相对于钛-碳键的两个邻位中的至少一个位置上被氟原子或 CF_3 取代, 并且其在芳香环上可含有未取代的吡咯啉基或被一个或两个 C_1 - C_{12} 烷基、二(C_1 - C_{12} 烷基)氨基甲基、吗啉代甲基、 C_2 - C_4 烯基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、三甲基甲硅烷基、甲酰基、甲氧基或苯基取代的吡咯啉基作为另外的取代基; 或多氧杂烷基, 或



R_{40} , R_{41} 和 R_{42} 彼此独立地为氢, 卤素, C_2-C_{12} 烯基, C_1-C_{12} 烷氧基, 被1-4个氧原子间断的 C_2-C_{12} 烷氧基, 环己氧基, 环戊氧基, 苯氧基, 苄氧基, 未取代的苯基或被 C_1-C_4 烷氧基、卤素、苯硫基或 C_1-C_4 烷硫基取代的苯基; 或联苯

- 5 基, 其中 R_{40} 和 R_{42} 不同时为氢且在  中, 至少一个 R_{40} 残基或 R_{42} 残基为 C_1-C_{12} 烷氧基, 被1-4个氧原子间断的 C_2-C_{12} 烷氧基, 环己氧基, 环戊氧基, 苯氧基或苄氧基;

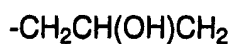
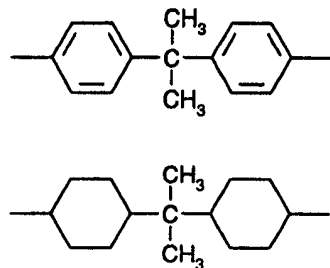
E_1 是O, S或 NR_{43} ; 且

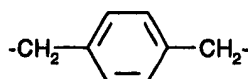
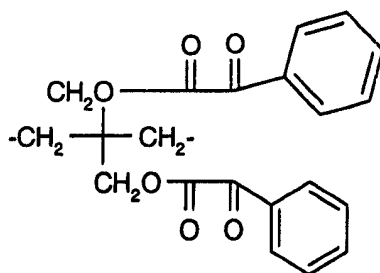
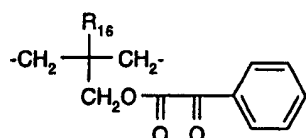
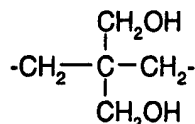
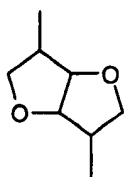
R_{43} 是 C_1-C_8 烷基, 苯基或环己基;

- 10 R_{44} 是H, C_1-C_{12} 烷基, 被不连续O间断一次或多次的 C_1-C_{12} 烷基, C_5-C_{10} 环烷基, 苄基或苯基;

R_{45} 是 C_1-C_{12} 亚烷基, C_4-C_8 亚烯基, C_4-C_8 亚炔基, 亚环己基, 被-O-, -S-或- NR_{46} -间断一次或多次的 C_4-C_{40} 亚烷基, 或亚苯基, 或

R_{45} 是选自如下的基团:





R_{46} 是氢, C_1 - C_{12} 烷基或苯基。

7. 根据权利要求1的式I化合物作为光引发剂的用途, 该光引发剂用于通过波长从200nm至红外区的光辐射来光聚合含有至少一个烯属不饱和双键的不挥发单体、寡聚或多聚化合物。

8. 一种将含有至少一个烯属不饱和双键的不挥发单体、寡聚或多聚化合物光聚合的方法, 其包括用200nm至红外区, 优选200nm-600nm的光辐射根据权利要求4的组合物。

9. 根据权利要求1的组合物用于制备着色和未着色表面涂层, 光纤涂层, 印刷油墨, 玻璃纤维涂层, 丝网印刷油墨、胶印油墨、橡皮凸版印刷油墨, 粉末涂层, 印刷板, 粘合剂, 牙科材料, 光波导管, 光学开关, 颜色测试系统, 复合材料, 玻璃纤维缆线涂层, 丝网印刷模版, 抗蚀材料, 滤色器, 用于封装电学和电子组件, 用于制备磁记录材料, 利用立体平版印刷术的三维物体, 相片

复制，图像记录材料，特别是全息记录材料，脱色材料，特别是用于图像记录材料的脱色材料，使用微胶囊的图像记录材料的用途。

10. 一种经涂布的基材，在其至少一个表面上涂布了根据权利要求4的组合物。

酰基磷及其衍生物的多聚体

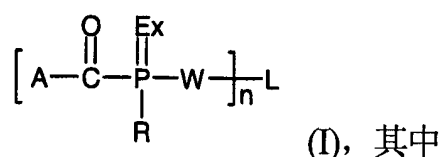
- 5 本申请涉及酰基磷、酰基氧化磷和酰基硫化磷的二聚体和多聚体，它们的制备方法，以及其用作光引发剂的用途。

E. Linder等人在Z. Naturforschung, B: Anorg. Chem., Org. Chem. (1978), 33B(12), 1457-60中描述了酰基氧化磷例如1,2-亚乙基二苯甲酰苯基氧化磷的二聚体对分子氧方面的行为。

- 10 德国专利公开文件DE19618720描述了二酰基-二磷氧化物例如1,2-二(2,4-二戊氧基苯基)-1,2-二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二磷氧化物可用于可可光聚合组合物。

- 15 现已发现下述酰基磷、酰基氧化磷和酰基硫化磷的二聚体和多聚体由于附加交联作用而显示出固化行为有所改进，并且较已知的酰基氧化磷和二酰基氧化磷含有更少的挥发性降解产物和副产物。

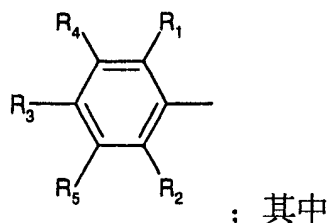
本发明提供了式I化合物



E是O或S且x是0或1，

- 20 A是环戊基，环己基，萘基，联苯基，蒽基或含有O、S或N的五元或六元杂环，其中环戊基，环己基，萘基，联苯基，蒽基或含有O、S或N的五元或六元杂环未被取代或被卤素、C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代；或者

A是



- 25 R₁和R₂彼此独立地为C₁-C₂₄烷基，OR₁₁，CF₃或卤素；
R₃，R₄和R₅彼此独立地为氢，C₁-C₂₄烷基，OR₁₁或卤素；或

R_1, R_2, R_3, R_4 或 R_5 中的两个一起形成 C_2-C_{12} 亚烷基, 它可被O, S或 NR_{14} 间断;

R是 C_1-C_{24} 烷基, 未被取代或被 C_3-C_{24} 环烷基, C_3-C_{24} 环烯基, 苯基, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$, $OC(O)R_{11}$, $OC(O)OR_{11}$, $N(R_{14})C(O)N(R_{14})$,
5 $OC(O)NR_{14}$, $N(R_{14})C(O)OR_{11}$, 卤素, OR_{11} , SR_{11} 或 $N(R_{12})(R_{13})$ 取代;

被不连续O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被苯基, OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ 或 $C(O)N(R_{14})_2$ 取代的 C_2-C_{24} 烷基;

未被间断或被不连续O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1-C_{12} 烷基取代的 C_2-C_{24} 烯基;

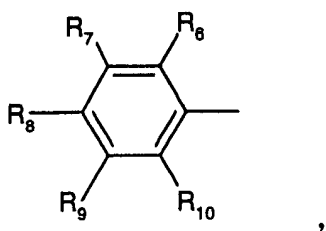
10 未被间断或被不连续O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1-C_{12} 烷基取代的 C_3-C_{24} 环烯基;

未被取代或在芳基部分被 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷氧基或卤素取代的 C_7-C_{24} 芳基烷基;

15 未被间断或被O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1-C_{12} 烷基取代的 C_4-C_{24} 环烷基;

C_8-C_{24} 芳基环烷基或 C_8-C_{24} 芳基环烯基; 或者

R是



其中

20 R_6, R_7, R_8, R_9 和 R_{10} 彼此独立地为氢, C_1-C_{24} 烷基; 被不连续O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被OH, SH取代的 C_2-C_{24} 烷基; SR_{11} 或 $N(R_{12})(R_{13})$, OR_{11} , 苯基或卤素;

W是连接键, $-CO-O-$ 或 $-CO-N(R_{15})-$;

L是二价、三价或四价连接基团,

25 n是2, 3或4;

R_{11} 是氢, C_1-C_{20} 烷基, C_2-C_{20} 烯基, C_3-C_8 环烷基, 未被取代或被一个或多

个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基, 苣基或被O或S一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{20} 烷基;

R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{20} 烷基, C_3 - C_8 环烷基, 未被取代或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基, 苣基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{20} 烷基; 或者 R_{12} 和 R_{13} 一起形成 C_3 - C_5 亚烷基, 该 C_3 - C_5 亚烷基未被间断或被O, S或 NR_{14} 间断;

R_{14} 是氢, 未被取代或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基, C_1 - C_{12} 烷基或被不连续O或S原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{12} 烷基;

R_{15} 是氢, C_1 - C_{20} 烷基, 未被取代或被 C_1 - C_4 烷基取代一次或多次的苯基。

10 通用定义

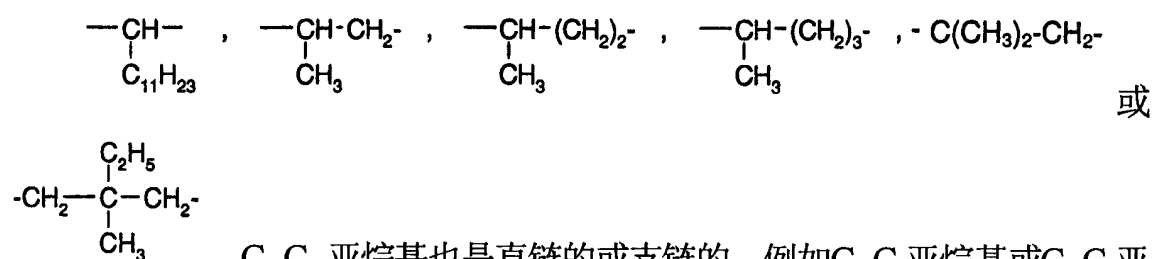
本文中所使用的术语“ C_1 - C_{24} 烷基”是指直链和支链的脂肪烃链, 例如 C_1 - C_{24} 烷基, C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{12} 烷基, C_1 - C_8 烷基, C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_4 烷基。具体的例子是: 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 异戊基, 正己基, 庚基, 2,4,4-三甲基戊基, 2-乙基己基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十九烷基, 二十烷基, 二十四烷基。被O, S或 NR_{14} 一次或多次间断的 C_2 - C_{24} 烷基例如是被O, S或 NR_{14} 间断1-9次, 如1-7次或1次或2次。如果该基团被两个或多个O, S或 NR_{14} 间断, 那么O原子、S原子或 NR_{14} 基彼此间隔至少一个亚甲基。从而, O原子、S原子或 NR_{14} 基不直接相连。烷基可以是直链的或支链的。诸如 $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_z-CH_3$, 其中 $z=1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2SCH_3$ 或 $-CH_2-N(CH_3)_2$ 这样的结构单元。

本文中所使用的术语“ C_2 - C_{24} 烯基”是指单或多不饱和的基团, 并且可以是直链的或支链的, 例如 C_2 - C_{18} 烯基, C_2 - C_8 烯基, C_2 - C_6 烯基, 或 C_2 - C_4 烯基。例子有乙烯基, 烯丙基, 甲基烯丙基, 1,1-二甲基烯丙基, 1-丁烯基, 2-丁烯基, 1,3-戊二烯基, 1-己烯基, 1-辛烯基, 癸烯基或十二烯基, 特别是烯丙基。 C_2 - C_{18} 烯基除了相应的碳原子数外与上述含义相同。如果 C_2 - C_{24} 烯基被间断, 例如被O间断, 则为例如下结构: $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-CH=CH_2$, $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-C(CH_3)=CH_2$ 或 $-(CH_2)_y-O-CH=CH_2$, 其中x和y彼此独立地为1-21。

30 本文中所使用的术语“ C_1 - C_{24} 亚烷基”是直链的或支链的, 且例如是 C_1 - C_{20}

亚烷基, C_1 - C_{12} 亚烷基, C_1 - C_8 亚烷基, C_2 - C_8 亚烷基, C_1 - C_4 亚烷基, 例如亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 亚异丙基, 亚正丁基, 亚仲丁基, 亚异丁基, 亚叔丁基, 亚戊基, 亚己基, 亚庚基, 亚辛基, 亚壬基, 亚癸基, 亚十二烷基, 亚十四烷基, 亚十七烷基, 亚十八烷基, 亚二十烷基, 或如 C_1 - C_{12} 亚烷基, 例如亚乙基, 亚

5 癸基,



。 C_2 - C_{18} 亚烷基也是直链的或支链的, 例如 C_2 - C_8 亚烷基或 C_2 - C_4 亚烷基, 并且除了相应的碳原子数外与上述含义相同。如果 C_2 - C_{24} 亚烷基被O, S或 NR_{14} 一次或多次间断, 则例如被O, S或 NR_{14} 间断1-9次, 如1-7次或1次或2次,

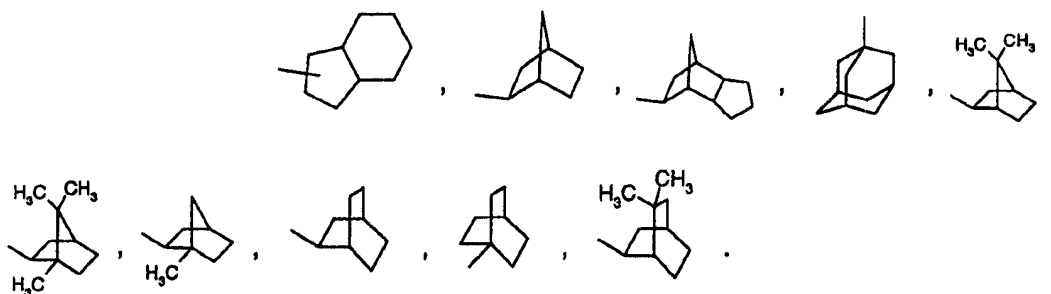
- 10 并且是诸如 $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-[CH_2CH_2O]_z-$, 其中 $z = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2CH_2-$, $-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-$, $-CH_2-(NR_{14})-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2-(NR_{14})-CH_2CH_2-$ 这样的结构单元。亚烷基可以是直链的或支链的, 并且如果亚烷基被两个或多个O, S或 NR_{14} 间断, 那么O-、S-或N- R_{14} 是不连续
- 15 的, 在任何情况下, 它们彼此间隔至少一个亚甲基。

- 本文中所使用的术语“ C_2 - C_{24} 亚烯基”是指单或多不饱和的且直链的或支链的, 并且例如是 C_2 - C_{18} 亚烯基或 C_2 - C_8 亚烯基。例子是亚乙烯基, 亚丙烯基, 亚丁烯基, 亚戊烯基, 亚己烯基, 亚辛烯基, 如1-亚丙烯基, 1-亚丁烯基, 3-亚丁烯基, 2-亚丁烯基, 1,3-亚戊二烯基, 5-亚己烯基或7-亚辛烯基。如果 C_2 - C_{24}
- 20 亚烯基被O, S或 NR_{14} 间断一次或多次, 那么它是单或多不饱和的且直链的或支链的, 并且例如被O, S或 NR_{14} 间断1-9次, 如1-7次或1次或2次, 其中当被两个或多个O, S或 NR_{14} 间断时, 在任何情况下, 它们彼此间隔至少一个亚甲基。这样,

C_2 - C_{24} 亚烯基的含义定义如上。

- 本文中所使用的术语“ C_3 - C_{24} 环烷基”为例如 C_5 - C_{12} 环烷基, C_3 - C_{12} 环烷基, C_3 - C_8 环烷基, 代表单独的烷基环体系也代表桥烷基环体系。此外, 该基团还可以含有直链的或支链的烷基(除了相应的碳原子数外如上所述)。例子是环丙基, 环戊基, 环己基, 环辛基, 环十二烷基, 环二十烷基, 金刚烷基, 特别是环戊基和环己基, 优选环己基。

另一些例子是



C_3 - C_8 环烷基例如 C_3 - C_6 环烷基除了相应的碳原子数外与上述含义相同。

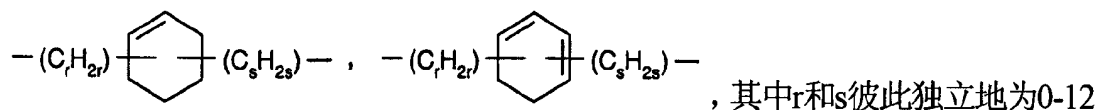
- 被 C_1 - C_{20} 烷基, OR_{11} , CF_3 或卤素取代的 C_3 - C_{18} 环烷基优选分别在环烷基环的2,4,6-或2,6-位三取代或二取代。优选2,4,6-三甲基环己基和2,6-二甲氧基环己基。环烷基可以被O, S或 NR_{14} 间断1-9次, 如1-7次或1次或2次, 其中当被两个或多个O, S或 NR_{14} 间断时, 在任何情况下, 它们彼此间隔至少一个亚甲基。

- 本文中所使用的术语“ C_3 - C_{24} 环烯基”为例如 C_5 - C_{12} 环烯基, C_3 - C_{12} 环烯基, C_3 - C_8 环烯基, 代表单独的烷基环体系也代表桥烷基环体系并可以是单或多不饱和的, 例如单或双不饱和。此外, 该基团还可以含有直链的或支链的烷基(除了相应的碳原子数外如上所述)。例子是环丙烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环辛烯基, 环十二烯基, 环二十烯基, 特别是环戊烯基和环己烯基, 优选环己烯基。环烯基可以被O, S或 NR_{14} 间断1-9次, 如1-7次或1次或2次, 其中当被两个或多个O, S或 NR_{14} 间断时, 在任何情况下, 它们彼此间隔至少一个亚甲基。

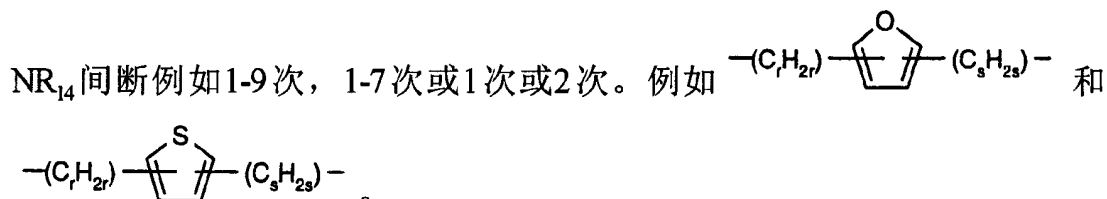
本文中所使用的术语“ C_4 - C_{18} 环亚烷基”是直链的或支链的并且可以是单独环或桥烷基环, 例如金刚烷基。例如 C_4 - C_{12} 环亚烷基或 C_4 - C_8 环亚烷基, 比如亚环戊基, 亚环己基, 亚环辛基, 亚环十二烷基, 特别是亚环戊基和亚环己基, 优选环亚己基。但是, C_4 - C_{18} 环亚烷基同样代表诸如

$-(C_rH_{2r})-\text{[环]}-(C_sH_{2s})-$ ，其中 r 和 s 彼此独立地为 0-12 且 $r+s \leq 12$ ，或
 $-(C_rH_{2r})-\text{[环]}-(C_sH_{2s})-$ ，其中 r 和 s 彼此独立地为 0-13 且 $r+s \leq 13$ 这样的结构单元。
 被 O, S 或 NR_{14} 一次或多次间断的 C_4 - C_{18} 环亚烷基代表上述环亚烷基单元，
 其可在环单元上或侧链单元上被 O, S 或 NR_{14} 间断例如 1-9 次，1-7 次或 1 次或 2 次。

- 5 本文中所使用的术语“ C_3 - C_{24} 亚环烯基”是直链的或支链的，可以是单独的环或桥环，并且是单或多不饱和的。例如 C_3 - C_{12} 亚环烯基或 C_3 - C_8 亚环烯基，比如亚环戊烯基，亚环己烯基，亚环辛烯基，亚环十二烯基，特别是亚环戊烯基和亚环己烯基，优选亚环己烯基。但是， C_3 - C_{24} 亚环烯基也代表诸如



- 10 且 $r+s \leq 12$ ，或 $-(C_rH_{2r})-\text{[环]}-(C_sH_{2s})-$ 或 $-(C_rH_{2r})-\text{[环]}-(C_sH_{2s})-$ ，其中 r 和 s 彼此独立地为 0-13 且 $r+s \leq 13$ 这样的结构单元。被 O, S 或 NR_{14} 一次或多次间断的 C_3 - C_{24} 亚环烯基代表上述亚环烯基单元，其可在环单元上或侧链单元上被 O, S 或



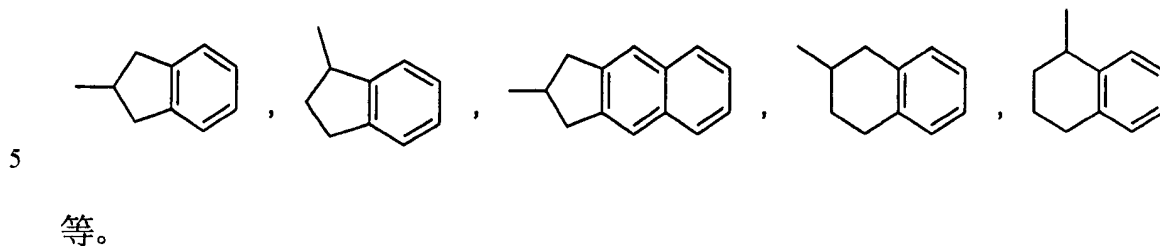
- 15 卤素是氟、氯、溴或碘，特别氟、氯和溴，优选氯。当 R_1 , R_1' , R_2 , R_2' , R_3 和 R_3' 为卤素时，特别为氯。

本文中所使用的术语芳基为例如苯基、萘基、联苯基、蒽基或菲基。

- 本文中所使用的术语 C_7 - C_{24} 芳基烷基为例如 C_7 - C_{16} 芳基烷基， C_7 - C_{11} 芳基烷基。
 该基团中的烷基可以是直链的或支链的。例子是苄基、苯乙基、 α -甲基苄基、
 20 苯基戊基、苯基己基、 α,α -二甲基苄基、萘基甲基、萘基乙基、萘基乙-1-

基或萘基-1-甲基-乙-1-基、特别苣基。取代的 C_7 - C_{24} 芳基烷基是在芳环上被取代1-4次, 如1次, 2次或3次, 特别是1次或2次。

本文中所使用的术语 C_8 - C_{24} 芳基环烷基为例如 C_9 - C_{16} 芳基环烷基, C_9 - C_{13} 芳基环烷基以及一个或多个芳环稠合的环烷基。例如



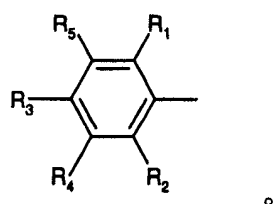
具体的定义

关于残基A

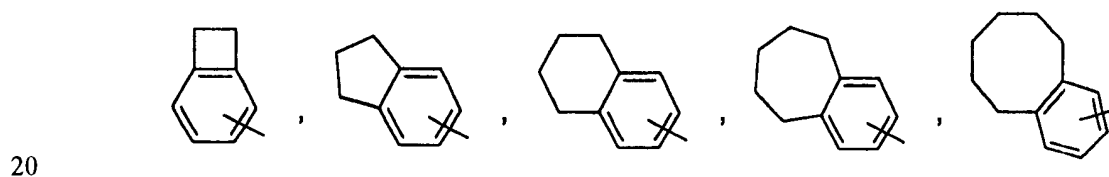
10 本文中所使用的术语“杂环”为例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、喔星基、二喔星基(dioxinyl)或吡啶基。所述杂环基可以是单或多取代的, 例如被卤素、直链的或支链的 C_1 - C_4 烷基如甲基、乙基、丙基、丁基, 或 C_1 - C_4 烷氧基单取代或二取代。因而例子有二甲基吡啶基、二甲基吡咯基或甲基呋喃基。

例如, 2-甲基萘-2-基, 2-甲氧基萘-2-基, 1,3-二甲基萘-2-基, 2,8-二甲基萘-1-基, 1,3-二甲氧基萘-2-基, 1,3-二氯萘-2-基, 2,8-二甲氧基萘-1-基, 2,4,6-15 三甲基吡啶-3-基, 2,4-二甲氧基呋喃-3-基或2,4,5-三甲基噻吩-3-基。

优选式I化合物中的A为

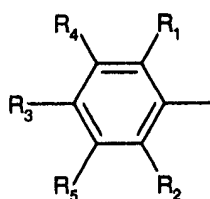


如果 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 或 R_5 中的两个一起形成 C_2 - C_{12} 亚烷基, 则为例如下结构



亚烷基链可被-O-, -S-或-NR₁₄间断。

优选式I化合物中的A为



; 其中

R_1 和 R_2 彼此独立地为 C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} , CF_3 或卤素; 更优选为 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, CF_3 或Cl;

- 5 R_3 , R_4 和 R_5 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} 或卤素; 更优选为氢, C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基或Cl。

残基R可以是脂肪族或芳香族残基。

脂肪族残基R优选

- C_1 - C_{12} 烷基, 未被取代或被苯基, CN, OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$
10 取代;

被不连续O一次或多次间断并且未取代的或被苯基, CN, OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$ 取代的 C_2 - C_{12} 烷基;

未被间断或被不连续O一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_2 - C_{12} 烯基;

- 15 苺基;

未被间断或被O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_4 - C_8 环烷基;

C_8 - C_{12} 芳基环烷基; 其中

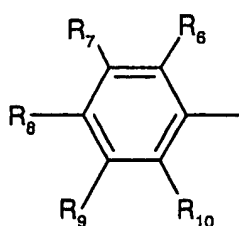
R_{11} 是氢, C_1 - C_{12} 烷基, C_5 - C_6 环烷基, 苯基或苺基;

- 20 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, 苯基, 苺基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{12} 烷基; 或者 R_{12} 和 R_{13} 一起形成哌啶子基, 吗啉代或哌嗪子基 (piperazino);

R_{14} 是氢, 苯基, C_1 - C_{12} 烷基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{12} 烷基;

- 25 最优选的脂肪族残基R是 C_1 - C_{12} 烷基。

芳香族残基R优选



其中

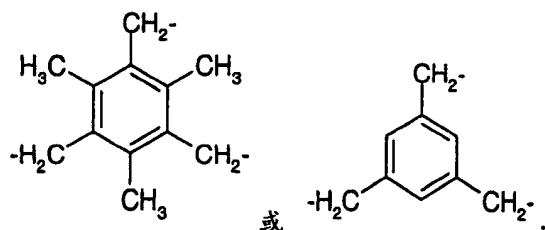
R_6 , R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} , 苯基或卤素; 更优选 C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, 苯基或氯。

- 5 二价连接基团选自亚芳基, 未被取代或被 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, -S- C_1 - C_{20} 烷基, 苯氧基, -O-芳基, -O-CO-芳基, O-CO- C_1 - C_{20} 烷基, -N-(CO- C_1 - C_{20} 烷基)₂, -CO-N-(C_1 - C_{20} 烷基)₂, -COO- C_1 - C_{20} 烷基, -COO-芳基, CN, CF_3 , F, CH_2Cl , CH_2Br 一次或多次取代的直链的或支链的 C_2 - C_{24} 亚烷基, 被不连续O, S原子或选自-N(R_{16})-, -CO-N(R_{16})-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-COO-, 亚苯基,
- 10 亚芳基, 亚环烷基, -CH=CH-, 亚二环烷基, 亚联苯基, -Si(CH_3)₂-, -Si(CH_3)₂-O-Si(CH_3)₂-, -Si(CH_3)₂-O-亚苯基-O-Si(CH_3)₂-, -CF₂- 或2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4,5-二基的基团一次或多次间断的 C_2 - C_{24} 亚烷基, 并且其未被取代或被 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, -S- C_1 - C_{20} 烷基, 苯氧基, -O-芳基, -O-CO-芳基, O-CO- C_1 - C_{20} 烷基, -N-(CO- C_1 - C_{20} 烷基)₂, -CO-N-(C_1 - C_{20} 烷基)₂, -COO- C_1 - C_{20} 烷基, -COO-芳
- 15 基, CN, CF_3 , F, CH_2Cl , CH_2Br 一次或多次取代; 条件是, L不是亚乙基。

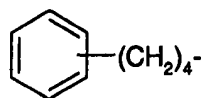
R_{16} 基团是 C_1 - C_{20} 烷基, -CO- C_1 - C_{20} 烷基, 芳基, -CO-芳基。

- 三价连接基团选自未被取代或被 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, -S- C_1 - C_{20} 烷基, 苯氧基, -O-芳基, -O-CO-芳基, O-CO- C_1 - C_{20} 烷基, -N-(CO- C_1 - C_{20} 烷基)₂, -CO-N-(C_1 - C_{20} 烷基)₂, -COO- C_1 - C_{20} 烷基, -COO-芳基, CN, CF_3 , F, CH_2Cl , CH_2Br
- 20 一次或多次取代的直链的或支链的 C_3 - C_{24} 亚烷基, 被不连续O, S原子或选自-N(R_{16})-, -CO-N(R_{16})-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-COO-, 亚苯基, 亚芳基, 亚环烷基, -CH=CH-, 亚二环烷基, 亚联苯基, -Si(CH_3)₂-, -Si(CH_3)₂-O-Si(CH_3)₂-, -Si(CH_3)₂-O-亚苯基-O-Si(CH_3)₂-, -CF₂- 或2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4,5-二基的基团一次或多次间断的 C_3 - C_{24} 亚烷基, 并且其未被取代或被 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, -S- C_1 - C_{20} 烷基, 苯氧基, -O-芳基, -O-CO-芳基, O-CO- C_1 - C_{20} 烷基, -N-(CO- C_1 - C_{20} 烷基)₂, -CO-N-(C_1 - C_{20} 烷基)₂, -COO- C_1 - C_{20} 烷基, -COO-芳基, CN,
- 25 CF_3 , F, CH_2Cl , CH_2Br 一次或多次取代, 或三价连接基团选自-[$(C_1$ - C_{24} 烷基)-

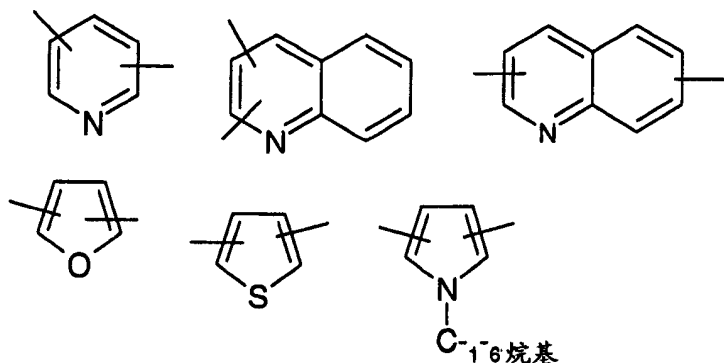
$O-]_3-P$ 或 $[-(C_1-C_{24} \text{烷基})-O-]_3-P=O$ 或是下式基团:



- 四价连接基团选自未被取代或被 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 烷氧基, $-S-C_1-C_{20}$ 烷基, 苯氧基, $-O-$ 芳基, $-O-CO-$ 芳基, $O-CO-C_1-C_{20}$ 烷基, $-N-(CO-C_1-C_{20} \text{烷基})_2$, $-CO-N-(C_1-C_{20} \text{烷基})_2$, $-COO-C_1-C_{20}$ 烷基, $-COO-$ 芳基, CN , CF_3 , F , CH_2Cl , CH_2Br 一次或多次取代的直链的或支链的 C_4-C_{24} 亚烷基, 被不连续 O , S 原子或选自 $-N(R_{16})-$, $-CO-N(R_{16})-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-COO-$, 亚苯基, 亚芳基, 亚环烷基, $-CH=CH-$, 亚二环烷基, 亚联苯基, $-Si(CH_3)_2-$, $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$, $-Si(CH_3)_2-O-$ 亚苯基 $-O-Si(CH_3)_2-$, $-CF_2-$ 或2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4,5-二基的 基团一次或多次间断的 C_4-C_{24} 亚烷基, 并且其未被取代或被 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 烷氧基, $-S-C_1-C_{20}$ 烷基, 苯氧基, $-O-$ 芳基, $-O-CO-$ 芳基, $O-CO-C_1-C_{20}$ 烷基, $-N-(CO-C_1-C_{20} \text{烷基})_2$, $-CO-N-(C_1-C_{20} \text{烷基})_2$, $-COO-C_1-C_{20}$ 烷基, $-COO-$ 芳基, CN , CF_3 , F , CH_2Cl , CH_2Br 一次或多次取代, 或四价连接基团是下式基团:



- 15 用于定义二价连接基团的术语亚芳基是指下述基团:

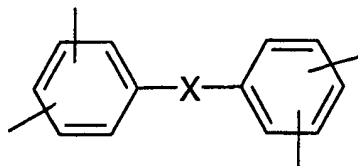


上述亚芳基还可以含有2个以上自由键并且因此适用作三价或四价连接基。

对于连接基团, 在 $O-$ 芳基, $-O-CO-$ 芳基, $-COO-$ 芳基中用到的术语芳基例

如是指苯基、萘基、联苯基、蒽基或菲基。

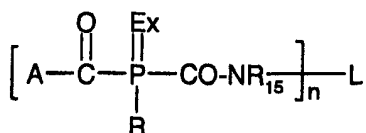
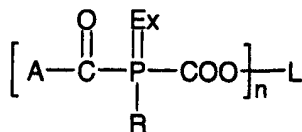
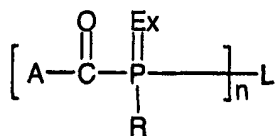
当W是 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{15})-$ 时, 二价、三价或四价连接基团还可以例如是如下结构:



- 5 其中 $\text{X} = -\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, O, S, CO, SO, SO_2 。

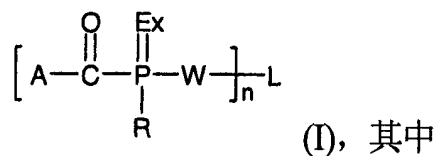
优选连接基团是二价连接基团。

根据W基, 得到如下分子:



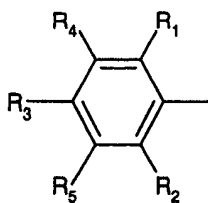
- 10 优选化合物:

特别感兴趣的式I化合物为:



E是O或S且x是0或1;

A是



- 15 ; 其中

R_1 和 R_2 彼此独立地为 C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} , CF_3 或卤素;

R_3 , R_4 和 R_5 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} 或卤素;

R 是 C_1 - C_{12} 烷基, 未被取代或被苯基, CN , OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$ 取代;

- 5 被不连续O一次或多次间断并且未取代的或被苯基, CN , OR_{11} , $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$ 取代的 C_2 - C_{12} 烷基;

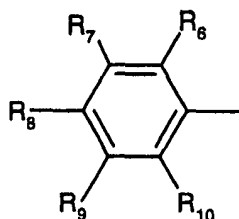
未被间断或被不连续O一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_2 - C_{12} 烯基;

苄基;

- 10 未被间断或被O, S或 NR_{14} 一次或多次间断并且未取代的或被 OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ 或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 C_4 - C_8 环烷基;

C_8 - C_{12} 芳基环烷基; 或者

R 是下式基团:



- 15 其中

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 和 R_{10} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, OR_{11} , 苯基或卤素;

W 是键, $-CO-O-$ 或 $-CO-N(R_{15})-$;

L 是二价或三价连接基团,

n 是2或3;

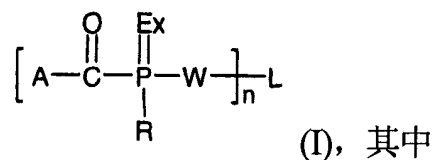
- 20 R_{11} 是氢, C_1 - C_{12} 烷基, C_5 - C_6 环烷基, 苯基或苄基;

R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地为氢, C_1 - C_{12} 烷基, 苯基, 苄基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{12} 烷基; 或者 R_{12} 和 R_{13} 一起形成哌啶子基, 吗啉代或哌嗪子基;

- 25 R_{14} 是氢, 苯基, C_1 - C_{12} 烷基或被不连续O原子一次或多次间断并且未取代的或被OH或SH取代的 C_2 - C_{12} 烷基;

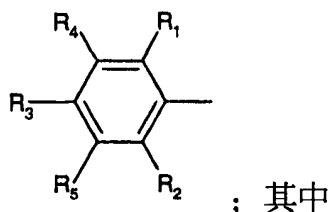
R_{15} 是氢, C_1 - C_{12} 烷基, 未被取代或被 C_1 - C_4 烷基取代的苯基。

特别优选的式I化合物为:



E是O且x是1;

A是



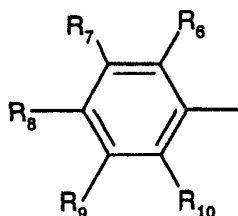
5

R₁和R₂彼此独立地为C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, CF₃或Cl;

R₃, R₄和R₅彼此独立地为氢, C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基或Cl;

R是C₁-C₁₂烷基, 或

R是



10

其中

R₆, R₇, R₈, R₉和R₁₀彼此独立地为氢, C₁-C₄烷基, C₁-C₄烷氧基, 苯基或

Cl;

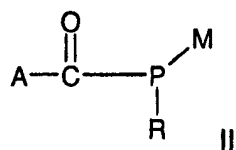
W是键;

15

L是二价连接基团;

n是2。

该化合物可由式II化合物起始制备,



其中A和R如上所定义且M是氢, Li, Na, K, 优选Li。

在2001年5月24日申请的英国专利申请0112580.6中描述了R=Ra的式II化合物, 且

- Ra是C₁-C₂₄烷基, 其未被取代或被C₃-C₂₄环烷基, C₃-C₂₄环烯基, 苯基, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄),
 5 OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, 卤素, OR₁₁, SR₁₁或N(R₁₂)(R₁₃)取代;
 被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被苯基, OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁或C(O)N(R₁₄)₂取代的C₂-C₂₄烷基;
 未被间断或被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被
 OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃)或C₁-C₁₂烷基取代的C₂-C₂₄烯基;
 10 未被间断或被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被
 OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃)或C₁-C₁₂烷基取代的C₅-C₂₄环烯基;
 未被取代或在芳基上被C₁-C₁₂烷基, C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的C₇-C₂₄芳基
 烷基;
 未被间断或被O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被OR₁₁,
 15 SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃)或C₁-C₁₂烷基取代的C₄-C₂₄环烷基;
 C₈-C₂₄芳基环烷基或C₈-C₂₄芳基环烯基。

在英国专利申请0112580.6中描述的式II化合物的例子有:

- (2,6-二甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二乙基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,4,6-三
 甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,3,5,6-四甲基
 20 苯甲酰基)乙基膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲
 酰基)乙基膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二甲基-4-叔丁基苯甲
 酰基)乙基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,3,6-三甲基-苯甲酰基)乙
 基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2-苯基-6-甲基苯甲酰基)乙基膦锂,
 (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,3,6-
 25 三甲氧基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二乙氧基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二甲氧
 基-3,5-二甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-
 二甲氧基-3-溴苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-
 二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二氯苯甲酰基)乙基膦
 锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2,4,6-
 30 三氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2,3,6-三氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2,3,5,6-四氯苯甲酰基)乙

- 基膦锂, (2,3,4,5,6-五氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二氯-3-甲基苯甲酰基)乙基膦
锂, (2-氯-6-甲基苯甲酰基)乙基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2-
甲氧基-6-氯苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)乙基膦锂, (2-氯-6-
甲基-硫代苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)乙基膦锂, (2,6-二甲基-苯甲
5 酰基)正丁基膦锂, (2,6-二乙基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)
正丁基膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,3,5,6-四甲基苯甲酰基)
正丁基膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲酰基)
正丁基膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二甲基-4-叔丁基苯甲
酰基)正丁基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,3,6-三甲基苯甲
10 酰基)正丁基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2-苯基-6-甲基苯甲酰
基)正丁基膦锂, (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)正
丁基膦锂, (2,3,6-三甲氧基苯甲酰基)正丁基-膦锂, (2,6-二乙氧基苯甲酰基)正
丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二甲基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲
基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-溴苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二甲
15 氧基-3-氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)正丁基膦锂,
(2,6-二甲氧基-3,5-二氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)正
丁基膦锂, (2,6-二氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,4,6-三氯苯甲酰基)正丁基膦锂,
(2,3,6-三氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,3,5,6-四氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,3,4,5,6-
五氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二氯-3-甲基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2-氯-6-甲
20 基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯-苯甲酰基)正丁基膦锂, (2-甲氧基
-6-氯苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)正丁基膦锂, (2-氯-6-
甲硫基苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)正丁基膦锂, (2,6-二甲基-苯甲酰
基)异丁基膦锂, (2,6-二乙基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)异丁基
膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,3,5,6-四甲基苯甲酰基)异丁基
25 膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲酰基)异丁基
膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲基-4-叔丁基苯甲酰基)异丁
基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,3,6-三甲基苯甲酰基)-异丁
基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2-苯基-6-甲基苯甲酰基)异丁基
膦锂, (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)异丁基膦
30 锂, (2,3,6-三甲氧基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二乙氧基苯甲酰基)异丁基膦锂,

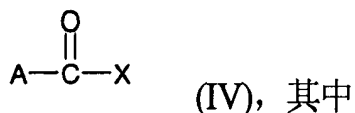
- (2,6-二甲氧基-3,5-二甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-溴苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)异丁基膦锂,
- 5 (2,6-二氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,4,6-三氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,3,6-三氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,3,5,6-四氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,3,4,5,6-五氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二氯-3-甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2-氯-6-甲基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2-甲氧基-6-氯苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)异丁基膦锂, (2-氯-6-甲硫基苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)异丁基膦锂, (2,6-二甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二乙基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,5,6-四甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲基-4-叔丁基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,6-三甲基-苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2-苯基-6-甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,6-三甲氧基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二乙氧基-苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-溴苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二氯-苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,4,6-三氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,6-三氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,5,6-四氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,3,4,5,6-五氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二氯-3-甲基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2-氯-6-甲基-苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2-甲氧基-6-氯苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2-氯-6-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)-1-甲基丙基膦锂, (2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

- 三甲基戊基膦锂, (2,6-二乙基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,5,6-四-甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)-2,4,4-三-甲基戊基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲基-4叔丁基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2-苯基-6-甲基-苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三-甲基戊基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,6-三甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二乙氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-溴苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二氯-苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,4,6-三氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,6-三氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,5,6-四氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,3,4,5,6-五氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二氯-3-甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2-氯-6-甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2-甲氧基-6-氯苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2-氯-6-甲硫基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦锂, (2,6-二甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二乙基-苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,5,6-四甲基苯甲酰基)-环戊基膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲基-4-叔丁基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,6-三甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2-苯基-6-甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,6-三甲氧基苯

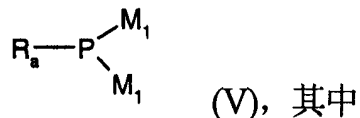
甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二乙氧基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-溴苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,4,6-三氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,6-三氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,5,6-四氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,3,4,5,6-五氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二氯-3-甲基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2-氯-6-甲基-苯甲酰基)环戊基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2-甲氧基-6-氯苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)环戊基膦锂, (2-氯-6-甲硫基苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)环戊基膦锂, (2,6-二甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二乙基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,4,5,6-五甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,5,6-四甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4,6-三异丙基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4,5,6-四甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4,6-三叔丁基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲基-4-叔丁基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二苯氧基甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,6-三甲基-苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,4,6-四甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2-苯基-6-甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4-二甲氧基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,6-三甲氧基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二乙氧基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲氧基-4-甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-溴苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲氧基-3-氯-5-溴苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二甲氧基-3,5-二氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,6-三甲氧基-5-溴苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2,4,6-三氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,6-三氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2,3,5,6-四氯-甲酰基)环己基膦锂, (2-氯-6-甲基苯甲酰基)环己基膦锂, (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2-甲氧基-6-氯苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二(三氟甲基)苯甲酰基)环己基膦锂, (2-氯-6-甲硫基苯甲酰基)环己基膦锂, (2,6-二溴苯甲酰基)环己基膦锂。

在英国专利申请0112580.6中描述的式II化合物的制备方法可总结如下:

(1) 将式IV的酰卤与式V的二金属化有机膦反应



A如上所定义并且X是Cl或Br;



R_a如上所定义并且M₁是摩尔比为1:1的Na, Li或K; 并且

- 5 (2) 在适当时, 如果要得到M为氢的式II化合物, 随后进行水解。

起始原料以1:1的摩尔比进行反应是有利的。一种或另一种组分稍微过量如过量至多20%是无关紧要的。在这种情况下, 虽然可能影响到不希望副产物的比例, 但也能制得所需产物。

- 10 该反应在溶剂中进行是有利的。对于溶剂, 特别是可使用在大气压和室温下是液体的醚类。例如二甲醚、二乙醚、甲丙醚、1,2-二甲氧基乙烷, 二(2-甲氧基乙基)醚, 二氧六环或四氢呋喃。优选使用四氢呋喃。

反应温度在-60°C — +120°C, 例如-40°C — 100°C, 又如-20°C — +80°C是有利的。

建议搅拌反应混合物。

- 15 首先加入式V化合物然后上面给出的温度下滴加式IV化合物是有利的。这里, 式IV化合物可不用稀释剂稀释加入或者用反应溶剂稀释后加入。

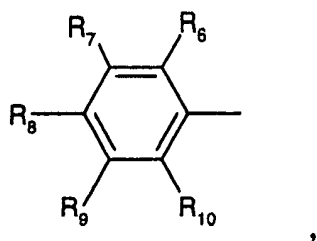
如果需要, 在反应期间可用本领域常用的方法监测, 例如NMR如³¹P-NMR, 色谱(薄层, HPLC, GC)等。

- 20 在上述反应中, 为了隔绝大气中的氧气, 在惰性气氛下反应是必要的, 例如在保护气中, 比如氩气或氮气。

作为起始原料的酰卤(IV)是已知的物质, 其中一些可以商购获得, 或可与已知化合物类似地制得。

制备金属化烷基膦的方法例如是将适宜的烷基膦与相应的碱金属、碱金属氢化物或烷基锂化合物反应。

- 25 在2001年8月9日公布的德国专利公开文件DE OS 10105046中描述了R=Rb的式II化合物, 并且Rb是



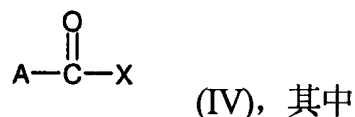
其中

R₆, R₇, R₈, R₉和R₁₀彼此独立地为氢, C₁-C₂₄烷基; 被不连续O, S或NR₁₄一次或多次间断并且未取代的或被OH, SH取代的C₂-C₂₄烷基; SR₁₁或N(R₁₂)(R₁₃),

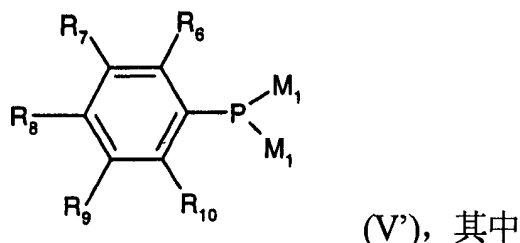
5 OR₁₁, 苯基或卤素。

在德国专利公开文件DE OS 10105046中描述的式II化合物的制备方法可总结如下:

(1) 将式IV的酰卤与式V'的二金属化取代芳基磷反应



10 A如上所定义并且X是Cl或Br;



R₆, R₇, R₈, R₉和R₁₀如上所定义并且M₁是摩尔比为1:1的Na, Li或K; 并且

(2) 在适当时, 如果要得到M为氢的式II化合物, 随后进行水解。

15 起始原料以1:1的摩尔比进行反应是有利的。一种或另一种组分稍微过量如过量至多20%是无关紧要的。在这种情况下, 虽然可能影响到不希望副产物的比例, 但也能制得所需产物。

20 该反应在溶剂中进行是有利的。对于溶剂, 特别是可使用在大气压和室温下是液体的醚类。例如二甲醚、二乙醚、甲丙醚、1,2-二甲氧基乙烷, 二(2-甲氧基乙基)醚, 二氧六环或四氢呋喃。优选使用四氢呋喃。

反应温度在-60℃—+120℃, 例如-40℃—100℃, 又如-20℃—+80℃是有利的。

建议搅拌反应混合物。

首先加入式V化合物然后在上给出的温度下滴加式IV化合物是有利的。

这里，式IV化合物可不用稀释剂稀释加入或者用反应溶剂稀释后加入。

如果需要，在反应期间可用本领域常用的方法监测，例如NMR如³¹P-NMR，

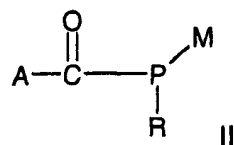
- 5 色谱（薄层，HPLC，GC）等。

在上述反应中，为了隔绝大气中的氧气，在惰性气氛下反应是必要的，例如在保护气中，比如氩气或氮气。

作为起始原料的酰卤(IV)是已知的物质，其中一些可以商购获得，或可与已知化合物类似地制得。

- 10 制备金属化芳基磷(V')的方法例如是将适宜的卤化磷（其制备方法是已知的，并例如被W. Davies在J. Chem. Soc.(1935), 第462页和J. Chem. Soc.(1944),第276页中公开）与相应的碱金属反应。

为了制备x=0的式I化合物，将式II化合物



- 15 类似德国专利公开文件DE OS 10105046所示与连接化合物Hal-L-[Hal]_m或Hal-W-L-[W-Hal]_m反应，其中L，W和Hal如上所定义并且m为1，2或3。根据所用的二价、三价或四价连接基团，离析物的比例可由2:1变至4:1。一种或另一种离析物稍微过量如过量至多20%是无关紧要的。在这种情况下，虽然可能影响到不希望副产物的比例，但也能制得所需产物。

- 20 x=1且E=O的式I化合物可通过氧化相应的磷（x=0的式I化合物）制得。

使用本领域常用的氧化剂氧化磷。适宜的氧化剂主要是过氧化氢和有机过氧化物，例如过乙酸或叔丁基过氧化氢，空气或纯氧。

氧化反应在溶液中进行是有利的。适宜的溶剂有芳香烃例如苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯或均三甲基苯，或者脂肪烃例如烷烃和烷烃混合物
25 例如石油醚、己烷或环己烷。另一些适宜的例子有二甲醚、二乙醚、甲丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、二(2-甲氧基乙基)醚、二氧六环或四氢呋喃。优选使用甲苯。

氧化反应期间的温度保持在0℃-120℃之间，优选20℃-80℃之间是有利的。

x=1且E=O的式(I)反应产物可通过本领域普通技术人员熟悉的常用方法分

离和纯化。

$x=1$ 且 $E=S$ 的式I化合物可通过硫化相应的磷($x=0$ 的式I化合物)制得。

通过与硫反应制备相应的硫化物。这里, $x=1$ 且 $E=O$ 的式I化合物是与2倍摩尔量的元素硫在例如不含有稀释剂或任选在适宜惰性有机溶剂中反应。适宜溶剂的例子是针对氧化反应已描述过的溶剂。但是, 例如也可以使用温度为20℃-250℃, 优选60℃-120℃的脂肪或芳香醚, 比如二丁基醚, 二氧六环, 二乙二醇二甲醚或二苯基醚。所得芳基硫化磷或其溶液不含过滤后仍存在的任何元素硫是有利的。除去溶剂后, 通过蒸馏、重结晶或色谱分离法可分离得到纯体芳基硫化磷。

上述所有反应在隔绝空气和在惰性气氛如氮气或氩气中进行是有利的。并且, 搅拌相应的反应混合物是适宜的。

在氧化或硫化步骤前可通过已知的分离纯化技术分离磷或者可以不分离磷直接进行氧化或硫化。

根据本发明, 式I化合物可作为光引发剂用于光聚合烯属不饱和化合物或含有上述化合物的混合物。式I化合物可与其它光引发剂或其它添加剂混合使用。

因而, 本发明还涉及可光聚合组合物, 它含有

(a) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物以及

(b) 至少一种作为光引发剂的式I化合物,

在该组合物中, 除了组分(b), 还可以含有另外的光引发剂(c)或另外的添加剂(d)。

不饱和化合物可含有一个或多个烯双键。它们可以是低分子量化合物(单体)或相对高分子量化合物(寡聚物)。具有一个双键的单体的例子是丙烯酸或甲基丙烯酸烷基或羟烷基酯, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯或丙烯酸2-羟乙基酯、丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。同样满足需求的还有硅-或氟-改性的树脂, 如硅氧烷丙烯酸酯。其它例子有丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-取代的(甲基)丙烯酰胺, 乙烯酯, 比如乙酸乙烯酯, 乙烯醚, 比如异丁基乙烯醚, 苯乙烯, 烷基-和卤苯乙烯, N-乙烯吡咯烷酮, 氯乙烯或偏二氯乙烯。

具有两个或多个双键的单体的例子有二丙烯酸乙二醇酯, 二丙烯酸丙二醇酯, 二丙烯酸新戊二醇酯, 二丙烯酸己二醇酯或二丙烯酸双酚A酯, 4,4'-二(2-

丙烯酰氧乙氧基)二苯基丙烷, 三丙烯酸(三羟甲基丙烷)酯, 三丙烯酸季戊四醇酯或四丙烯酸季戊四醇酯, 丙烯酸乙烯酯, 二乙烯基苯, 琥珀酸二乙烯酯, 邻苯二甲酸二烯丙酯, 磷酸三烯丙酯, 异氰尿酸三烯丙酯或异氰尿酸三(2-丙烯酰乙基)酯。

- 5 较高分子量的(寡聚)多不饱和化合物的例子有丙烯酸化的环氧树脂, 聚氨酯, 聚醚和聚酯, 它们被丙烯酸化或含有乙烯醚或环氧基团。其它不饱和寡聚物的例子是不饱和聚酯树脂, 它主要由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制得并且其分子量为约500-3000。此外, 也可以使用乙烯醚单体和寡聚物, 以及含有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯醚和环氧主链的以马来酸酯结尾的寡聚物。特别是, 将具有乙烯醚基的寡聚物与在WO90/01512中描述的多聚物组合使用是非常合适的。但是, 乙烯醚和马来酸官能化单体的共聚物也是适用的。上述不饱和寡聚物也被定义为预聚物。
- 10

特别适合化合物的例子有烯属不饱和羧酸和多元醇或聚环氧化物形成的酯, 以及在链或支链基团中含有烯属不饱和基团的多聚物, 例如不饱和聚酯, 聚酰胺和聚氨酯以及它们的共聚物, 醇酸树脂, 聚丁二烯和丁二烯共聚物, 聚异戊二烯和异戊二烯共聚物, 侧链上含有(甲基)丙烯酸基的多聚物和共聚物, 以及上述一种或多种多聚物的混合物。

15

不饱和羧酸的例子有丙烯酸, 甲基丙烯酸, 巴豆酸, 衣康酸, 肉桂酸, 不饱和脂肪酸比如亚麻酸或油酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

- 20 适宜多元醇是芳香多元醇以及特别是脂肪多元醇和脂环多元醇。芳香多元醇的例子有氢醌, 4,4'-二羟基联苯, 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷, 以及酚醛清漆和可熔酚醛树脂。聚环氧化物的例子是那些基于所述多元醇, 特别是芳香多元醇和环氧氯丙烷的聚环氧化物。此外, 在多聚物链和侧链基团中含有羟基的多聚物和共聚物, 例如聚乙烯醇和它的共聚物或羟烷基聚甲基丙烯酸酯或它的共聚物也适用作多元醇。其它适宜的多元醇是含有末端羟基的寡聚酯。
- 25

脂肪多元醇和脂环多元醇的例子是优选具有2-12个碳原子的亚烷基二醇, 比如乙二醇, 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, 二乙二醇, 三乙二醇, 分子量优选为200-1,500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, 丙三醇, 三(β -羟基乙基)胺, 三羟甲基乙烷, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 二季戊四醇和山梨醇。

30

多元醇可以被一种或各种不饱和羧酸部分或全部酯化，其中偏酯中的游离羟基可被修饰，例如被其它羧酸醚化或酯化。

酯的例子有：

- 三丙烯酸（三羟甲基丙烷）酯，三丙烯酸（三羟甲基乙烷）酯，三甲基丙
- 5 烯酸（三羟甲基丙烷）酯，三甲基丙烯酸（三羟甲基乙烷）酯，二甲基丙烯酸丁二醇酯，二甲基丙烯酸三乙二醇酯，二丙烯酸二丙二醇酯，二丙烯酸三丙二醇酯，二丙烯酸四乙二醇酯，二丙烯酸季戊四醇酯，三丙烯酸季戊四醇酯，四丙烯酸季戊四醇酯，二丙烯酸二季戊四醇酯，三丙烯酸二季戊四醇酯，四丙烯酸二季戊四醇酯，五丙烯酸二季戊四醇酯，六丙烯酸二季戊四醇酯，八丙烯酸三
- 10 季戊四醇酯，二甲基丙烯酸季戊四醇酯，三甲基丙烯酸季戊四醇酯，二甲基丙烯酸二季戊四醇酯，四甲基丙烯酸二季戊四醇酯，八甲基丙烯酸三季戊四醇酯，二衣康酸季戊四醇酯，三衣康酸二季戊四醇酯，五衣康酸二季戊四醇酯，六衣康酸二季戊四醇酯，二丙烯酸乙二醇酯，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，三丙烯酸山梨醇酯，四丙烯酸山梨醇
- 15 酯，季戊四醇修饰的三丙烯酸酯，四甲基丙烯酸山梨醇酯，五丙烯酸山梨醇酯，六丙烯酸山梨醇酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的寡聚酯，二丙烯酸丙三醇酯和三丙烯酸丙三醇酯，1,4-环己烷二丙烯酸酯，分子量为200-1,500的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯，或它们的混合物。

- 另外，下列酯也是合适的：1,6-己二醇二丙烯酸酯，丙三醇乙氧基化物三
- 20 丙烯酸酯，丙三醇丙氧基化物三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯，季戊四醇乙氧基化物四丙烯酸酯，季戊四醇丙氧基化物三丙烯酸酯，季戊四醇丙氧基化物四丙烯酸酯，新戊二醇乙氧基化物二丙烯酸酯，新戊二醇丙氧基化物二丙烯酸酯。

- 同样，适宜作为组分(a)的是来自芳香族、脂环族和脂肪族多胺与相同或不
- 25 同不饱和羧酸的酰胺，该多胺优选具有2-6个，特别是2-4个氨基。上述多胺的例子有乙二胺，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，双亚苯基二胺，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)乙烷或二(β-氨基丙氧基)乙烷。其它适宜的多胺是在侧链上具有或不具有附加
- 30 氨基的多聚物和共聚物以及含有末端氨基的酰胺低聚物。上述不饱和酰胺的例子

是：亚甲基双丙烯酰胺，1,6-己基双丙烯酰胺，二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺，二(甲基丙烯酰胺基丙氧基)乙烷，甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰胺基乙基酯，N[(β -羟乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

适宜的不饱和聚酯和聚酰胺例如是由马来酸和二醇或二胺衍生而来。一些
5 马来酸可被其它二羧酸替换。它们可与烯属不饱和共聚单体如苯乙烯联合使用。聚酯和聚酰胺也可由二羧酸和烯属不饱和二醇或二胺衍生而来，特别是由含有例如6-20个碳原子的相对长链化合物衍生而来。聚氨酯的例子是那些由饱和或不饱和二异氰酸酯和不饱和或饱和二醇制得的聚氨酯。

聚丁二烯和聚异戊二烯以及它们的共聚物是已知的。例如，适宜的共聚单
10 体是烯烃，比如乙烯，丙烯，丁烯，己烯，(甲基)丙烯酸酯，丙烯腈，苯乙烯或乙烯氯。在侧链上含有(甲基)丙烯酸酯的多聚物同样是已知的。例如，它们可以是酚醛清漆环氧树脂(novolak-based epoxy resins)与(甲基)丙烯酸、已被(甲基)丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟烷基衍生物的均聚物和共聚物、或已被(甲基)丙烯酸羟烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物反应制
15 得的产物。

可光聚合化合物可独自或以任何所需混合物使用。优选使用(甲基)丙烯酸多元醇酯。

根据本发明可在组合物中加入粘合剂；如果可光聚合化合物是液体或粘性物质，那么这会特别有利。例如，粘合剂的用量可以是总固体量的5-95重量%，
20 优选10-90重量%并尤其是40-90重量%。根据应用的领域和所需的特性，比如在含水或有机溶剂系统中的可行性、对基材的粘附力以及对氧气的灵敏度，选择粘合剂。

适宜的粘合剂的例子是分子量为约5,000-2,000,000，优选约10,000-1,000,000的聚合物。例子有：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物和共聚物，比如甲基丙
25 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，比如醋酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，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，比如聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，聚四氢呋喃；聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨酯，氯化聚烯烃，聚氯乙烯，氯乙烯/偏二氯乙烯的共聚物，偏二氯乙烯与丙烯腈、甲
30 基丙烯酸甲酯以及乙酸乙烯酯的共聚物，聚乙酸乙烯酯，共聚(乙烯/乙酸乙烯

酯), 诸如聚己内酰胺和聚(亚己基己二酰胺)的聚合物, 诸如聚(对苯二甲酸乙二酯)和聚(琥珀酸己二酯)的聚酯。

不饱和化合物也可与不可光聚合成膜组分混合使用。它们是例如, 物理上干燥的聚合物或其在有机溶剂中的溶液, 例如硝化纤维素和乙酰丁酸纤维素。

- 5 但是, 它们也可以是可经化学或热固化树脂, 例如聚异氰酸酯, 聚环氧化物或三聚氰胺树脂。在所谓混杂系统中联合使用可热固化的树脂是很重要的, 它在第一步聚合并在第二步通过热再处理发生交联。

根据本发明的光引发剂还适用于作为例如在Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen 第III卷, 第296-328页, Verlag W.A. Colomb 于 Heenemann
10 GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976)中描述的氧化干燥系统的固化引发剂。

除了光引发剂外, 可光聚合混合物还可含有各种添加剂(d)。它们的例子是热抑制剂, 它用于防止过早聚合, 例如氢醌, 氢醌衍生物, 对甲氧基苯酚, β -萘酚或空间位阻酚, 如2,6-二(叔丁基)对甲酚。为了增加在黑暗中的储存稳定性, 例如可使用铜化合物, 比如环烷酸铜, 硬脂酸铜或辛酸铜, 磷化合物, 比如三
15 苯基磷, 三丁基磷, 亚磷酸三乙酯, 亚磷酸三苯酯, 亚磷酸三苄酯, 季铵化合物, 如氯化四甲铵或氯化三甲基苄基铵, 或羟胺衍生物, 比如N-二乙基羟胺。为了在聚合期间隔绝大气氧, 可以加入石蜡或类似的蜡状物质, 由于其在聚合物中溶解性差, 因而在聚合开始时就移向表面并形成透明表层, 该透明表层能防止空气进入。还可应用不透氧层。可使用的光保护剂是紫外吸收剂, 例如是
20 羟苯基苯并三唑, 羟苯基二苯甲酮, 草酰胺或羟苯基均三嗪型光保护剂。在使用或不使用空间受阻胺(HALS)的情况下, 这些化合物可单独使用或者以混合物形式使用。

上述紫外吸收剂和光保护剂的例子有

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'-
25 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'-羟基-苯基)苯并三唑, 2-(3',5'-二(α,α -二甲基苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-
30 -5'-(2-辛氧基羰基乙基)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)-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'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)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'-亚甲基二[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'-羟基苯基]苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_n^-$, 其中R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基。

2. 2-羟基二苯甲酮, 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. 未取代的或取代的苯甲酸的酯, 例如水杨酸4-叔丁基-苯基酯, 水杨酸苯基酯, 水杨酸辛基苯基酯, 二苯甲酰基间苯二酚, 二(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2,4-二叔丁基苯基酯, 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, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

4. 丙烯酸酯, 例如, α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙基和异辛基酯, α -甲氧甲酰肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基对甲氧基肉桂酸甲基和丁基酯, α -甲氧甲酰对甲氧基肉桂酸甲酯和N-(β -甲氧甲酰- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

5. 空间受阻胺, 例如, 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 琥珀酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯, 正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯, 1-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,6-己二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-均三嗪的缩合产物, 次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁四酸酯, 1,1'-(1,2-乙烷二基)二-(3,3,5,5-四甲基哌啶酮), 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, 2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)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, 癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 琥珀酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 1,6-己二胺和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-2,2,6,6-四甲基哌啶基)1,3,5-三嗪和1,2-二

(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物, 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)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-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮, 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮, 2,4-二[N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基氨基]-6-(2-羟基乙基)氨基-1,3,5-三嗪, 2,4-二[1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]丁基氨基]-6-氯-均三嗪和N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺的缩合产物。

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'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基N,N'-草酰二苯胺以及它们与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基N,N'-草酰二苯胺的混合物, 以及邻-和对-甲氧基-和邻-和对-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)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,
2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,5-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,
2,4-二(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)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪,
2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(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]4,6-二(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]4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和

2-[4-十二烷基/十三烷基氧基(2-羟基丙基)氧基-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

8. 亚磷酸酯和亚膦酸酯 (phosphonites), 例如, 亚磷酸三苯酯, 烷基亚磷酸二苯酯, 二烷基亚磷酸二苯酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 亚磷酸三月桂基酯, 亚磷酸三(十八烷基)酯, 二硬脂醇季戊四醇二亚磷酸酯, 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯, 二异癸基醇季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,4-二叔丁基苯基)季

戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯, 二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯, 二(2,4,6-三叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯, 三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯, 四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二磷酸酯, 6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 甲基亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)酯, 和乙基亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)酯。

适宜用作组分(d)的紫外吸收剂和光保护剂的例子还有如在EP180548中描述的“Krypto-UVA”。还可使用如Hida等人在RadTech Asia 97,1997,212页中描述的潜在紫外吸收剂。

还可使用本领域常用的添加剂, 例如抗静电剂, 均化辅助剂和粘附增强剂。

为了加速光聚合, 可加入大量的胺作为另外的添加剂(d), 比如三乙醇胺, N-甲基二乙醇胺, 对二甲基氨基苯甲酸乙基酯或米希勒氏酮(Michlers ketone)。通过加入芳香酮, 如二苯甲酮型酮, 可加强胺的作用。可用作氧清除剂的胺的例子是如EP339841中所描述的取代的N,N-二烷基苯胺。其它加速剂、辅助引发剂和自动氧化剂是如在EP438123和GB2180358中所描述的硫醇、硫醚, 二硫化物和磷。

根据本发明, 在组合物中还可以加入本领域常用的链转移剂。它们的例子有硫醇, 胺和苯并噻唑。

通过加入光敏剂作为另外的添加剂(d)可加速光聚合; 它们能迁移或加宽光谱灵敏度。特别为芳香羰基化合物, 例如二苯甲酮, 噻吨酮, 特别还有异丙基噻吨酮, 蒽醌和3-酰基香豆素衍生物, 三联苯类, 苯乙烯酮类和3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉, 樟脑醌, 以及曙红, 若丹明和赤藓红染料。

例如, 也可以考虑上述胺作为光敏剂。

更多的这些光敏剂的例子是

1. 噻吨酮类

噻吨酮, 2-异丙基噻吨酮, 2-氯噻吨酮, 2-十二烷基噻吨酮, 2,4-二乙基噻吨酮, 2,4-二甲基噻吨酮, 1-甲氧基羰基噻吨酮, 2-乙氧基羰基噻吨酮, 3-(2-甲氧基乙氧基羰基)噻吨酮, 4-丁氧基羰基噻吨酮, 3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮, 1-氰基-3-氯噻吨酮, 1-乙氧基羰基-3-氯噻吨酮, 1-乙氧基羰基-3-乙氧基噻吨酮, 1-乙氧基羰基-3-氨基噻吨酮, 1-乙氧基羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮, 3,4-二[2-(2-甲

氧基-乙氧基)乙氧基羰基]噻吨酮, 1-乙氧基羰基-3-(1-甲基-1-吗啉代乙基)噻吨酮, 2-甲基-6-二甲氧基甲基噻吨酮, 2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基)噻吨酮, 2-吗啉代甲基噻吨酮, 2-甲基-6-吗啉代甲基噻吨酮, 正烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺, 正辛基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺, N-(1,1,3,3-四甲基丁基)噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺, 1-苯氧基噻吨酮, 6-乙氧基羰基-2-甲氧基噻吨酮, 6-乙氧基羰基-2-甲基噻吨酮, 噻吨酮-2-聚乙二醇酯, 氯化2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵;

2. 二苯甲酮类

二苯甲酮, 4-苯基二苯甲酮, 4-甲氧基二苯甲酮, 4,4'-二甲氧基二苯甲酮, 4,4'-二甲基二苯甲酮, 4,4'-二氯二苯甲酮, 4,4'-二甲基氨基二苯甲酮, 4,4'-二乙基氨基二苯甲酮, 4-甲基二苯甲酮, 2,4,6-三甲基二苯甲酮, 4-(4-甲硫基苯基)二苯甲酮, 3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮, 甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯, 4-(2-羟基乙硫基)二苯甲酮, 4-(4-甲苯硫基)二苯甲酮, 氯化4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲铵, 一水合氯化2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵, 4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)二苯甲酮, 氯化4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)-氧基]乙基苯甲铵;

3. 3-酰基香豆素类

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

4. 3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉类

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

5. 蒽类

9,10-二甲氧基-蒽, 9,10-二乙氧基-蒽, 9,10-二甲氧基-2-乙基-蒽;

6. 其它羰基化合物

乙酰苯, 3-甲氧基乙酰苯, 4-苯基乙酰苯, 二苯基乙二酮, 2-乙酰基萘, 2-
5 萘甲醛, 9,10-蒽醌, 9-蒽酮, 二苯并环庚酮, 咕吨酮, 2,5-二(4-二乙基氨基亚
苄基)环戊酮, α -(对-二甲基氨基亚苄基)酮, 比如2-(4-二甲基氨基亚苄基)茚满-1-
酮或3-(4-二甲基氨基苄基)-1-茚满-5-基丙烯酮, 3-苯硫基邻苯二甲酰亚胺, N-
甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲酰亚胺。

例如在EP245639中描述的, 着色组合物(如二氧化钛)特别有助于固化
10 过程, 同样添加在热条件下能形成自由基的另外的添加剂(d)也是有助的, 例如
偶氮化合物, 比如2,2'-偶氮二-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈), 三氮烯, 硫化重氮,
五氮二烯(pentazadiene)或过氧化物, 如过氧化氢或过氧碳酸酯, 如叔丁基
过氧化氢。

根据本发明的组合物还可以含有光再生染料作为另外的添加剂(d), 例如
15 咕吨, 苯并咕吨, 苯并噻吨, 噻嗪, 派若宁, 卟啉或吡啶染料, 或可放射裂
解的三卤甲基化合物。例如在EP445624中描述了类似组合物。

根据需求, 常用另外的添加剂有荧光增白剂, 填充剂, 颜料, 包括白色和有
色颜料, 染料, 抗静电剂, 湿润剂或均化辅助剂。

为了固化厚而着色的涂敷层, 添加如US5013768中描述的微玻璃珠或粉状
20 玻璃纤维是适宜的。

制剂还可含有染料或白色或有色颜料。根据需求, 可使用无机或有机颜料。
上述添加剂对本领域普通技术人员是已知的, 例子有比如金红石或锐钛矿型二
氧化钛颜料, 炭黑, 氧化锌比如锌白, 氧化铁比如氧化铁黄、氧化铁红, 铬黄,
铬绿, 镍钛黄, 群青蓝, 钴蓝, 钒酸铋, 镉黄或镉红。有机颜料的例子是单偶
25 氮或双偶氮颜料, 以及其金属络合物, 酞菁颜料, 多环颜料, 比如茈、蒽醌、
硫靛蓝、喹吡啶酮或者三苯甲烷颜料, 和二酮基吡咯并吡咯, 异吲哚啉酮, 比
如四氯异吲哚啉酮, 异吲哚啉, 二噻嗪, 苯并咪唑酮和喹酞酮(quinophthalone)
颜料。这些颜料在制剂中可单独使用或混合使用。根据需求, 以本领域常用量
在制剂中加入颜料, 例如为总组合物的0.1-60重量%, 0.1-30重量%或10-30重量
30 %。

例如, 制剂中还可含有不同类别的有机染料。例子有偶氮染料, 次甲基染料, 蒽醌染料或金属络合物染料。常用浓度为例如总组合物的0.1-20%, 特别是1-5%。

根据所用的制剂, 可用化合物中和酸, 特别是使用胺作为稳定剂。例如在
5 JP-A 11-199610中描述了适宜的体系。例子是嘧啶和其衍生物, N-烷基苯胺和N,N-二烷基苯胺, 吡嗪衍生物, 吡咯衍生物等。

根据需要应用的领域和该领域所需的特性选择添加剂。上述添加剂(d)是本领域常用的并根据本领域常用量相应地使用。

本发明还提供含有如下组分(a)的组合物, 该组分是至少一种烯属不饱和可
10 光聚合化合物, 它能在水中乳化或溶解。

商业上可得到多种形式的上述可辐射固化预聚物水分散体。这理解意指一种水分散体且至少有一种预聚物分散在其中。在这些系统中水的浓度为例如2-80重量%, 特别为30-60重量%。可辐射固化预聚物或预聚物混合物的浓度为例如95-20重量%, 特别为70-40重量%。在这些组合物中, 水和预聚物的百分比总和总是
15 为100, 根据需求, 加入不同量的辅助剂和添加剂。

在水中分散的并且通常还是溶解的可辐射固化成膜预聚物是单或多官能团的烯属不饱和预聚物, 它可被自由基激发并且已知本质上是预聚物水分散体, 例如其浓度为0.01-1.0mol可聚合双键/100g预聚物, 并且平均分子量例如至少为400, 特别为500-10,000。但是, 根据需求, 具有较高分子量的预聚物也是适用的。

在EP12339中描述了含有可聚合C-C双键和酸值为至多10的聚酯, 含有可
20 聚合C-C双键的聚醚, 每个分子中至少含有两个环氧基的聚环氧化物与至少一个 α,β -烯属不饱和羧酸反应得到的含羟基产物, 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯, 和含有 α,β -烯属不饱和丙烯酸基的丙烯酸共聚物。也可以使用这些预聚物的混合物。在EP33896中描述的可聚合预聚物也是适用的, 它是如下可聚合预聚物的
25 硫醚加成产物, 该预聚物的平均分子量至少为600, 羧基含量为0.2-15%并且可聚合C-C双键的含量为0.01-0.8mol/100g的预聚物。在EP41125中描述了基于具体(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物的其它适宜水分散体, 在DE2936039中也记载了适宜的水分散性的可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯预聚物。

这些可辐射固化预聚物水分散体还可含有上述另外的添加剂(d)作为另外
30 的添加剂, 例如分散辅助剂, 乳化剂, 抗氧化剂, 光稳定剂, 染料, 颜料, 填

充剂,比如滑石,石膏,硅石,金红石,炭黑,氧化锌,氧化铁,反应加速剂,均化剂,滑润剂,湿润剂,稠化剂,消光剂,防沫剂和其它表面涂层技术常用的辅助剂。适宜分散辅助剂是具有极性基团的水溶性高分子量有机化合物,例如聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮或纤维素醚。可使用的乳化剂是非离子型的并且当合适时也可以是离子型的乳化剂。

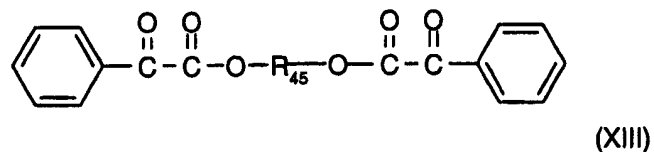
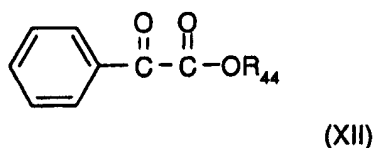
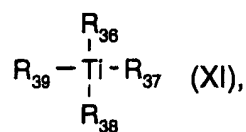
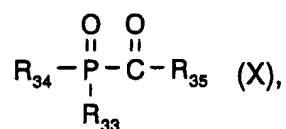
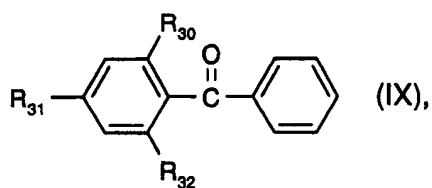
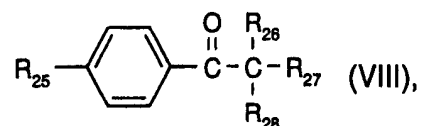
本发明的式I光引发剂也可以在水溶液中是分散的并且以该分散的形式加入待固化的混合物中。经适宜的非离子并且当合适时也可以是离子型的乳化剂处理后,本发明的式I化合物通过混合并例如粘合与水结合在一起。由此得到稳定的乳液,它可用作光引发剂,特别是上述含水可光固化混合物。

在某些情况下,使用两种或多种本发明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,例如与下述化合物的混合物:樟脑醌、二苯甲酮,二苯甲酮衍生物,苯乙酮,苯乙酮衍生物,如 α -羟基环烷基·苯基酮或2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮,二烷氧基苯乙酮, α -羟基或 α -氨基苯乙酮,如4-甲硫基苯甲酰基-1-甲基-1-吗啉代乙烷,4-吗啉代苯甲酰基-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷,4-芳酰基-1,3-二氧戊环,二苯乙醇酮烷基醚和二苯乙二酮缩酮,如二苯乙二酮二甲基缩酮,苯基乙醛酸酯和其衍生物,二聚苯基乙醛酸酯,过酸酯,例如在EP126541中描述的二苯甲酮四羧酸的过酸酯,单酰基氧化膦,如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦,二酰基氧化膦,如二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊-1-基)氧化膦,二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦或二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦,三酰基氧化膦,卤代甲基三嗪,如2-[2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-(3,4-二甲氧基苯基)-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪,2-甲基-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪,六芳基二咪唑/辅助引发剂系统,例如邻氯六苯基二咪唑与2-巯基苯并噻唑合用;二茂铁^鎓(ferrocenium)化合物或茂钛,例如二环戊二烯基二(2,6-二氟-3-吡咯并苯基)钛。还可以使用的辅助引发剂是硼酸盐化合物。

当在混杂体系中使用本发明的光引发剂时,就此而言意在获得自由基与阳离子固化体系的混合物,除了本发明的自由基固化剂外,还使用了阳离子光引发剂,例如过氧化苯甲酰(在US4950581,第19栏,第17-25行中描述了其它合适的过氧化物),芳香硫,磷或碘^鎓盐,例如在US4950581,第18栏第60行至第

19栏第10行中描述的，或环戊二烯基芳烃铁(II)络合盐，如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)铁(II)六氟磷酸盐。

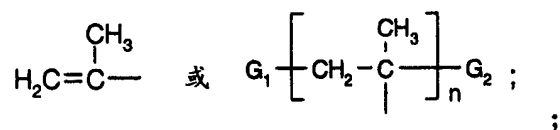
本发明还提供含有另外的光引发剂(c)的组合物，该另外的光引发剂(c)是式VIII、IX、X、XI、XII、XIII的化合物或其混合物，



5

其中

R_{25} 是氢， C_1 - C_{18} 烷基， C_1 - C_{18} 烷氧基， $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{29}$ ，吗啉代， SCH_3 ，



n是2-10的值;

G_1 和 G_2 彼此独立地为聚合单元的末端基团,特别是氢或 CH_3 ;

R_{26} 是羟基, C_1 - C_{16} 烷氧基, 吗啉代, 二甲基氨基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基;

- 5 R_{27} 和 R_{28} 彼此独立地为氢, C_1 - C_6 烷基, 苯基, 苄基, C_1 - C_{16} 烷氧基, 或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基, 或 R_{27} 和 R_{28} 与它们所连接的碳原子一起形成环己基环; 其中 R_{26} , R_{27} 和 R_{28} 不能同时为 C_1 - C_{16} 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基, 并且

m是1-20的数; 且

- 10 R_{29} 是氢, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-CH=CH_2 \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \quad CH_3 \\ || \quad | \\ -C-C=CH_2 \end{array}$;

R_{30} 和 R_{32} 彼此独立地为氢或甲基;

R_{31} 是氢, 甲基, 苯硫基, 其中苯硫基的苯环未被取代或在4-, 2-, 2, 4-或2,4,6-位被 C_1 - C_4 烷基取代;

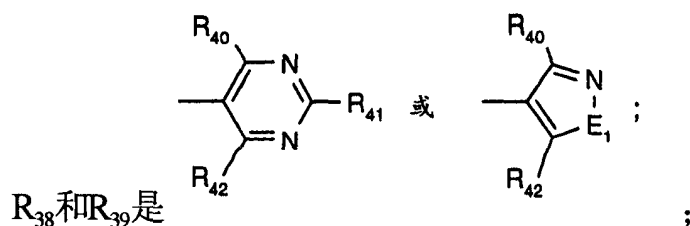
- 15 R_{33} 和 R_{34} 彼此独立地为 C_1 - C_{20} 烷基, 环己基, 环戊基, 苯基, 萘基或联苯基, 其中上述基团未被取代或被卤素, C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基取代, 或者 R_{33} 是

含S或N的五元或六元杂环, 或者是 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_{35} \end{array}$;

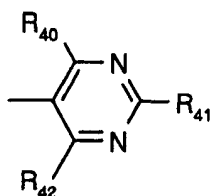
R_{35} 是环己基, 环戊基, 苯基, 萘基或联苯基, 其中上述基团未被取代或被卤素, C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代, 或者 R_{35} 是含S或N的五元或六元杂环;

- 20 R_{36} 和 R_{37} 彼此独立地为未取代的环戊二烯基或被 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 环戊基, 环己基或卤素取代一次、两次或三次的环戊二烯基;

- 25 R_{38} 和 R_{39} 彼此独立地为苯基, 其在相对于钛-碳键的两个邻位中的至少一个位置上被氟原子或 CF_3 取代, 并且其在芳香环上可含有未取代的吡咯啉基或被一个或两个 C_1 - C_{12} 烷基、二(C_1 - C_{12} 烷基)氨基甲基、吗啉代甲基、 C_2 - C_4 烯基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、三甲基甲硅烷基、甲酰基、甲氧基或苯基取代的吡咯啉基可作为另外的取代基; 或多氧杂烷基 (polyoxaalkyl), 或



R_{40} , R_{41} 和 R_{42} 彼此独立地为氢, 卤素, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烯基, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 被1-4个氧原子间断的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 环己氧基, 环戊氧基, 苯氧基, 苄氧基, 未取代的苯基或被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、卤素、苯硫基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷硫基取代的苯基; 或联苯



- 5 基, 其中 R_{40} 和 R_{42} 不同时为氢且在 中, 至少一个 R_{40} 或 R_{42} 残基为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 被1-4个氧原子间断的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 环己氧基, 环戊氧基, 苯氧基或苄氧基;

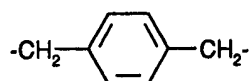
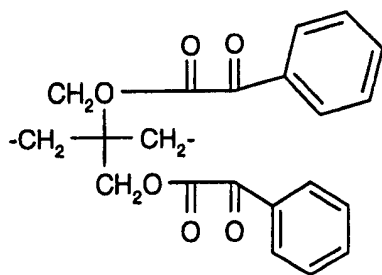
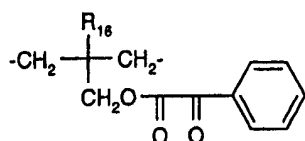
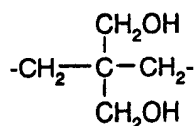
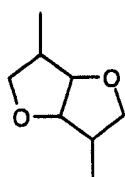
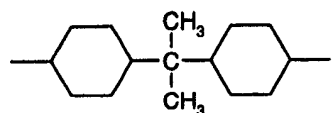
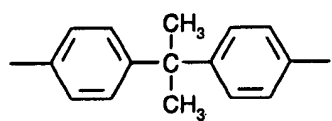
E_1 是O, S或 NR_{43} ; 且

R_{43} 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, 苯基或环己基;

- 10 R_{44} 是H, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, 被不连续O间断一次或多次的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基, $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 环烷基, 苄基或苯基;

R_{45} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 亚烷基, $\text{C}_4\text{-C}_8$ 亚烯基, $\text{C}_4\text{-C}_8$ 亚炔基, 亚环己基, 被-O、-S-或- NR_{46} -间断一次或多次的 $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ 亚烷基, 或亚苯基, 或

R_{45} 选自



R_{46} 是氢, C_1 - C_{12} 烷基或苯基。

- 当 R_{25} 是 C_1 - C_{18} 烷基时, 其与式I、II或III化合物所描述的含义相同。同样,
- 5 除了各自的碳原子数外, R_{27} 和 R_{28} 为 C_1 - C_6 烷基和 R_{26} 为 C_1 - C_4 烷基时含义与上述相同。

例如, C_1 - C_{18} 烷氧基是分支的或未分支的烷氧基, 如甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 庚氧基,

基, 辛氧基, 2,4,4-三甲基戊-1-基氧基, 2-乙基己氧基, 壬氧基, 癸氧基, 十二烷氧基或十八烷氧基。

C_2-C_{12} 烷氧基除了相应的碳原子数外, 具有上述同样的含义。

C_1-C_{16} 烷氧基除了相应的碳原子数外, 具有上述同样的含义, 并优选为癸氧基, 甲氧基和乙氧基, 特别是甲氧基和乙氧基。

$-O(CH_2CH_2O)_m-C_1-C_{16}$ 烷基代表具有1-20个连续氧化乙烯单元并且该链末端是 C_1-C_{16} 烷基。优选, m 是1-10, 如1-8, 特别是1-6。优选氧化乙烯单元以 C_1-C_{10} 烷基结束, 如 C_1-C_8 烷基, 特别是 C_1-C_4 烷基。

当 R_{31} 是取代的苯硫基环时, 优选为对甲苯硫基。

10 当 R_{33} 和 R_{34} 是 C_1-C_{20} 烷基时, 是直链的或支链的, 并例如是 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_8 烷基, C_1-C_6 烷基或 C_1-C_4 烷基。例子有甲基, 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。 R_{33} 是烷基时优选 C_1-C_8 烷基。

15 当 R_{33} , R_{34} 和 R_{35} 是取代的苯基时, 其在苯环上是单至五取代的, 例如单-, 双-或三-取代, 特别是三-或双取代。取代的苯基、萘基或联苯基例如是被直链的或支链的 C_1-C_4 烷基如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基或叔丁基取代, 或者被直链的或支链的 C_1-C_4 烷氧基如甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基或叔丁氧基取代, 优选被甲
20 基或甲氧基取代。

如果 R_{33} , R_{34} 和 R_{35} 是含S或N的五元或六元杂环, 那么它们为例如噻吩基, 吡咯基或吡啶基。

在二(C_1-C_{12} 烷基)氨基甲基中的 C_1-C_{12} 烷基具有上述同样的含义。

C_2-C_{12} 烯基是直链的或支链的, 可以是单或多不饱和的, 为例如烯丙基, 25 甲基烯丙基, 1,1-二甲基烯丙基, 1-丁烯基, 2-丁烯基, 1,3-戊二烯基, 1-己烯基或1-辛烯基, 特别是烯丙基。

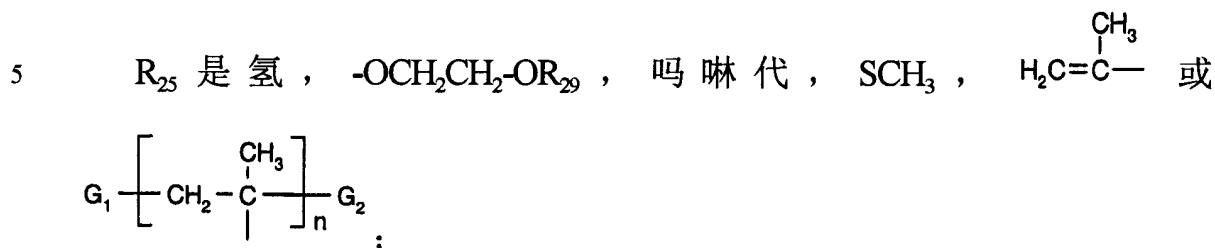
C_1-C_4 烷硫基是直链的或支链的, 为例如甲硫基, 乙硫基, 正丙硫基, 异丙硫基, 正丁硫基, 异丁硫基, 仲丁硫基或叔丁硫基, 优选甲硫基。

C_2-C_4 烯基例如是烯丙基, 甲基烯丙基, 1-丁烯基或2-丁烯基。

30 卤素是氟, 氯, 溴和碘, 优选氟, 氯和溴。

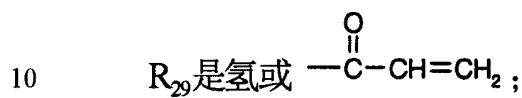
术语多氧杂烷基包括被1-9个氧原子间断的C₂-C₂₀烷基, 例如代表下述结构单元: CH₃-O-CH₂-, CH₃CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃O[CH₂CH₂O]_y-, 其中y=1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃。

优选组合物是其中:



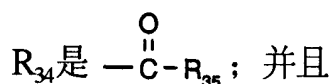
R₂₆是羟基, C₁-C₁₆烷氧基, 吗啉代, 二甲基氨基;

R₂₇和R₂₈彼此独立地为C₁-C₄烷基, 苯基, 苄基或C₁-C₁₆烷氧基, 或R₂₇和R₂₈与它们所连接的碳原子一起形成环己基环;



R₃₀, R₃₁和R₃₂是氢;

R₃₃是C₁-C₁₂烷基, 未取代的苯基或被C₁-C₁₂烷基或C₁-C₁₂烷氧基取代的苯基;



R₃₅是被C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代的苯基。

- 15 式VIII、IX、X、XI、XII、XIII的化合物优选为α-羟基环己基·苯基酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯丙酮, (4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基1-吗啉代乙烷, (4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷, 二苯乙二酮二甲基缩酮, (2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦, 二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)氧化膦, 二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦或二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)(2,4-二戊氧基
- 20 苯基)氧化膦和二环戊二烯基二(2,6-二氟-3-吡咯并)钛, 苯基乙醛酸甲酯。

还优选组合物中式VIII的R₂₇和R₂₈彼此独立地为C₁-C₆烷基, 或与它们所连接的碳原子一起形成环己基环, 并且R₂₆是羟基。

式I化合物(光引发剂组分(b))在含有式VIII、IX、X或XI化合物的混合物中比例是5-99%, 例如20-80%, 优选25-75%。

- 25 同样重要的是, 式VIII化合物中的R₂₇和R₂₈相同并均为甲基, 且R₂₆是羟基

或异丙氧基的组合物。

同样优选含有式I化合物和式X化合物的组合物，其中

R_{33} 是未取代的苯基或被 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基单至三取代的苯基，或 C_1 - C_{12} 烷基；

5 R_{34} 是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_{35} \end{array}$ 或苯基；且

R_{35} 是被一个至三个 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的苯基。

尤其关注的是上述含有式I、VIII、IX、X、XI、XII或XIII光引发剂混合物并且在室温下是液体的组合物。式VIII、IX、X、XI、XII或XIII化合物的制备方法一般对于本领域普通技术人员来说是已知的，并且一些化合物是可以商购
10 获得的。例如在EP161463中描述了式VIII寡聚化合物的制备方法。例如在EP209831中描述了式IX化合物的制备方法。例如在EP7508、EP184095和GB2259704中公开了式X化合物的制备方法。例如在EP318894、EP318893和EP565488中描述了式XI化合物的制备方法。

可光聚合组合物中光引发剂相对于该组合物的量有利的是0.05-20重量%，
15 例如0.05-15重量%，优选0.1-5重量%。如果使用的是混合光引发剂，那么所述光引发剂的量是基于所有加入的光引发剂的总量，即基于光引发剂(b)和基于光引发剂(b)+(c)。

Z_1 或 Z_2 是含硅氧烷基团的本发明化合物特别适用于作为表面涂层，特别是运输工具涂料的光引发剂。这些光引发剂在要固化的制剂中不是尽可能均匀分布的，但在待固化的表面涂层以目标方式富集，即发生向制剂表面的引发剂靶向
20 倾向性。

可光聚合组合物可以有各种用途，例如用作印刷油墨，如丝网印刷油墨、橡皮凸版印刷油墨或胶印油墨，用作如木材或金属的透明涂层、彩色涂层、白色涂层，用作粉末涂层，尤其用作纸张、水、金属或塑料的涂料，作为可日光固
25 化涂层用于标记建筑物和道路，用于相片复制术，全息记录材料，图像记录工艺或用于生产可用有机溶剂或水-碱介质显影的印刷板，用于生产丝网印刷用掩蔽层，用作牙科填充材料，粘合剂，压敏性粘合剂，层压树脂，光致抗蚀剂，如电化学抗蚀剂(galvanoresist)，抗蚀刻剂或永久抗蚀剂，包括液体或干膜，光

构绝缘体，以及用作电路的焊剂掩蔽层，作为抗蚀剂用于各种筛网的滤色器的制造，或用于生产等离子显示器和电致发光显示器生产工艺中的构件，用于生产光学开关、光栅（干扰栅），用于如US4575330所描述的通过本体固化（在透明模上紫外固化）或通过立体平版印刷术制备三维物体，用于制备复合材料（如苯乙烯聚酯，它可含有玻璃纤维或其它纤维和其它辅助剂）和其它厚层材料，用于电子元件的涂敷或密封，或用作光纤涂层。该组合物还适用于制备光学透镜，如接触透镜和菲涅耳透镜，并用于制备医疗器械、辅助设备或植入物。

本发明的光引发剂也适用于用作光纤涂层的组合物。一般，光纤在生产后被直接涂上保护层。玻璃纤维被拉伸，然后在玻璃绳上涂上一层或多层涂层。一般要涂一，二或三层，例如顶层是有色的（“油墨层或油墨涂层”）。另外，许多由此被涂敷的光纤可被绑成一捆并被一起涂敷，例如光纤缆线。一般，本发明的组合物均适用于上述任一涂层，这些涂层必须显示出在宽温度范围内有很好的柔性，很好的抗张强度和韧性以及快速的紫外固化特性。

每一所述涂层，内部一次（primary）涂层（通常是软涂层），外部一次或二次（secondary）涂层（通常是比内部涂层较硬的涂层），三次（tertiary）涂层或成缆涂层可含有至少一种可辐射固化寡聚物，至少一种可辐射固化单体稀释剂，至少一种光引发剂，以及添加剂。

一般，所有的可辐射固化寡聚物均是适用的。优选分子量至少为500的寡聚物，例如500-10,000，700-10,000，1,000-8,000或1,000-7,000，尤其是含有至少一个不饱和基团的氨基甲酸酯寡聚物。优选可辐射固化寡聚物具有两个末端官能基团。涂层既可含有一种特定的寡聚物，也可含有各种寡聚物的混合物。适宜的寡聚物的制备方法对本领域普通技术人员来说是已知的，并例如公开于US6136880，在此引作参考。例如，寡聚物可通过将寡聚二醇，优选含有2-10个聚氧亚烷基的二醇，与二异氰酸酯或聚异氰酸酯以及含羟基官能团的烯属不饱和单体如羟基烷基（甲基）丙烯酸酯反应而制得。在US6136880中给出了上述每一组分的具体例子以及它们的适宜比例，在此引作参考。

可辐射固化单体可以控制涂层制剂粘度的方式使用。相应地，可使用含有至少一个能被光引发聚合的官能团的低粘度单体。例如选择将粘度调节在1,000-10,000mPas的量，即使用量通常为10-90重量%或10-80重量%。优选单体稀释剂的官能团与寡聚物组分中的一种是同类的，例如是丙烯酸酯或乙烯醚官能团以

及高级烷基或聚醚部分。在US6136880第12栏第11行中公开了适宜作为光纤涂层组合物的单体稀释剂的例子，在此引作参考。

在一次涂层中优选使用含有丙烯酸酯或乙烯醚官能团和具有4-20个碳原子的聚醚部分的单体。在上面引述并引作参考的美国专利中给出了具体的例子。

5 组合物中还可含有如US5595820所述的聚(硅氧烷)以提高光纤玻璃基材制剂的粘着性。通常涂层组合物还含有另外的添加剂，比如在上文中列出的抗氧化剂，光稳定剂，紫外吸收剂，特别是^{RTM}IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, ^{RTM}TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (均由Ciba Specialty Chemicals提供)，^{RTM}ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80,
10 ^{RTM}SUMISORB TM-061 (由 Sumitomo Chemical Industries Co.提供)，^{RTM}SEESORB 102,103,501,202,712,704 (由Sypro Chemical Co., Ltd.提供)，^{RTM}SANOL LS770 (由Sankyo Co. Ltd.提供)，它们用于防止涂层着色，特别是在加工期间，并用于提高固化涂层的稳定性。特别关注的是受阻哌啶衍生物 (HALS) 和受阻酚化合物的稳定剂组合，例如IRGANOX 1035和TINUVIN 292
15 的组合，例如它们的比例为1:1。此外，添加剂为例如湿润剂以及其它对涂层的流变特性有影响的添加剂。也可以添加胺，如二乙胺。

用于光纤涂层组合物的添加剂的其它例子是硅烷偶合剂，如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷， γ -巯基丙基三甲氧基硅烷， γ -甲基丙烯氧基丙基-三甲氧基硅烷，SH6062, SH6030 (由Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.提供)，KBE 903, KBE
20 603, KBE 403 (由Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.提供)。

为了防止涂层着色，组合物还可含有荧光添加剂或荧光增白剂，例如由Ciba Specialty Chemicals提供的^{RTM}UVITEX OB。

应用于光纤涂层组合物中的本发明光引发剂可与一种或多种其它已知的光引发剂混用。特别是单酰基氧化膦，比如二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦；
25 二酰基氧化膦，比如二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦 (^{RTM}IRGACURE 819)，二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦； α -羟基酮，比如1-羟基环己基·苯基酮 (^{RTM}IRGACURE 184)，2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (^{RTM}DAROCUR 1173)，2-羟基-1-[4-(2-羟基-乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮 (^{RTM}IRGACURE 2959)； α -氨基酮，比如2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-
30 -丙酮 (^{RTM}IRGACURE 907)，2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁

酮 (TMIRGACURE 369)；二苯甲酮类，比如二苯甲酮，2,4,6-三甲基二苯甲酮，4-甲基二苯甲酮，2-甲基二苯甲酮，2-甲氧基羰基二苯甲酮，4,4'-二(氯甲基)-二苯甲酮，4-氯二苯甲酮，4-苯基二苯甲酮，4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮，4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮，2-苯甲酰基苯甲酸甲酯，3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮，4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮以及缩酮化合物，例如2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-乙酮 (TMIRGACURE 651)；单体或二聚苯基乙醛酸酯，比如苯基乙醛酸甲酯或1,2-(苯甲酰基羧基)乙烷。特别合适的是混合使用单或二酰基氧化磷和/或 α -羟基酮。

已证实为了增强光引发剂的性能，在制剂中还可以含有敏化剂化合物，例如胺。

10 涂层可以“湿覆干”或“湿覆湿”方式施加。第一种情况是在一次涂层施加之后以及在进行二次涂层施加之前，通过紫外光辐射进行固化步骤。第二种情况是两个涂层一起施加并用和紫外光辐射固化。

通常在氮气氛下进行紫外辐射固化。一般常应用于光固化技术的所有辐射源均可用于固化光纤涂层。例如它们是下面列出辐射源。一般使用水银中压灯或/和Fusion D灯。闪光灯也是适用的。已证实灯发射与所使用的光引发剂或光引发剂混合物的吸收相匹配。光纤涂层组合物可通过电子束辐射固化，特别是通过如WO98/41484中描述的低能电子束。

为了在组装部件中区分不同的纤维，纤维上可包裹有色的第三涂层（“油墨涂层”）。用于该涂层的组合物除了含有可聚合组分和光引发剂外还含有颜料或染料。适用于光纤涂层的颜料的例子是无机颜料，比如二氧化钛，氧化锌，硫化锌，硫酸钡，硅酸铝，硅酸钙，炭黑，黑色氧化铁，亚铬酸铜黑，氧化铁类，氧化铬绿，铁蓝，铬绿，紫（如锰紫，磷酸钴， CoLiPO_4 ），铬酸铅，钼酸铅，钛酸镉以及珠光金属颜料，以及有机颜料，比如单偶氮颜料，双偶氮颜料，双偶氮缩合颜料，喹吡啶酮颜料，二噁星紫，瓮颜料，茛颜料，硫靛颜料，酞菁颜料和四氯异喹啉酮。适宜的颜料例子是用于黑色涂层的炭黑，用于白色涂层的二氧化钛，用于黄色涂层的二芳基黄或双偶氮基颜料，用于蓝色涂层的酞菁蓝和其它酞菁染料，用于红色涂层的蒽醌红，蔡酚红，单偶氮基颜料，喹吡啶酮颜料，蒽醌和茛，用于绿色涂层的酞菁绿和亚硝基颜料，用于橙色涂层的单偶氮基和双偶氮基颜料，喹吡啶酮颜料，蒽醌和茛，以及用于紫色涂层的喹吡啶酮紫，碱性染料和卟啉二噁星基颜料。如果需要更多颜色的涂层，比如水绿色，褐色，灰色，粉

红色等，本领域普通技术人员会调配和混合其它适宜的颜料。

颜料的平均粒子大小通常为约1 μ m或更小。如果需要，商购颜料的大小可通过碾磨减小。为了简化与制剂中其它成分的混合，可将例如颜料以分散体形式加入到该制剂中。例如颜料分散在低粘度液体中，如反应稀释剂。优选使用有机颜料。在油墨涂层中颜料的适宜用量为例如1-20重量%，1-15重量%，
5 优选1-10重量%。

为了改善单涂层光纤从基质爆裂（break-out）的特性，油墨层一般还含有润滑剂。上述润滑剂的例子是硅氧烷，氟代烃油或树脂等，优选硅油或官能化硅氧烷化合物，如使用硅氧烷二丙烯酸酯。

10 本发明的组合物还适合作为涂层光纤组件的基质材料。即是在基质中组装了几个所述一次、二次（并且某些情况是三次）涂布的纤维，例如在第三涂层中根据不同颜色进行区分。

优选组件涂层除了上述添加剂外还含有隔离剂，以使光纤缆线安装期间容易接入各个纤维。

15 上述隔离剂的例子是特氟隆，硅氧烷，硅丙烯酸酯，氟代烃油或树脂等。隔离剂的适宜加入量为0.5-20重量%。在美国专利US6,197,422，US6,130,980和EP 614099中给出了被涂布光纤的油墨涂层和基质材料的例子，在此引作参考。

该组合物还适用于制备具有热致变特性的凝胶。例如在DE19700064和EP678534中描述了上述凝胶。

20 此外，该组合物可用于例如在Paint & Coatings Industry, 1997年4月，第72页或Plastics World, 第54卷，第7期,48(5)页中描述的干膜涂料。

本发明化合物还可用作乳液聚合、成珠聚合或悬浮聚合的引发剂，或用作液晶单和寡聚物有序状态的固定的聚合引发剂，或用作在有机材料上固定染料的引发剂。

25 在表面涂层中，经常使用含有多不饱和单体的预聚物混合物，它还含有单不饱和单体。涂布膜的性能主要取决于该预聚物，并且对本领域普通技术人员来说，可以对其进行改变以影响固化膜的性能。该多不饱和的单体用作交联剂使涂布膜不可溶。单不饱和单体用作反应稀释剂，借助它可在不需要使用溶剂的情况下使粘度降低。

30 不饱和聚酯树脂主要用于含有单不饱和单体的两组分体系，优选含有苯乙

烯。对于光致抗蚀剂，通常使用特定的单组分体系，例如如DE2308830中描述的聚马来酰亚胺、聚查耳酮或聚酰亚胺。

本发明化合物及其混合物还可用作可辐射固化粉末涂层的自由基光引发剂或光引发体系。该粉末涂层可以是基于固体树脂和含有反应双键的单体，例如马来酸酯、乙烯醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺以及它们的混合物。例如通过M. Wittig和Th. Gohmann在“Radiation Curing of Powder Coating”，Conference Proceedings, Radtech Europe 1993中所描述的将不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺（如甲基-甲基丙烯酰胺-乙醇酸酯（methyl methacrylamide glycolate））以及本发明的自由基光引发剂混合配制成可由自由基紫外固化的粉末涂层。同样，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醚以及本发明的光引发剂（或光引发剂混合物）混合配制成可由自由基紫外固化粉末涂层。粉末涂层还可以含有如DE4228514和EP 636669中描述的粘合剂。可紫外固化粉末涂层还可以含有白色或有色颜料。因而，为例如了获得具有优良覆盖率的固化粉末涂层，优选金红石二氧化钛的用量可为至多50重量%。操作步骤通常包括静电或摩擦静电喷雾粉末于基材如金属或木材上，加热熔化粉末，以及在平滑膜形成后，用紫外光或可见光辐射固化涂层，例如使用中压水银灯，金属卤化物灯或氙气灯。与相应可热固化的涂层相比，可辐射固化粉末涂层的特别的优点是：为了确保形成平滑而高光泽的涂层，熔化粉末粒子后的流动时间可根据需要延长。相对于可热固化系统，可辐射固化粉末涂层可在不出现使用寿命减少的预期效果从而涂层在相对低的温度下熔化的情况下进行配制。由此，它们适于作为热敏性基材如木材或塑料的涂层。除了本发明的光引发剂外，粉末涂层制剂中还可含有紫外吸收剂。适合的例子已在上文1-8点中列出。

例如，本发明的可光固化组合物适于作为各种基材的涂层材料，例如用于木材、纺织品、纸、陶瓷、玻璃、塑料如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或醋酸纤维素，特别是以膜形式，以及用于金属比如Al、Cu、Ni、Fe、Zn、Mg或Co和Ga、As、Si或SiO₂，其上有待涂布保护层，或例如通过成像曝光施加图像。

基材可通过将液体组合物、溶液或悬浮液施加到基材上来进行涂敷。主要根据组合物类型和涂敷流程选择溶剂和浓度。溶剂应是惰性的，即不会与组分发生任何化学反应并在涂敷操作后在干燥工序中能被除去。适宜的溶剂的例子是酮、醚和酯，比如甲基·乙基酮、异丁基·甲基酮、环戊酮、环己酮、N-甲基

吡咯烷酮、二氧六环、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。

利用已知的涂敷方法，例如通过旋涂、浸涂、刮刀涂布、幕涂、刷涂、喷雾，尤其例如通过静电喷涂和逆辊涂布以及电泳沉积，在基材上施加所述制剂。

- 5 还可先将光敏层施加在暂时的柔性支撑物上，然后通过层压层传递来涂敷最终基材，例如铜层压电路板。

施用量（层厚度）和基材（层支撑物）种类取决于所希望的应用领域。各个应用领域例如光致抗蚀剂领域、印刷油墨领域或涂料领域适宜的层厚度对于本领域普通技术人员是已知的。根据应用的领域，层厚度范围一般包括从约0.1 μm 至大于10mm。

例如，本发明的辐射敏感组合物可用作负性抗蚀剂，该负性抗蚀剂具有很高的光敏性并可显影于水-碱性介质且不会溶胀。它们适于用作电子设备的光致抗蚀剂，比如电化学抗蚀剂，抗蚀刻剂，包括以液体或干燥膜的形式，阻焊抗蚀剂，作为抗蚀剂用于各种筛网的滤色器的制造，或用于等离子显示器和电致发光显示器生产工艺中构件的生产，用于印刷板如胶印板的生产，用于凸版印刷、平版印刷、凹版印刷、橡皮凹版印刷的印版或丝网印刷生产，用于浮凸拷贝生产如制造盲文，用于生产邮票，用于模制腐蚀中或在集成电路的生产中用作微型抗蚀剂。该组合物还可用作密封材料的光构绝缘体，或计算机芯片、印刷电路和其它电学或电子元件的绝缘涂层。可能的层支撑物和被涂布基材的工艺条件可相应地改变。

25 本发明的化合物还可用于生产图像记录或图像复制（拷贝，复印）的单层或多层材料，该材料可以是单色的或多色的。此外，这些材料还可于颜色测试系统。在该技术中，可使用含有微胶囊的剂型，并且为了产生图像，在曝光步骤下游可连接热处理步骤。例如在US5376459中描述了上述系统和技术以及它们的应用。

对于摄影资料记录，例如可使用由聚酯、醋酸纤维素或塑料涂布的纸张制成的胶片，并且对于胶印印版，例如可使用经特殊处理的铝，对于生产印制电路，例如可使用铜面层压片，并且对于生产集成电路，可使用硅片。摄影材料和胶印印版的常规层厚度一般是约0.5 μm -10 μm ，印制电路的层厚度一般是1.0 μm -约100 μm 。

基材被涂布后，溶剂通常用干燥法除去，将光致抗蚀剂层留在基材上。

术语“成像”曝光包括通过含有预定图案的遮光膜例如反底片曝光，通过在被涂布基材表面上移动的例如在计算机控制下移动的激光束曝光，从而产生图像，以及用计算机控制的电子束辐射。为了产生数码图像，还可以使用液晶掩蔽层，它可通过一个像素接一个像素地得以控制，例如A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre在*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997,107, 275-281页和K. P.Nicolay在*Offset Printing* 1997, 6, 34-37页中有所描述。

共轭聚合物例如聚苯胺可通过掺杂质子由半导体状态转变为导体状态。为了形成插入绝缘材料（未曝光区）中的导电结构（位于辐射区），本发明的光引发剂还可用于含有上述聚合物的可聚合组合物的成像曝光。例如上述材料还可用作电学或电子元件生产中的布线或连接元件。

在材料成像曝光后且显影前，进行相对短期的热处理是有利的。这里，只有曝光部分被热固化，操作温度一般为50-150℃，优选80-130℃；热处理时间通常为在0.25和10分钟之间。

此外，例如如DE4013358中所描述，可光固化组合物可用于印刷印版或光致抗蚀剂的生产工艺。在成像辐射之前、同时或之后，该组合物在不具有掩蔽层的情况下短暂暴露于波长至少为400nm的可见光下。在曝光和任选的热处理后，以本身已知的方式使用显影剂除去光致抗蚀剂的未曝光区域。

正如已提及的，本发明组合物可在水-碱性介质中显影。适宜的水-碱性显影液特别是氢氧化四烷基铵水溶液或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐水溶液。在上述溶液中可加入相对少量的湿润剂和有机溶剂。可少量加入显影液中的典型有机溶剂例如是环己酮，2-乙氧基乙醇，甲苯，丙酮和上述溶液的混合物。

由于粘合剂的干燥时间是图像产品生产速率的关键因素并应为秒的分数数量级，因而光固化对于印刷油墨非常重要。可紫外固化油墨对于丝网印刷、橡皮凸版印刷和胶版印刷尤其重要。

正如已提及的，本发明混合物还很适于生产印刷板。这里，例如可使用可溶的线性聚酰胺或苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/异戊二烯橡胶，含有羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯，聚乙烯醇或具有可光聚合单体如丙烯酰胺或甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚氨酯丙烯酸酯以及光引发剂的混合物。由

这些系统（湿或干）制成的胶片或板通过原印的负片（或正片）曝光，并且随后用适宜的溶剂清洗未固化部分。

光固化的另一应用领域是涂布金属，例如涂布金属片或管，罐或瓶盖，以及光固化塑料涂层，例如基于PVC的地板或墙面覆层。纸涂层光固化的例子是
5 标签、记录套或书封皮的无色涂层。

同样关注本发明化合物用于固化由复合材料制成的模塑品的用途。该复合材料含有自支承基质材料，如玻璃纤维结构或者如植物纤维[参阅K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370]，它已浸渍有光固化制剂。由本发明化合物生产的复合材料制得的模塑品具有高机械稳定性和抗性。本发明化合物
10 还可用作如在EP7086中描述的用于模塑、浸渍或涂布材料的光固化剂。例如，这些材料是对固化活性和抗发黄性有严格要求的精密涂层树脂，纤维强化模塑品，如平面或纵向或横向波纹状的光漫射板。例如P.H. Selden在"Glasfaserverstärkte kunststoffe"[Glass-fibre-reinforced plastics]，610页，Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967中描述了生产上述模塑品的方法，如手工铺叠
15 技术、纤维铺叠喷雾，离心或缠绕技术。利用该方法生产的制品的例子是船，粗纸板或在两边用玻璃纤维强化塑料涂布的胶合板板条、管道、运动用品、屋面覆盖层以及容器等。模塑、浸渍和涂布材料的其它例子是用于含有玻璃纤维（GFP）的模塑品的UP树脂精密涂层，如波形板和纸层压板。纸层压板可以是基于尿素树脂或三聚氰胺树脂。在层压制品生产前在支撑物（如薄膜）上进行精密涂层。本发明的可光固化组合物还可用于铸塑树脂或嵌入制品，如电子元件
20 等。并且，它们还可用于空腔和管道的衬里。对于固化，中压水银灯通常用于紫外固化。但是，较低强度灯也有特殊的需求，比如TL40W/03或TL40W/05型灯。这些灯的强度约对应于日光强度。也可以直接使用日光固化。另一个优点是组合物材料在部分固化的可塑状态可以从光源除去并且可以变形。随后完成
25 固化。

利用曝光区域和未曝光区域之间产生的折射率差异，本发明的组合物和化合物还可用于制备光波导管和光学开关。

可光固化组合物用于成像工艺和信息载体光学产品也是很重要的。这里如上所述，支撑物涂层（湿或干）通过遮光膜经紫外或可见光辐射，并且经溶液（= 30 显影剂）处理除去涂层的未曝光区域。利用电沉积技术，可光固化层还可涂于金

属。曝光区域被交联/聚合并由此变得不溶而留在支撑物上。经适当的着色产生可见图像。如果支撑物是金属性层，那么在曝光和显影后通过蚀刻可以从未曝光区域除去金属，或通过电镀加固金属。可利用此方法生产印刷电路和光致抗蚀剂。

5 本发明组合物的光敏度一般为200nm至红外区，优选200nm-600 nm。适宜的辐射包括由人造光源发出的日光或光。因而，可使用大量不同类型的光源。点源和平面辐射器（灯毯）是适用的。例子有：碳弧光灯、氙弧光灯、中压、高压和低压水银灯、任选掺杂有金属卤化物（金属卤灯）、微波激发的金属蒸汽灯、受激准分子激光器，超光荧光管、荧光灯、白炽氙灯、闪光灯、照相泛
10 光灯、发光二极管（LED）、电子束和X-射线。根据本发明灯与待曝光基材之间的距离可根据所需用途、灯类型以及强度例如在2cm-150cm之间变化。特别适用的是激光源，如受激准分子激光器，比如在248nm曝光的氟F激光器。也可使用可见光区域的激光器。利用该方法可生产电子工业中的印刷电路、平版胶印版或凸版印刷版、以及摄影图像记录材料。

15 因而本发明还提供含有至少一个烯属不饱和双键的不挥发单体、寡聚或多聚化合物的光聚合方法，它包括用200nm至红外区，优选200nm-600nm的光辐射上述组合物。本发明还提供式I化合物作为光引发剂用于通过200nm至红外区，优选200nm-600nm的光辐射来光聚合含有至少一个烯属不饱和双键的不挥发单体、寡聚或多聚化合物的用途。

20 本发明还提供了上述组合物用于制备着色和未着色表面涂层，光纤涂层，玻璃纤维涂层，印刷油墨，如丝网印刷油墨、胶印油墨、橡皮凸版印刷油墨，粉末涂层，印刷板，粘合剂，牙科组合物，光波导管，光学开关，颜色测试系统，复合材料，玻璃纤维缆线涂层，丝网印刷模版，抗蚀材料，滤色器的用途或方法，以及用于封装电学和电子元件，用于制备磁记录材料，用于利用立体平版印刷
25 术制造三维物体，用于相片复制，和用作图像记录材料，特别是用于全息记录，用于脱色材料，用于图像记录材料的脱色材料，用于使用微胶囊的图像记录材料的用途。

 本发明还提供了一种被涂布基材，在其至少一个表面上涂布了上述组合物，并提供了浮凸图像的相片生产方法，其中被涂布基材被成像曝光并随后用溶剂
30 除去未曝光部分。成像曝光可通过掩蔽层或利用激光束进行。特别感兴趣的是

通过激光束曝光。

虽然并不意味着本发明受限于实施例，但下面的实施例将更详细地阐明本发明。除非另外声明，说明书和权利要求书各处中的份和百分比均是以重量为基准。对于任何未指明异构体类型的含有三个以上碳原子的烷基或烷氧基，其

5 总是指正-异构体。

起始材料的制备

实施例 1a(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基磷锂

在氩气且除湿条件下，室温下将14.0g 锂（2.0 mol）加入到250ml四氢呋喃中。再加入1.25g萘，随后在20-25℃搅拌滴加44.8g（0.25mol）二氯苯基磷，
10 并且在搅拌4小时后，在除湿和在氩保护气下通过烧结料（frit）（G2孔隙度）将黑色溶液过滤到三颈圆底烧瓶中。在室温下在30分钟内搅拌滴加47.2g（0.258mol）2,4,6-三甲基苯甲酰氯并冷却。搅拌2小时后在四氢呋喃中得到呈红色溶液的标题化合物。

$^{31}\text{P-NMR } \delta 98.4 \text{ ppm}.$

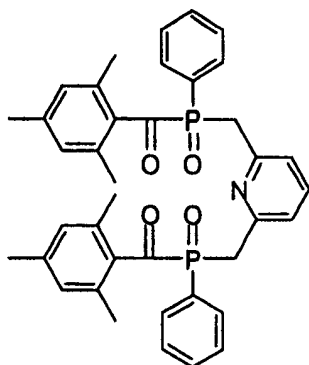
15 实施例1b (2,4,6-三甲基苯甲酰基)异丁基磷锂

在0℃-10℃，向含有4.5g（0.025mol）异丁基磷（50%的甲苯溶液）的30ml四氢呋喃中缓慢滴加34.4ml（0.055mol，+10%）1.6M丁基锂。随后在相同的温度下，滴加4.6g（0.025mol）2,4,6-三甲基苯甲酰氯。加热至室温后，获得呈橙色悬浮液的目标化合物。 $^{31}\text{P-NMR}$ 谱中的位移信号 δ 出现在50ppm，以 CDCl_3 为
20 测试参照物。

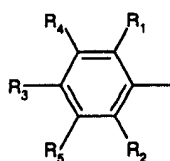
制备本发明化合物

实施例2

制备(苯基-{6-[苯基-(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-磷酰基甲基]-吡啶-2-基甲基}磷酰基)-(2,4,6-三甲基-苯基)-甲酮



式I化合物，其中A是



R_1 , R_2 和 R_3 是甲基, R_4 和 R_5 是氢,

5 R 是苯基,

W 是键,

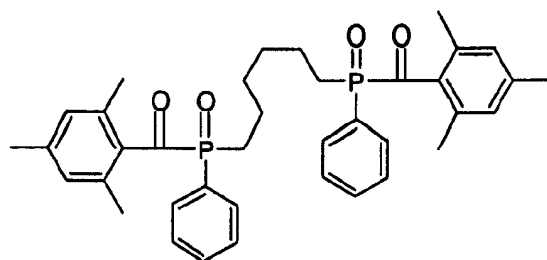
n 为2,

L 是被吡啶-2-基间断的亚乙基。

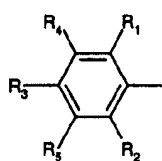
- 在20-30℃下，将1.32g (0.005mol) 2,6-二(溴甲基)吡啶在5ml四氢呋喃中的
 10 溶液缓慢加入12ml (0.010mol) (2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦锂中。反应悬浮
 液加热到60℃，在搅拌24小时后，混合物经旋转蒸发浓缩。将残留物加入20ml
 甲苯，并用2.3g (0.02mol) 30%过氧化氢处理。在20-30℃搅拌混合物2小时后
 反应完成。将反应乳液倒入水中并用饱和碳酸氢钠水溶液清洗，然后经硫酸镁干
 燥并过滤。滤液经旋转蒸发浓缩。残留物经硅胶纯化并在高真空干燥，获得0.4g
 15 黄色固体状标题化合物。熔点：192-193℃。

实施例3

(苯基-{6-[苯基-(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-膦酰基]-己基}-膦酰基)-(2,4,6-三甲
 基-苯基)-甲酮



式I化合物, 其中A是



R_1 , R_2 和 R_3 是甲基, R_4 和 R_5 是氢,

5 R_6 是苯基,

W是键,

n为2,

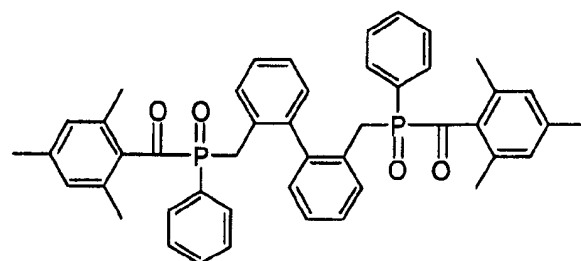
L是亚己基。

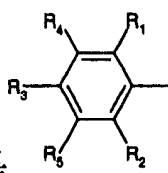
在20-30℃下, 将1.22g (0.005mol) 1,6-二溴己烷在5ml四氢呋喃中的溶液
10 缓慢加入到12ml (0.010mol) (2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦锂中。根据实施例2
进行反应。

得到0.2g呈黄色固体的标题化合物。熔点: 171-172℃。

实施例4

(苯基-{2'-[苯基-(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-膦酰基甲基]-联苯基-2-基甲基}-膦
15 酰基)-(2,4,6-三甲基-苯基)-甲酮





式I化合物，其中A是

R_1 , R_2 和 R_3 是甲基, R_4 和 R_5 是氢,

R是苯基,

W是键,

5 n为2,

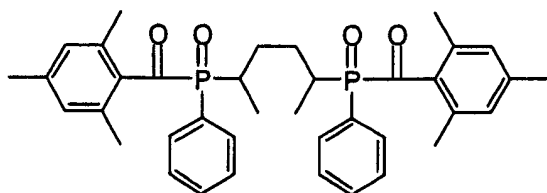
L是被亚联苯基间断的亚乙基。

在20-30℃下, 将1.70g (0.005mol) 2,2'-二溴甲基[1,1']联苯在5ml四氢呋喃中的溶液缓慢加入到12ml (0.010mol) (2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦锂中。根据实施例2进行反应。

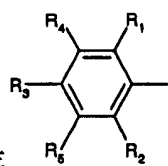
10 得到1.30g呈黄色固体的标题化合物。熔点: 116-118℃。

实施例5

((1-甲基-4-[苯基-(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-膦酰基]-戊基)-苯基-膦酰基)-(2,4,6-三甲基-苯基)-甲酮



15



式I化合物，其中A是

R_1 , R_2 和 R_3 是甲基, R_4 和 R_5 是氢,

R是苯基,

W是键,

20 n为2,

L是2,5-亚己基。

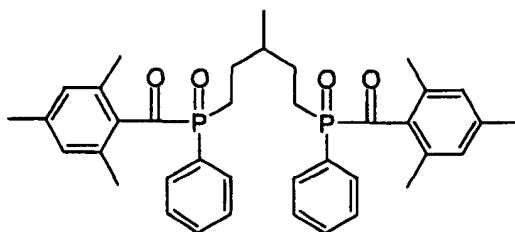
在20-30℃下, 将1.22g (0.005mol) 2,5-二溴己烷在5ml四氢呋喃中的溶液

缓慢加入到12ml (0.010mol) (2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦锂中。根据实施例2进行反应。

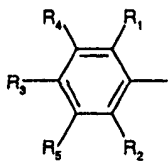
得到0.10g呈黄色固体的标题化合物。熔点: 167-169°C。

实施例6

- 5 ({3-甲基-5-[苯基-(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-磷酰基]-戊基}-苯基-磷酰基)-(2,4,6-三甲基-苯基)-甲酮



式I化合物, 其中A是



10

R_1 , R_2 和 R_3 是甲基, R_4 和 R_5 是氢,

R_6 是苯基,

W是键,

n为2,

- 15 L是被甲基取代的亚戊基。

在20-30°C下, 将1.22g (0.005mol) 1,5-二溴-3-甲基戊烷在5ml四氢呋喃中的溶液缓慢加入到12ml (0.010mol) (2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦锂中。根据实施例2进行反应。

得到0.10g呈黄色树脂的标题化合物。

- 20 ^{31}P -NMR (CDCl_3): 30.04 ppm

^1H -NMR (CDCl_3): 7.76-7.70(m); 7.56-7.32(m); 6.59(s); 2.19-2.14(m); 1.99-1.92(m); 0.89-0.87(m)。

应用实施例

通过混合下述组分制备可紫外固化白色涂层:

- 67.5份聚酯丙烯酸酯寡聚物 (RTM EBECRYL 830, UCB, Belgium)
- 5.0份二丙烯酸己二醇酯
- 2.5份三丙烯酸 (三羟甲基丙烷) 酯
- 25.0份金红石二氧化钛 (RTM R-TC2, Tioxide, France)
- 52.0份来自实施例2,3和4的光引发剂。

用100μm槽形刮刀在卷涂铝片上施加涂层并随后固化。通过在80W/cm中压水银灯 (Hanovia, USA) 下, 用移动速率为10m/min的传送带传送样品4-6次进行固化。根据König(DIN53157)测定摆撞硬度, 单位为[s]。摆撞硬度是该组合物贯穿固化 (through-curing) 的量度标准。该值越高, 固化进行得越有效。在第一次摆撞硬度测定后, 样品在TL 40W/03型低压水银灯 (Philips; 最大发射430nm) 下再曝光, 并在15分钟和16小时后再次测定摆撞硬度。根据ASTMD 1925-88测定最终黄度指数。

应用实施例	引发剂来自实施例	在10m/min下 运送次数	摆撞硬度[s]		黄度指数
			15分钟后 TL 400W/03	16小时后 TL 400W/03	
7	2	6	76	136	0.54
8	3	4	112	193	0.75
9	4	4	108	187	0.71