



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1859893 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200480028033.1

(22) 申请日 2004.08.05

(30) 优先权数据

10/672,554 2003.09.26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.03.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/025281 2004.08.05

(87) PCT申请的公布数据

W02005/034885 EN 2005.04.21

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 拉伊迪普·S·卡古特卡尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

A61K 6/083 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07C 381/12 (2006.01)

C07C 313/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1394567 A, 2003.02.05, 全文.

US 2003/0054288 A1, 2003.03.20, 说明书
[0031]、[0034]、[0036]、[0041], 实施例 1、3、4.

US 5486544 A, 1996.01.23, 全文.

US 4954416 A, 1990.09.04, 全文.

US 4908227 A, 1990.03.13, 全文.

审查员 俞可嘉

权利要求书 1 页 说明书 27 页

(54) 发明名称

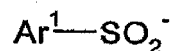
具有三芳基铈离子和芳基亚磺酸盐离子的光敏引发剂

(57) 摘要

本发明提供包括自由基聚合反应的光敏引发剂体系的组合物。具体地说,光敏引发剂体系包括芳基亚磺酸盐离子和三芳基铈离子。还提供聚合方法,这些方法包括可光聚合组合物中的光敏引发剂。另外还公开三芳基铈芳基亚磺酸盐。

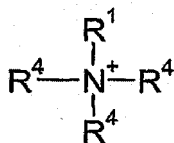
1. 一种组合物,包括:

具有式 I 的阴离子并具有式 II 的阳离子的芳基亚磺酸盐



I

所述式 I 的阴离子是 4- 氯苯亚磺酸根、4- 苯甲腈亚磺酸根、4- 乙氧基羰基苯亚磺酸根、4- 三氟甲基苯亚磺酸根、3- 三氟甲基苯亚磺酸根、1- 萘亚磺酸根、2- 萘亚磺酸根或 1- 蒽醌亚磺酸根,



II

其中

R^1 是未取代的烷基、羟基取代的烷基、未取代的芳基或被烷基、羟基或其组合取代的芳基;和

每个 R^4 独立地为氢,未取代的烷基、羟基取代的烷基、未取代的芳基或由烷基、羟基或其组合取代的芳基;和

三芳基铈盐,

其中所述组合物当暴露于光化辐射时产生所述芳基亚磺酸盐的自由基,和其中该组合物不含有能竞争吸收光化辐射的添加剂,所述光化辐射是激发所述芳基亚磺酸盐所需要的光化辐射。

2. 如权利要求 1 的组合物,其还包含烯键式不饱和单体。

具有三芳基铈离子和芳基亚磺酸盐离子的光敏引发剂

发明领域

[0001] 本发明提供包括三芳基铈离子和芳基亚磺酸盐离子的自由基聚合反应的光敏引发剂。

背景技术

[0002] 可以光引发自由基聚合反应。光敏引发剂体系可以基于各种化学方法。例如利用包括电子受体、电子给予体和敏化剂的三组分的光敏引发剂体系,可以光引发自由基聚合反应。敏化剂通常吸收光化辐射导致形成激发的敏化剂。电子给予体可以给电子到激发的敏化剂。即还原敏化剂和氧化电子给予体。还原的敏化剂是阴离子基团,其可以给电子到电子受体以产生用于聚合反应的引发自由基。引发自由基是还原的电子受体。在有些情况下的三组分光敏引发剂体系中,氧化的电子给予体是自由基物种,其也可以起引发自由基的作用。

[0003] 其他的光敏引发剂体系包括敏化剂和电子给予体,但是没有电子受体。该敏化剂通常是有机染料、有机颜料,或无机颜料。该敏化剂可以吸收光化辐射以形成激发的敏化剂。该电子给予体通常给电子至激发的敏化剂,导致该电子给予体被氧化。氧化的电子给予体是自由基物种,其对于聚合反应起引发自由基的作用。

[0004] 在其他的自由基光致聚合作用反应中,盐,例如三芳基铈盐可以产生引发自由基。典型地三芳基铈盐吸收紫外线,形成激发的三芳基铈离子。激发的三芳基铈离子可以随后光降解,从存在于组合物中的另一个物种吸收氢原子,并最终形成对聚合反应可以起引发自由基作用的自由基。

发明内容

[0005] 提供包括用于自由基聚合反应的光敏引发剂体系的组合物。更具体地说,光敏引发剂包括芳基亚磺酸盐离子和三芳基铈离子。也提供在可光聚合的组合物中包括光敏引发剂的聚合方法。另外,公开三芳基铈芳基亚磺酸盐。

[0006] 本发明的一方面提供包括芳基亚磺酸盐和三芳基铈盐的组合物。芳基亚磺酸盐具有式 I 的阴离子

[0007] $\text{Ar}^1\text{-SO}_2^-$

[0008] I

[0009] 和具有至少一个碳原子和,或带正电荷的氮原子或带正电荷的磷原子的阳离子。在式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基,即吸电子基团、或吸电子基团与给电子基团的组合。

[0010] 本发明的第二方面提供包括烯键式不饱和单体和三芳基铈芳基亚磺酸盐的组合物。三芳基铈芳基亚磺酸盐具有式 I 的阴离子

[0011] $\text{Ar}^1\text{-SO}_2^-$

[0012] I

[0013] 其中 Ar^1 是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基,即吸电子基团或吸电子基团与给电子基团的组合。

[0014] 本发明的第三方面提供光致聚合的方法,其包括用光化辐射照射可光聚合的组合物,直到可光聚合的组合物凝胶化或变硬。可光聚合的组合物包括烯键式不饱和单体、芳基亚磺酸盐和三芳基铈盐。

[0015] 本发明的第四方面提供光致聚合的方法,其包括用光化辐射照射可光聚合的组合物,直到可光聚合的组合物凝胶化或变硬。可光聚合的组合物包括烯键式不饱和单体和三芳基铈芳基亚磺酸盐。

[0016] 本发明的第五方面提供三芳基铈芳基亚磺酸盐。

[0017] 上述发明内容不意欲描述本发明中的各公开的实施方式或每个具体的实现。随后的详细说明部分更详细地举例说明这些实施方式。优选实施方案的详细说明

[0018] 提供包括用于自由基聚合反应的光敏引发剂体系的组合物。更具体地说,光敏引发剂包括芳基亚磺酸盐离子和三芳基铈离子。也提供聚合方法,用于利用自由基聚合反应制备聚合材料。聚合反应是光引发的。另外,公开三芳基铈芳基亚磺酸盐。

[0019] 本发明中所用的定义中,术语“a”、“an”、和“the”可交换地使用,“至少一个”表示所述的一个或多个要素。

[0020] 本发明中,术语“酰基”指式 $-(\text{CO})\text{R}^a$ 的单价基团,其中 R^a 是烷基或芳基。

[0021] 本发明中术语“光化辐射”指能产生光化学活性的电磁辐射。

[0022] 本发明中,术语“链烯基”指链烯(即,链烯是具有至少一个碳-碳双键的脂肪族化合物)的单价基团。

[0023] 本发明中术语“烷氧基”指式 $-\text{OR}$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0024] 本发明中术语“烷氧羰基”指式 $-(\text{CO})\text{OR}$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0025] 本发明中术语“烷氧基羰基氧”指式 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0026] 本发明中术语“烷氧基磺酰基”指式 $-\text{SO}_3\text{R}$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0027] 本发明中,术语“烷基”指链烷的单价基团。

[0028] 烷基可以是直链的、支链的、环状的或其他的组合,典型地包含 1 ~ 30 个碳原子。在一些实施方式中,烷基包含 1 ~ 20、1 ~ 14、1 ~ 10、4 ~ 10、4 ~ 10、4 ~ 8 或 1 ~ 4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正丁基、异丁基、特丁基、正-辛基、正-庚基、正己基、环己基、乙基己基等。

[0029] 本发明中,术语“烷基羰基氨基”指式 $-\text{NR}^b(\text{CO})\text{R}$ 的单价的基团,其中 R 是烷基和 R^b 是氢、烷基、或芳基。

[0030] 本发明中术语“烷基羰基氧基”指式 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0031] 本发明中,术语“烷基磺酰基氨基”指式 $-\text{NR}^b\text{SO}_2\text{R}$ 的单价的基团,其中 R 是烷基和 R^b 是氢、烷基、或芳基。

[0032] 本发明中,术语“炔基”指炔(即,炔是具有至少一个碳-碳三键的脂肪族化合物)的单价基团。

[0033] 本发明中术语“烷基磺酰基”指式 $-\text{SO}_2\text{R}$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0034] 本发明中术语“烷基硫代”指式 $-\text{SR}$ 的单价基团,其中 S 是硫和 R 是烷基。

[0035] 本发明中,术语“氨基”指式 $-N(R^b)_2$ 的单价的基团,其中每个 R^b 独立地为氢、烷基、或芳基。在伯氨基中每个 R^b 是氢。在仲氨基中, R^b 基团是氢,另一个 R^b 基团是或烷基或芳基。在叔氨基中,两个 R^b 是烷基或芳基。

[0036] 本发明中,术语“氨基羰基”指式 $-(CO)N(R^b)_2$ 的单价的基团,其中每个 R^b 独立地为氢、烷基、或芳基。

[0037] 本发明中术语“芳烷基”指式 $-R_{Ar}$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基和 R 是亚烷基。

[0038] 本发明中,术语“芳族的”指碳环的芳族化合物或基团,和芳香杂环化合物或基团。碳环的芳族化合物是在芳环结构中仅仅包含碳原子的化合物。芳香杂环化合物是在芳环结构中包含选自 S 、 O 、 N 或其组合的至少一个杂原子的化合物。

[0039] 本发明中,术语“芳基”指碳环芳族的的单价基团。芳基可以具有一个芳环或可以包括多至 5 个环状结构,该环状结构连接到或稠合到芳环。另一个环状结构可以是芳族的、非芳族的,或其组合。芳基的例子包括但不限于苯基、联苯基、三联苯、蒽基、萘基、茚基、蒽醌基、菲基、蒽基、芘基、二萘嵌苯基和芴基。

[0040] 本发明中,术语“芳基羰基氨基”指式 $-NR^b(CO)Ar$ 的单价的基团,其中 R^b 是氢、烷基、或芳基,和 Ar 是芳基。

[0041] 本发明中术语“芳基羰基氧基”指式 $-O(CO)Ar$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0042] 本发明中术语“芳氧基”指式 $-OAr$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0043] 本发明中,术语“芳氧基羰基”指式 $-(CO)OAr$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0044] 本发明中,术语“芳氧基羰基氧基”指式 $-O(CO)OAr$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0045] 本发明中术语“芳氧基磺酰基”指式 $-SO_3Ar$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0046] 本发明中术语“芳基磺酰基”指式 $-SO_2Ar$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0047] 本发明中术语“芳基硫基”指式 $-SAr$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0048] 本发明中,术语“偶氮”指式 $-N=N-$ 的二价基团。

[0049] 本发明中,术语“硼烷基”指式 $-B(Ar)_2$ 的单价基团,其中 B 是硼,和 Ar 是芳基。

[0050] 本发明中,术语“羰基”指式 $-(CO)-$ 的二价基团,其中碳原子通过双键连接到氧原子。

[0051] 本发明中,术语“羧基”指式 $-COOH$ 的单价的基团。

[0052] 本发明中,术语“共轭”指具有至少两个碳-碳双键或三键的不饱和化合物,该不饱和化合物具有交互的碳-碳单键和碳-碳双键或三键。

[0053] 本发明中,术语“氰基”指式 $-CN$ 的单价的基团。

[0054] 本发明中术语“二烷基磷酸根合”(dialkylphosphonato)指式 $-(PO)(OR)_2$ 的单价基团,其中 R 是烷基。本发明中,式“(PO)”表示磷原子用双键与氧原子连接。

[0055] 本发明中,术语“二芳基磷酸根合”指式 $-(PO)(OAr)_2$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0056] 本发明中,术语“二芳基锑基”指式 $Sb(Ar)_2$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0057] 本发明中,术语“二芳基砷基”指式 $-As(Ar)_2$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0058] 本发明中,术语“供电子”指可以给电子的取代基。适当的例子包括但不限于伯氨、仲氨、叔氨、羟基、烷氧基、芳氧基、烷基或其组合。

[0059] 本发明中,术语“吸电子”指可以拉电子的取代基。适当的实施例包括但不限于

卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氨基或其组合。

[0060] 本发明中,术语“氟代烷基”指至少一个氢原子置换为氟原子的烷基。

[0061] 本发明中,术语“甲酰”指式 $-(CO)H$ 的单价的基团,其中碳原子由双键连接到氧原子。

[0062] 本发明中,术语“卤代”指卤素基团(即 F、Cl、Br、或 I)。在一些实施方式中,该卤素基团是 F 或 Cl。

[0063] 本发明中,术语“卤代羰基”指式 $-(CO)X$ 的单价基团,其中 X 是卤素基团(即 F、Cl、Br 或 I)。

[0064] 本发明中,术语“杂芳基”指五~七元芳环的单价基团,其在环中包括独立地选自 S、O、N 或其组合的一种或多种杂原子。这些杂芳基环可以连接或稠合成芳族的、脂肪的、或其组合的多至五元环结构。杂芳基的例子包括但不限于噻唑基、异噻唑基、噻唑啉基、噻喔啉基、噌啉基、苯并呋喃基、苯并硫苯基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吡啶基、2,3-二氮杂萘基、苯并噻二唑基、苯并三嗪基、吩嗪基、菲啶基、吡啶基和吡唑基等。

[0065] 本发明中,术语“杂环的”指具有饱和或不饱和的环状结构的单价基团,其在环中包括独立地选自 S、O、N 或其组合的一种或多种杂原子。杂环基可以是单环、双环的或可以是稠合到另一个环状的或双环的基团。稠合的环状或双环基团可以是饱和或不饱和的并可以是碳环的或包含杂原子的。

[0066] 本发明中,术语“羟基”指式 $-OH$ 的单价的基团。

[0067] 本发明中,术语“亚氨基”指式 $-N(R^b)-$ 的单价的基团,其中每个 R^b 独立地为氢、烷基或芳基。

[0068] 本发明中,术语“巯基”指式 $-SH$ 的单价的基团。

[0069] 本发明中,术语“亚甲基”指式 $-C(R^b)_2-$ 的单价的基团,其中每个 R^b 独立地为氢、烷基、或芳基。

[0070] 本发明中,术语“N-烷基氨基羰基”指式 $-(CO)NR^dR$ 的单价基团,其中 R^d 是烷基或氢,和 R 是烷基。

[0071] 本发明中,术语“N-烷基氨磺酰”指式 $-SO_2NR^dR$ 的单价基团,其中 R^d 是烷基或氢,和 R 是烷基。

[0072] 本发明中,术语“N-芳氨基羰基”指式 $-(CO)NR^eAr$ 的单价的基团,其中 R^e 是芳基或氢、烷基,Ar 是芳基。

[0073] 本发明中,术语“N-芳基氨磺酰基”指式 $-SO_2NR^eAr$ 的单价基团,其中 R^e 是芳基或氢,和 Ar 是芳基。

[0074] 本发明中,术语“氧”指式 $-O-$ 的单价的基团。

[0075] 本发明中,术语“全氟烷基”指所有的氢原子被置换为氟原子的烷基。全氟烷基是氟代烷基的子集。

[0076] 本发明中术语“全氟烷基磺酰基”指式 $-SO_2R_f$ 的单价基团,其中 R_f 是一全氟烷基。

[0077] 本发明中,术语“聚合”指从单体或低聚物形成高分子量的物质。聚合反应也可

以涉及交联反应。

[0078] 本发明中用于包含引发剂体系和可光聚合的物质的组合物时,术语“稳定的”指的该组合物在室温下可以存储至少一天,没有任何明显的凝胶形成。

[0079] 本发明中用于化合物时,术语“稳定”指在室温下(即 20℃至 25℃)氧化 50wt%化合物需要的时间($t_{1/2}$),其可以用假一级动力学计算,如 K. A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, Chapter 2, VCH, New York, 1990 所述的。

[0080] 本发明中,术语“亚磺酰基”指式 $-(SO)-$ 的二价基团。

[0081] 本发明中,术语“磺酰基”指式 $-SO_2-$ 的二价基团。

[0082] 本发明中,术语“磺酸基”指式 $-SO_3H$ 的单价基团。

[0083] 本发明中,术语“硫基”指式 $-S-$ 的单价基团。

[0084] 本发明中,术语“三烷基锗”指式 $-Ge(Ar)_2$ 的单价基团,其中 Ar 是芳基。

[0085] 本发明中术语“三烷基甲硅烷氧基”指式 $-OSiR_3$ 的单价基团,其中 R 是烷基。

[0086] 组合物

[0087] 当暴露于可见光辐射时,含有敏化剂的三芳基铈盐通常不能产生用于聚合反应的引发自由基。对于一些应用,希望可以用可见光辐射活化的光敏引发剂体系。可见光源通常比紫外线光源价格低廉并且危险性较低。另外与紫外线相比,可见光辐射通常可以更容易地穿过各种基质,例如聚合物材料。

[0088] 本发明的一方面提供包括芳基亚磺酸盐和三芳基铈盐的组合物。组合物可以用于用于自由基聚合反应的光敏引发剂体系。虽然,不意欲限于理论,认为芳基亚磺酸盐可以吸收光化辐射,以形成激发的芳基亚磺酸盐。激发的芳基亚磺酸盐可以传递电子至三芳基铈盐,致使芳基亚磺酸盐自由基的形成。芳基亚磺酸盐自由基可以引发自由基聚合反应。在有些情况下,该还原的三芳基铈盐光降解,产生其他的引发自由基。

[0089] 该组合物的一个组分是芳基亚磺酸盐。芳基亚磺酸盐具有式 I 的阴离子

[0090] $Ar^1-SO_2^-$

[0091] I

[0092] 和包含至少一个碳原子和或者带正电荷氮原子或者带正电荷磷原子的阳离子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基,即吸电子基团、或吸电子基团与给电子基团的组合。

[0093] 芳基亚磺酸盐通常可溶于能进行自由基聚合反应的单体和各种非极性和极性的溶剂。本发明中,术语“可溶解的”指化合物在给定物质例如溶剂或单体中,可以溶解的量至少等于 0.05 摩尔/升、至少等于 0.07 摩尔/升、至少等于 0.08 摩尔/升、至少等于 0.09 摩尔/升或至少等于 0.1 摩尔/升。

[0094] 在一些芳基亚磺酸盐中, Ar^1 基团是取代的苯基、或具有碳环芳环的未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基。芳基可以具有单个碳环芳环或可以具有另外的碳环,其稠合或连接到碳环芳环。稠合的或连接的环可以是饱和或不饱和的。该芳基往往包含高达 5 个环、高达 4 个环、高达 3 个环、高达 2 个环或一个环。芳基通常具有高达 30 个碳原子、高达 24 个碳原子、高达 18 个碳原子、高达 12 个碳原子或 6 个碳原子。具有单环或多个稠环的芳基的例子包括但不限于苯基、萘基、蒽基、茚基、菲基、菲基、二萘嵌苯基,和蒽基。单键、亚甲基(即 $-C(R^b)_2-$ 其

中各个 R^b 独立地是氢、烷基、或芳基)、羰基或其组合可以连接多环。具有多个环的芳基的例子包括但不限于蒽醌基、蒽酮基、联苯、三联苯、9,10-二氢蒽和茛基。

[0095] 在其他的芳基亚磺酸盐中,式 I 中的 Ar^1 基团可以是未取代的或取代的具有五~七元芳环的杂芳基,其包括独立地选自 S、O、N 或其组合的一种或多种杂原子。杂芳基可以具有单环,或连接或稠合在一起的多环。任何另外的连接或稠合的环可以是碳环或包含杂原子的,并可以是饱和或不饱和的。该杂芳基往往包含高达 5 个环、高达 4 个环、高达 3 个环、高达 2 个环,或 1 个环。杂芳基通常包含高达 30 个碳原子。在一些实施方式中,杂芳基包含高达 20 个碳原子、高达 10 个碳原子或高达 5 个碳原子。杂芳基的例子包括但不限于喹唑基、异喹唑基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、苯并呋喃基、苯并硫苯基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吡啶基、2,3-二氮杂萘基、苯并噻二唑基、苯并三嗪基、吩嗪基、菲啶基、吡啶基、氮杂菲基和吡唑基。

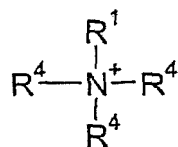
[0096] 在一些实施方式中,式 I 的 Ar^1 基团可以是未取代的吸电子基团,或吸电子基团与给电子基团的组合。给电子基团可以选自伯氨、仲氨、叔氨、羟基、烷氧基、芳氧基、烷基或其组合。吸电子基团可以选自例如卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氮羰基或其组合。

[0097] 在一些实施方式中, Ar^1 基团包括与亚磺酸盐基团共轭的吸电子基团。 Ar^1 基团可以用吸电子基团取代的苯基,其中吸电子基团可以选自例如卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氮羰基或其组合。在一些芳基亚磺酸盐阴离子中,吸电子基团选自氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氮羰基或其组合。在其他的芳基亚磺酸盐阴离子中吸电子基团是卤素基团。在其他的实施方式中, Ar^1 基团取代基除给电子基团之外包括吸电子基团。例如, Ar^1 基团取代基可以包括烷基和吸电子基团。

[0098] 式 I 的芳基亚磺酸盐阴离子具体的例子包括但不限于 4-氯苯亚磺酸盐、4-苯甲腈亚磺酸盐、4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、三氟甲基苯亚磺酸盐、3-三氟甲基苯亚磺酸盐、1-萘亚磺酸盐、2-萘亚磺酸盐和 1-蒽醌亚磺酸盐。

[0099] 芳基亚磺酸盐具有阳离子,该阳离子具有至少一个碳原子,和或者带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。在一些实施方式中,芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II

[0100]



II

[0101] 其中 R^1 是烷基或芳基和各个 R^4 独立地是氢、烷基或芳基。 R^1 和 R^4 可以是未取代的或取代的。烷基可以用羟基取代,芳基可以用烷基、羟基或其组合取代。

[0102] 在式 II 的某些例子中, R^1 和各个 R^4 独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。

例如, R^1 和各个 R^4 可以独立地是烷基, 该烷基具有高达 20、高达 10、高达 8、高达 6、或高达 4 个碳原子。该烷基往往具有至少 2、至少 3、至少 4、至少 6, 或至少 8 个碳原子。在一些化合物中, 该烷基可以具有 4 至 30, 8 至 30, 3 至 10, 4 至 10, 4 至 8, 或 4 至 6 个碳原子。在具体的例子中, 芳基亚磺酸盐的阳离子是四丁基铵离子。

[0103] 在式 II 的其他的例子中, R^1 和两个 R^4 各个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基团。剩余的 R^4 是氢。在其他的例子中, R^1 和一个 R^4 各个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{4-30} 烷基; 和两个剩余的 R^4 基团是氢。其他的例子中, R^1 是未取代的或用羟基取代的 C_{8-30} 烷基; 和 R^4 是氢。

[0104] 在式 II 中 R^1 和每个 R^4 独立地是未取代的或用烷基或羟基取代的芳基。示例性的阳离子是四苯基铵离子。另一个例子中, R^1 和 R^4 独立地是未取代的或用烷基或羟基取代的芳基和两个剩余的 R^4 是氢。示例性的阳离子是二苯基铵离子。

[0105] 在其他的实施方式中, 芳基亚磺酸盐的阳离子是环状结构, 其包括具有带正电荷的氮原子的四至十二元杂环基。杂环基可以是和可以包含高达三个选自氮、氧、硫或其组合的杂原子 (即有一个带正电荷的氮原子和多至两个选自氮、氧、硫, 或其组合的杂原子)。该环状结构可以是未取代的, 或具有选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤代、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基或其组合的取代基。

[0106] 在阳离子环状结构中的杂环基可以是单环、双环的或可以是稠合到另一个环状的或双环的基团。稠合的环状或双环基团可以是饱和或不饱和的并可以具有 0 至 3 个杂原子。该环状结构可以包括多至 30 个碳原子、多至 24 个碳原子、多至 18 个碳原子、多至 12 个碳原子、多至 6 个碳原子, 或多至 4 个碳原子, 和多至 6 个杂原子、多至 4 个杂原子、多至 2 个杂原子或 1 杂原子。在一些实施方式中, 环状结构为 4 至 12 元杂环基, 其稠合到具有 0 至 3 个杂原子的芳环。

[0107] 包含带正电荷氮原子的五元杂环基适当的例子包括但不限于吡咯鎓离子、吡唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、咪唑鎓离子、三唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、噻唑鎓离子、异噻唑鎓离子、噁二唑鎓离子、噁三唑鎓离子、二噁唑鎓离子, 和噁噻唑鎓离子。这些离子可以是未取代的, 或用选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤代、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、或其组合的取代基取代。在一些应用中, 阳离子是未取代的或取代的噁唑鎓离子或咪唑鎓离子。

[0108] 五元杂环基可以稠合到另一个环基团。一些示例性环状结构中, 五元杂环基稠合到芳基。示例性的环状结构包括但不限于吡啶离子、吡唑鎓离子、苯并吡咯烷鎓离子、苯并咪唑鎓离子、苯并三唑鎓离子、苯并异噁唑鎓离子、苯并噁唑鎓离子、苯并噻唑鎓离子、苯并异噻唑鎓离子、苯并噁二唑鎓离子、苯并噁三唑鎓离子、苯并二噁唑鎓离子、苯并噁噻唑鎓离子、咪唑鎓 (carbozolium) 离子, 和嘌呤鎓离子。这些离子可以是未取代的, 或用选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤代、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、或其组合的取代基取代。在一些应用中, 阳离子是未取代的或取代的苯并噁唑鎓离子或苯并噻唑鎓离子。

[0109] 包含带正电荷氮原子的六元杂环基适当的例子包括, 但不限于吡啶鎓离子、哒嗪鎓离子、嘧啶鎓离子、吡嗪鎓离子、哌嗪鎓离子、三嗪鎓离子、噁嗪鎓离子、哌啶鎓离子、噁噻嗪离子、噁二嗪鎓离子和吗啉鎓离子。

[0110] 这些离子可以是未取代的,或用选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、或羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、或其组合的取代基取代。在一些应用中,阳离子是未取代的或取代的吡啶鎓离子或吗啉鎓离子。

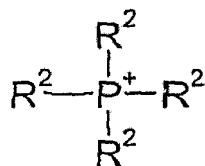
[0111] 六元杂环基可以稠合到另一个环基团。一些示例性环状结构中,六元杂环基稠合到芳基。示例性环状结构包括但不限于、异喹啉鎓离子、喹啉鎓离子、噌啉鎓离子、喹啉鎓离子、苯并吡嗪鎓离子、苯并哌嗪鎓离子、苯并三嗪鎓离子、苯并噁嗪鎓离子、苯并哌啶鎓离子、苯并噁噻嗪鎓离子、苯并噁二嗪鎓离子、苯并吗啉鎓离子、萘啶鎓离子和吡啶鎓离子。这些离子可以是未取代的,或用选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、或羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基或其组合的取代基取代。

[0112] 含有带正电荷氮原子的七元杂环基适当的例子包括,例如吡庚因鎓离子和二吡庚因鎓离子。这些离子可以是未取代的,或用选自烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤代、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基或其组合的取代基取代。

[0113] 双环杂环基的例子包括但不限于氮-烷基化或氮-质子化的 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和氮-烷基化或氮-质子化的 1-氮杂双环[2.2.2]辛烷,其是未取代的或用烷基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、卤素、巯基、氨基、羟基、偶氮、氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基或其组合取代的。

[0114] 其他实施方式中,芳基亚磺酸盐的阳离子含有式 III 的带正电荷的磷原子

[0115]



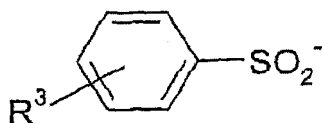
III

[0116] 其中各个 R^2 独立地是未取代的或取代的芳基或烷基。烷基可以用羟基取代,芳基可以用烷基、羟基或其组合取代。

[0117] 在式 III 的某些例子中,所有 R^2 是芳基。例如阳离子是四苯基磷鎓离子。其他例子中一个、两个或三个 R^2 是芳基,其余的 R^2 是 C_{2-30} 烷基。

[0118] 一些芳基亚磺酸盐可以具有式 IV 的阴离子

[0119]



IV

[0120] 和包括带正电荷的氮原子的阳离子。式 IV 中, R^3 可以在苯环的邻、对或间位, R^3 可以是选自卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合或氨基羰基的吸电子基团。在一些化合物中, R^3 选自氰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺酰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全

氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合或氨基羰基。其他的化合物中， R^3 是卤素、氰基或烷氧羰基。

[0121] R^3 位于苯环对位的式 IV 的具体的例子包括 4- 苯甲腈亚磺酸盐、4- 氯苯亚磺酸盐、4- 乙氧基羰基苯亚磺酸盐和 4- 三氟甲基苯亚磺酸盐。 R^3 位于苯环间位的具体例子包括 3- 三氟甲基苯亚磺酸盐。

[0122] 对于一些应用，芳基亚磺酸盐包括式 IV 的阴离子和为四烷基铵离子的阳离子。四烷基铵离子的烷基可以为相同或不同的通常含有 2 至 30 个碳原子。例如：该烷基可以含有 4 至 30 个碳原子、8 至 30 个碳原子、3 至 10 个碳原子、4 至 10 个碳原子、4 至 8 个碳原子或 4 至 6 个碳原子。具体的芳基亚磺酸盐包括但不限于、四丁基铵 4- 氯苯亚磺酸盐、四丁基铵 4- 苯甲腈亚磺酸盐、四丁基铵 4- 乙氧基羰基苯亚磺酸盐、四丁基铵 4- 三氟甲基苯亚磺酸盐和四丁基铵 3- 三氟甲基苯亚磺酸盐。

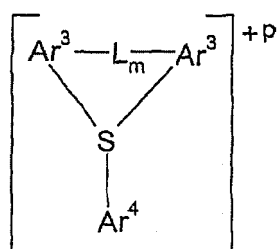
[0123] 芳基亚磺酸盐其他具体的例子包括但不限于，四丁基铵 1- 萘亚磺酸盐、四丁基铵 2- 萘亚磺酸盐、四丁基铵 1- 蒽醌亚磺酸盐、1- 乙基 3- 甲基咪唑鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐、N, N- 吗啉鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐、3- 乙基 -2- 甲基苯并噁唑鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐、1- 甲基 4- 氮杂 -1- 氮鎓双环 [2. 2. 2] 辛烷 4- 苯甲腈亚磺酸盐，和 N- 十六烷基吡啶鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐。

[0124] 一些实施方式中，芳基亚磺酸盐为有色的并吸收可见光辐射。例如，芳基亚磺酸盐可以为黄色。有色的芳基亚磺酸盐的例子包括但不限于，具有苯亚磺酸盐阳离子的那些，其中苯亚磺酸盐被吸电子基团取代，其中吸电子基团选自卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氨基羰基或其组合。其他有色的芳基亚磺酸盐包括具有多个稠环阳离子的那些，例如 1- 萘亚磺酸盐、2- 萘亚磺酸盐和 1- 蒽醌亚磺酸盐。

[0125] 在 N, N- 二甲基甲酰胺中，相对于银 / 硝酸银参比电极，亚磺酸盐的氧化电位为 0.0 至 +0.4 伏特、+0.08 至 +0.4 伏特、+0.08 至 +0.3 伏特或 +0.08 至 +0.3 伏特。用循环伏安法测定氧化电位。有益的化合物通常溶于含有支持电解质（即 0.1 摩尔 / 升的四丁基铵六氟磷酸盐）的非水溶剂（即 N, N- 二甲基甲酰胺）。用惰性气体例如氩净化得到的溶液。使用包括工作电极（即玻璃化炭黑电极）、参比电极（即，硝酸银溶于乙腈的 0.01 摩尔 / 升溶液中的银线）、对电极（即铂丝）的三 - 电极系。氧化电位为相当于氧化反应最大电流的电压。

[0126] 组合物的另一个组分为三芳基铈盐。三芳基铈离子通常为式 V

[0127]



V

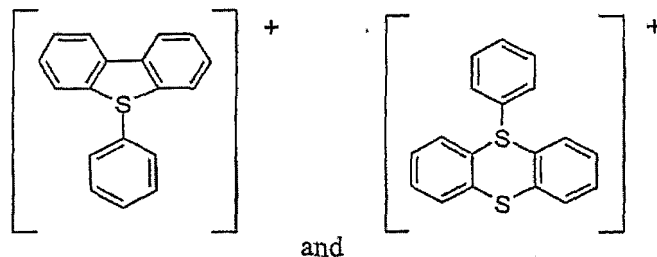
[0128] 其中各个 Ar^3 和 Ar^4 独立地为未取代的或取代的 C_{6-30} 芳基或 C_{3-30} 杂芳基；L 为选自单键、氧、硫基、亚磺酰基、羰基、磺酰基、亚甲基或亚氨基的二价连接基；p 为等于或大于 1 的整数；和 m 为等于 0 或 1 的整数。芳基铊离子可以被取代，具有多至 30 个碳原子和多至 10 个选自 N、S、O、P、As、Si、Sb、B、Ge、Te 或 Se 的杂原子。一些示例性三芳基铊离子中没有取代基。其他的示例性三芳基铊离子中，取代基具有多至 5、多至 3 或多至 1 个杂原子。碳原子中取代基的数目可以为例如：多至 20、多至 10、多至 8、多至 6、多至 4，或多至 3。可以基于取代基改变阳离子的电荷。一些实施方式中，p 等于 1 或 2。

[0129] 各个 Ar^3 和 Ar^4 可以为具有单个或多个环的芳基。

[0130] 单环芳族基的例子包括但不限于苯基、噻吩基或呋喃基。多环芳族基的例子包括但不限于萘基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基和二苯并呋喃基。环可以为未取代的或取代的。

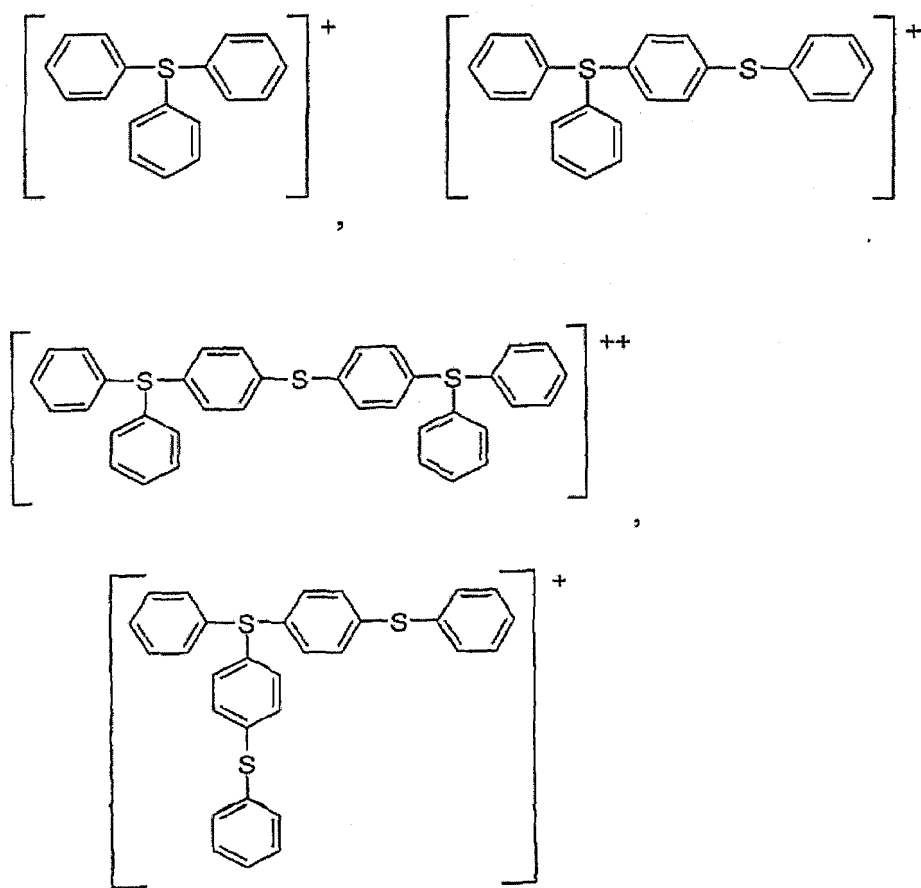
[0131] 式 V 的一些实施方式中，在两个芳族基之间没有连接基（即 m 等于 0）。没有连接基的三芳基铊离子具体的例子为三苯基铊。三芳基铊离子的具体的例子具有连接基（即 m 等于 1）包括但不限于：

[0132]



[0133] 对于一些三芳基铊离子，阳离子可以彼此反应形成具有高分子量的阳离子。例如三苯基铊盐可以包括

[0134]



[0135] 或其组合。适当的芳基铈盐在美国专利 2, 807, 648, 4, 069, 054 和 4, 216, 288 中有进一步的描述。其全部引入本文作为参考。

[0136] 该芳基铈离子的适当的取代基包括但不限于烷基（例如：甲基、乙基、丁基、十二基、和二十四烷基）；烷基羰基氧（例如：乙酰氧基和环己烷羰基氧）；炔基（例如：乙炔基）；烷氧基（例如：甲氧基、乙氧基和丁氧基）；烷氧羰基（例如：甲氧羰基和乙氧羰基）；烷基硫基（例如：甲硫基乙硫基）；芳硫基（例如：苯硫基）芳烷基（例如：苯甲基）；链烯基（例如：乙烯基和烯丙基）；芳基（例如：环戊二烯基、苯基、甲苯基、萘基、茚基、蒽基、菲基、和二萘嵌苯基）；芳基羰基氧基（例如：苯甲酰基）；芳基羰基氨基（例如：苯甲酰氨基）；芳氧基（例如：苯氧基）；芳氧羰基（例如：苯氧羰基）；芳氧磺酰基（例如：甲氧基磺酰基和丁氧基磺酰基）；芳氧基磺酰基（例如：苯氧基磺酰基）；烷基亚磺酰氨基（例如：乙基亚磺酰氨基）N- 烷基氨基羰基（例如：N- 甲基氨基羰基、N, N- 二甲基氨基羰基）；N- 芳氨基羰基（例如：N- 苯基氨基羰基）；N- 烷基氨磺酰（例如：N- 甲基氨磺酰）；N- 芳基氨磺酰（如、N- 苯基氨磺酰）；烷基磺酰基（如、甲磺酰）；芳基磺酰（如、苯磺酰）；全氟烷基（如三氟甲基、全氟乙基、和全氟丁基）；全氟代烷基磺酰基（如、三氟甲基磺酰基、全氟乙基磺酰基、和全氟丁基磺酰基）；偶氮；硼烷基；卤素（如氯、溴、碘、和氟）；羟基；巯基；二芳基膦基（如、二苯基膦基）；二芳基锑基（如、二苯基锑基）；三烷基锗（如、三甲基锗）；三烷基甲硅烷氧基（如、三甲基甲硅烷氧基）；及其组合。

[0137] 一些实施方式中，三芳基铈离子为未取代的或被酰基、烷基、烷基硫基、芳硫基、烷基羰基氨基、芳基、烷氧基、卤素、芳氧基或其组合取代。

[0138] 三芳基铊离子具体的例子包括三苯基铊、二苯基萘基铊、三甲苯基铊、茴香基二苯基铊、4-丁氧苯基二苯基铊、4-叔丁苯基二苯基铊、4-氯苯基二苯基铊、三(4-苯氧基苯基)铊、4-丙酮苯基二苯基铊、三(4-硫代甲氧基苯)铊、4-乙酰胺苯基二苯基铊等。

[0139] 通常选择三芳基铊盐的阴离子以提供在各种溶剂中适当的溶解度,所述溶剂例如醇、烯键式不饱和单体或其组合。一些应用中,三芳基铊盐在醇或烯键式不饱和单体中的溶解度至少 0.05 摩尔/升、至少 0.07 摩尔/升、至少 0.08 摩尔/升、至少 0.09 摩尔/升或至少 0.1 摩尔/升。三芳基铊盐适当的阴离子包括但不限于 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、四苯基硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸盐、对-甲苯磺酸盐等。一些实施方式中,阴离子选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 或其组合。其他的实施方式中,阴离子为如上所述式 I 的芳基亚磺酸盐。

[0140] 三芳基铊盐往往以溶液的形式可商业得到。例如,三芳基铊 SbF_6^- 可以以 50wt% 丙烯酸酯溶液从 Dow Chemical Co., Midland MI (WI-6974) 和从 Sartomer Company, Exton, PA (CD-1010) 商业得到。三芳基铊 PF_6^- 可以 50wt% 的丙烯酸酯溶液从 Dow Chemical Co., Midland, MI (UVI-6990) 和从 Sartomer Company, Exton, PA (CD-1011) 商业得到。

[0141] 组合物可以进一步包括能用自由基聚合反应聚合的单体。单体通常含有至少一个烯键式不饱和双键。该单体例如:可以为单丙烯酸酯、二丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其组合。示例性单体包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、异丙基丙烯酸酯、异丙基甲基丙烯酸酯、正己基丙烯酸酯、硬脂基丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、甘油丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、二[1-(2-丙烯酰氧)]-对-乙氧苯基二甲基甲烷、二[1-(3-丙烯酰氧-2-羟基)]-对-丙氧苯基二甲基甲烷,和三羟乙基-异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯。

[0142] 该单体也可以为聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯,平均分子量(Mn)为 200 至 500;丙烯酸酯单体比如美国专利 4,652,274 描述的那些、丙烯酸酯单体比如美国专利 4,642,126 记载的那些、不饱和的酰胺比如亚甲基双-丙烯酰胺、亚甲基双-甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺和 b-甲基丙烯酰氨基乙基甲基丙烯酸酯可共聚的混合物;和乙烯系单体比如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基琥珀酸酯、二乙烯基己二酸酯,和邻苯二甲酸二乙烯酯。如果需要可以使用两个或更多单体的混合物。

[0143] 一些实施方式中,组合物包括含有羟基的物质。含有羟基的物质例如可以为醇、含有羟基的单体或其组合。一些应用中,含有羟基的物质趋向于漂白可光聚合的组合物;这些漂白的组合物往往可以用紫外光活化但不能用可见光活化。

[0144] 可以选自三芳基铊盐和芳基亚磺酸盐两者以提供在单体或单体混合物中的溶解度。三芳基铊和芳基亚磺酸盐存在的量可以引发烯键式不饱和单体的自由基聚合。各种盐的量可以影响光致聚合反应的动力学。聚合反应速率通常随盐浓度的增加而增加。

[0145] 一些应用中,三芳基铊盐和芳基亚磺酸盐基于单体的重量,各自可以为多至

4wt%。盐的量可以相同或不同的。一些实施方式中,三芳基铈盐和芳基亚磺酸盐基于单体的重量各自为多至 3wt%、多至 2wt%、多至 1wt%。例如,三芳基铈盐和芳基亚磺酸盐基于单体的重量各自可以多至 0.1 至 4wt%、多至 0.1 至 3wt%、0.1 至 2wt% 或 0.5 至 1wt%。

[0146] 本发明的另一个方面提供包括能进行自由基聚合的单体(即烯键式不饱和单体)和三芳基铈芳基亚磺酸盐的组合物。更详细地三芳基铈和芳基亚磺酸根离子如上所述。

[0147] 基于聚合材料希望应用,组合物可以含有各种添加剂。适当的添加剂包括溶剂、稀释剂、树脂、粘合剂、增塑剂、无机的和有机的增强或伸展填料、触变剂、紫外线吸收体、药剂等。一些实施方式中,选择这些物质使得它们不竞争地吸收激发芳基亚磺酸盐需要的光化辐射。

[0148] 一些实施方式中,可以选自组合物的组分,以提供固化速度、固化深度和寿命的有用的综合。甚至当加入大量填料时,一些组合物也可以较好地固化。该组合物可用于形成泡沫、成型制品、粘合剂、填充的或增强的复合材料、研磨剂、填缝和密封制剂、铸件和模塑制剂、制陶和胶囊制剂、浸渍和涂布制剂等。

[0149] 该组合物适当的应用包括但不限于形象艺术图像(如颜色证明系统,可固化的油墨,和无银图像)、印刷版(如投影板和激光板)、光致抗蚀剂、印刷电路板的焊剂防护膜、砂布、磁介质、可光致固化的粘合剂(如牙齿校正的和一般的粘接应用)、可光致固化的复合材料(如汽车修理和牙齿的补剂)、防护层,和抗磨损涂层。组合物也适用于多-光子工艺,其中高强度/短脉冲激光器与适当的染料和辅助反应物结合使用,以产生具有图像、微缩复印和立体平版印刷用途的可聚合的组合物。组合物也可被用于其他的为本领域技术人员所知的应用。

[0150] 聚合方法本发明也提供利用自由基聚合进行烯键式不饱和单体光聚合反应的方法。

[0151] 该光致聚合方法包括:用光化辐射辐照可光聚合的组合物,直到该可光聚合的组合物凝胶化或变硬。该可光聚合的组合物包括能够进行自由基聚合反应的单体(即、烯键式不饱和单体)和光敏引发剂体系。该光敏引发剂体系包括三芳基铈盐和芳基亚磺酸盐。光敏引发剂体系的一些应用中,组分可以混合在一起并在应用前可储备至少一天。

[0152] 芳基亚磺酸盐具有式 I

[0153] $\text{Ar}^1\text{-SO}_2^-$

[0154] I

[0155] 的阴离子,和含有至少一个碳原子和或者带正电荷氮原子或者带正电荷磷原子的阳离子。式 I 中的 Ar^1 基团是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基,即吸电子基团或吸电子基团与给电子基团的组合。适当的芳基亚磺酸盐为如上所述的。

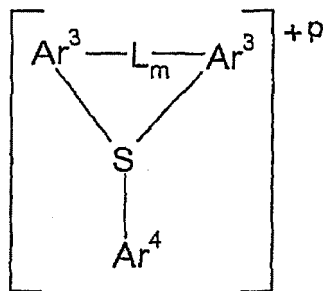
[0156] 一些实施方式中,该芳基亚磺酸盐具有阴离子,所述阴离子为取代的苯亚磺酸盐、1-萘亚磺酸盐、2-萘亚磺酸盐,或 1-蒽醌亚磺酸盐,和该阳离子为四烷基铵离子。该芳基亚磺酸盐阴离子的取代基可以为吸电子基团,或吸电子基团与给电子基团的组合。示例性芳基亚磺酸盐包括但不限于四丁基铵 4-氯苯亚磺酸盐、四丁基铵 4-苯甲腈亚磺酸盐、四丁基铵 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、四丁基铵 4-三氟甲基苯亚磺酸盐、四丁基铵 3-三氟甲基苯亚磺酸盐、四丁基铵 1-萘亚磺酸盐、四丁基铵 2-萘亚磺酸盐,和四丁基铵 1-蒽醌亚磺酸

盐。

[0157] 芳基亚磺酸盐其他具体的例子包括但不限于 1- 乙基 3- 甲基咪唑鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐、N, N- 吗啉鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐、3- 乙基 2- 甲基苯并噁唑鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐、1- 甲基 4- 氮杂 1- 氮鎓双环 [2. 2. 2] 辛烷 4- 苯甲腈亚磺酸盐和氮 - 十六烷基吡啶鎓 4- 苯甲腈亚磺酸盐。

[0158] 三芳基铈离子通常为式 V

[0159]

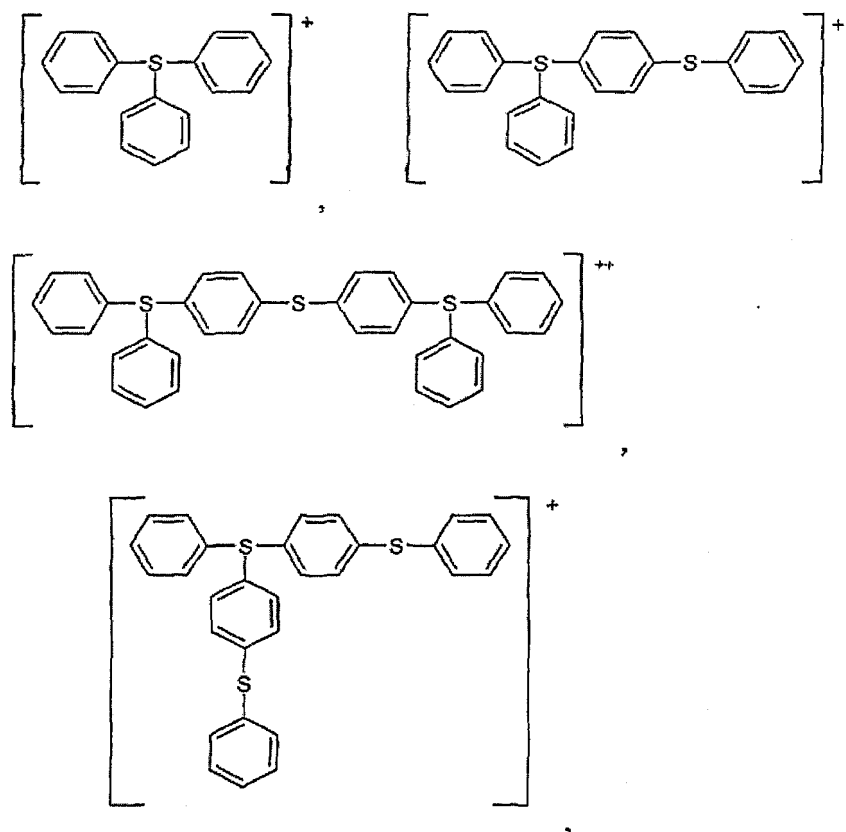


V

[0160] 其中各个 Ar^3 和 Ar^4 独立地为未取代的或取代的 C_{6-30} 芳基或 C_{3-30} 杂芳基；L 为选自单键、氧、硫基、亚磺酰基、羰基、磺酰基、亚甲基或亚氨基的二价连接基；p 为等于或大于 1 的整数；和 m 为等于 0 或 1 的整数。芳基铈离子可以为未取代的或被一种或多种取代基取代的，各个取代基具有多至 30 个碳原子和多至 10 个选自 N、S、O、P、As、Si、Sb、B 或 Ge 的杂原子。该取代基可以选自例如：烷基、烷基羰氧基、炔基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫基、芳硫基、芳烷基、链烯基、芳基、芳基羰氧基、芳基羰氨基、烷基羰基氨基、芳氧基、芳氧羰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基亚磺酰氨基、N- 烷基氨基羰基、N- 芳氨基羰基、N- 烷基氨磺酰、N- 芳基氨磺酰、烷基磺酰基、芳基磺酰基、全氟烷基、全氟代烷基磺酰基、偶氮、硼烷基、卤素、羟基、巯基、二芳基膦基、二芳基锍基、三烷基锍、三烷基甲硅烷氧基或其组合。适当的三芳基铈盐为如上更详细地所述的那些。

[0161] 示例性三芳基铈盐可以具有选自

[0162]



[0163] 或其组合的阳离子, 其是未取代的或被烷基、烷基羰氧基、炔基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫基、芳硫基、芳烷基、链烯基、芳基、芳基羰氧基、芳基羰氨基、烷基羰基氨基、芳氧基、芳氧羰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基亚磺酰氨基、N-烷基氨基羰基、N-芳氨基羰基、N-烷基氨基磺酰基、N-芳氨基磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、全氟烷基、全氟代烷基磺酰基、偶氮、硼烷基、卤素、羟基、巯基、二芳基膦基、二芳基锑基、三烷基锗、三烷基甲硅烷氧基或其组合取代。适当的该三芳基脲盐的阴离子包括但不限于 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、四苯基硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根和四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸根、对-甲苯磺酸盐等。一些实施方式中, 阴离子选自 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 或其组合。

[0164] 适当的单体是能够自由基聚合反应的那些, 通常包括烯键式不饱和单体, 比如单丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其组合。

[0165] 缺少光化辐射时, 三芳基脲盐通常不直接与芳基亚磺酸盐电子给予体反应, 至少在室温下不反应。

[0166] 通过可光聚合的组合物的光化辐射曝光可以活化光敏引发剂体系。该光化辐射通常具有至少 250、至少 300、至少 325、至少 350、至少 400、至少 425, 或至少 450 纳米的波长。该光化辐射通常具有小于 1000、小于 900、小于 850, 或小于 800 纳米的波长。例如, 光化辐射可以为约 250 ~ 1000 纳米、300 ~ 1000 纳米、350 ~ 1000 纳米、300 ~ 850 纳米、350 ~ 800 纳米、250 ~ 850 纳米、250 ~ 800 纳米、400 ~ 800 纳米、425 ~ 800 纳米或 450 ~ 800 纳米。

[0167] 吸收光化辐射致使引发自由基的形成。引发自由基与烯键式不饱和单体反应,形成高分子量的自由基,其可以与其他单体反应形成更高分子量的自由基,导致形成聚合物材料。在有些情况下,聚合物材料是交联的。

[0168] 一些实施方式中,可见光可用于激发该芳基亚磺酸盐和活化该光敏引发剂体系。这是有利的因为可以使用相对便宜的光源。在电磁波谱的可见光谱区中发光的光源,比在例如紫外区中发光的那些光源价格低廉。可以使用其他的光源,包括紫外线,或紫外线和可见光的结合。典型的光源包括但不限于汞蒸汽放电灯、碳弧、钨丝灯、氙气灯、日光、激光、发光二极管等。

[0169] 本发明的另一个方面,提供光致聚合方法,包括用光化辐射辐照可光聚合的组合物,直到可光聚合的组合物凝胶化或变硬。该可光聚合的组合物包括能够进行自由基聚合反应的单体(即、烯键式不饱和单体)和三芳基硫芳基亚磺酸盐。

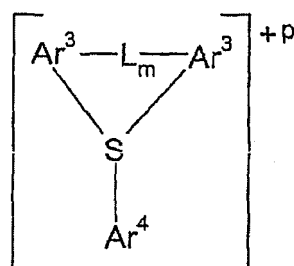
[0170] 一些实施方式中,三芳基硫芳基亚磺酸盐具有式 I

[0171] $\text{Ar}^1-\text{SO}_2^-$

[0172] I

[0173] 的阴离子,其中 Ar^1 是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基,即吸电子基团、或吸电子基团与给电子基团的组合。三芳基硫芳基亚磺酸盐的阳离子根据式 V

[0174]

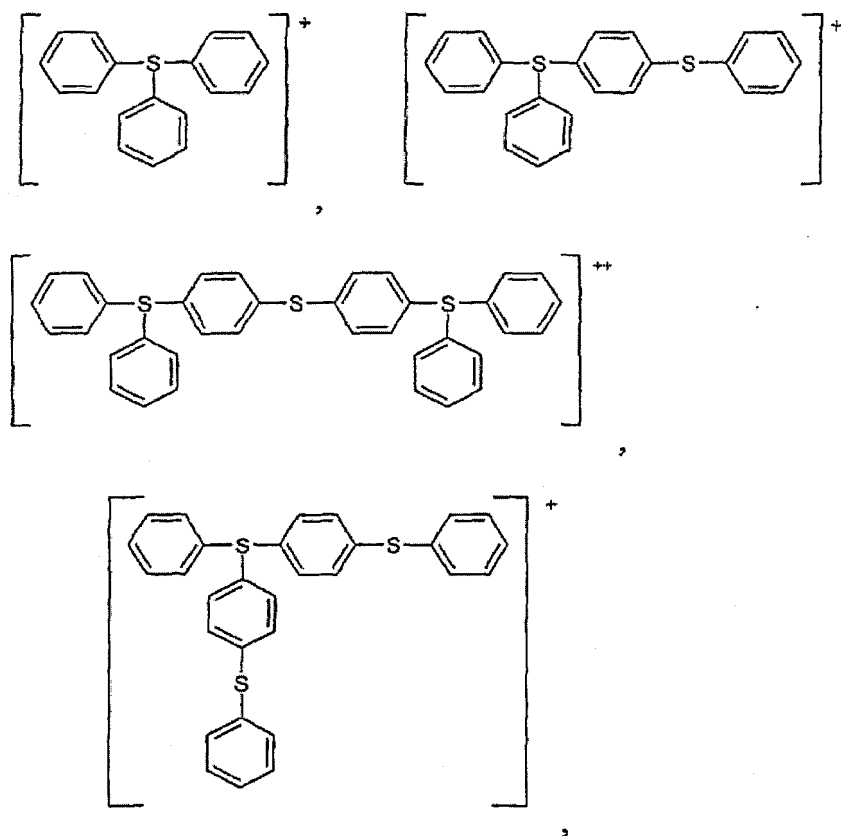


V

[0175] 其中各个 Ar^3 和 Ar^4 独立地为未取代的或取代的 C_{6-30} 芳基或 C_{3-30} 杂芳基;L 为选自单键、氧、硫基、亚磺酰基、羰基、磺酰基、亚甲基或亚氨基的二价连接基;p 为等于或大于 1 的整数;和 m 为等于 0 或 1 的整数。芳基硫离子可以为未取代的或被一种或多种取代基取代,各个取代基具有多至 30 个碳原子和多至 10 个选自 N、S、O、P、As、Si、Sb、B 或 Ge 的杂原子。该取代基可以选自例如:烷基、烷基羰氧基、炔基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫基、芳硫基、芳烷基、链烯基、芳基、芳基羰氧基、芳基羰氨基、烷基羰基氨基、芳氧基、芳氧羰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基亚磺酰氨基、N-烷基氨基羰基、N-芳氨基羰基、N-烷基氨磺酰、N-芳基氨磺酰、烷基磺酰基、芳基磺酰基、全氟烷基、全氟代烷基磺酰基、偶氮、硼烷基、卤素、羟基、巯基、二芳基胂基、二芳基锑基、三烷基锗、三烷基甲硅烷氧基或其组合。适当的三芳基硫离子为如上更详细地所述的那些。

[0176] 三芳基硫芳基亚磺酸盐可以具有

[0177]



[0178] 的阳离子或其组合,其是未取代的或被一种或多种取代基取代。适当的取代基包括:烷基、烷基羰氧基、炔基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫基、芳硫基、芳烷基、链烯基、芳基、芳基羰氧基、芳基羰氨基、烷基羰基氨基、芳氧基、芳氧羰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基亚磺酰氨基、N-烷基氨基羰基、N-芳氨基羰基、N-烷基氨基磺酰基、N-芳氨基磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、全氟烷基、全氟代烷基磺酰基、偶氮、硼烷基、卤素、羟基、巯基、二芳基膦基、二芳基锑基、三烷基锗、三烷基甲硅烷氧基或其组合。

[0179] 该三芳基硫芳基亚磺酸盐示例性的阴离子包括取代的苯亚磺酸盐、1-萘亚磺酸盐、2-萘亚磺酸盐,或1-蒽醌亚磺酸盐、或其组合。该芳基亚磺酸盐的取代基包括吸电子基团,或吸电子基团与给电子基团的组合。给电子基团可以选自例如伯氨、仲氨、叔氨、羟基、烷氧基、芳氧基、烷基或其组合。吸电子基团可以选自例如卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氨基羰基或其组合。

[0180] 示例性的芳基亚磺酸盐的阴离子包括但不限于4-氯苯亚磺酸盐、4-苯甲腈亚磺酸盐、4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、三氟甲基苯亚磺酸盐、3-三氟甲基苯亚磺酸盐、1-萘亚磺酸盐、2-萘亚磺酸盐和1-蒽醌亚磺酸盐。

[0181] 光敏引发剂体系可以通过将可光聚合的组合物曝光于光化辐射活化,其中光化辐射具有至少250、至少300、至少325、至少350、至少400、至少425或至少450纳米的波长。该光化辐射通常具有小于1000、小于900、小于850,或小于800纳米的波长。例如,光化辐射可以为约250~约1000纳米、300~1000纳米、350~1000纳米、300~850纳米、350~

800 纳米、250 ~ 850 纳米、250 ~ 800 纳米、400 ~ 800 纳米、425 ~ 800 纳米或 450 ~ 800 纳米。

[0182] 化合物本发明的另一个方面提供三芳基铈芳基亚磺酸盐。

[0183] 三芳基铈芳基亚磺酸盐具有式 I

[0184] $\text{Ar}^1\text{-SO}_2^-$

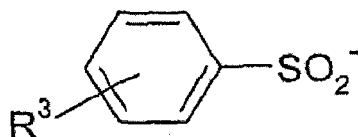
[0185] I

[0186] 的阴离子。式 I 中的 Ar^1 是取代的苯基、未取代的或取代的 C_{7-30} 芳基、或未取代的或取代的 C_{3-30} 杂芳基。取代的 Ar^1 基团可以具有取代基，即吸电子基团或吸电子基团与给电子基团的组合。式 I 芳基亚磺酸盐离子适当的 Ar^1 基团是如上所述的。

[0187] 给电子基团可以选自伯氨、仲氨、叔氨、羟基、烷氧基、芳氧基、烷基或其组合。吸电子基团可以选自例如卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氨基羰基或其组合。

[0188] 一些实施方式中，式 I 的芳基亚磺酸盐离子包括但不限于 1- 萘亚磺酸盐、2- 萘亚磺酸盐，和 1- 蒽醌亚磺酸盐，其是未取代的或被吸电子基团、或吸电子基团与给电子基团的组合取代。其他的实施方式中，该三芳基铈芳基亚磺酸盐具有根据式 IV

[0189]

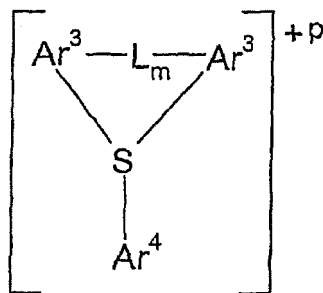


IV

[0190] 的阴离子，其中 R^3 可以是选自卤素、氰基、氟代烷基、全氟烷基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、卤代羰基、甲酰、羰基、磺基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、全氟烷基磺酰基、烷基磺酰基、偶氮、链烯基、炔基、二烷基磷酸根合、二芳基磷酸根合、氨基羰基或其组合的吸电子基团。吸电子基团 R^3 可以位于例如苯环的邻或对位。具体的例子包括 4- 苯甲腈亚磺酸盐、4- 氯苯亚磺酸盐、4- 乙氧基羰基苯亚磺酸盐，并且 4- 三氟甲基苯亚磺酸盐。其他的例子中， R^3 可以位于苯环的间位。具体的例子包括 3- 三氟甲基苯亚磺酸盐。

[0191] 适当的三芳基铈离子为如上所述的。该三芳基铈芳基亚磺酸盐通常具有根据式 V

[0192]



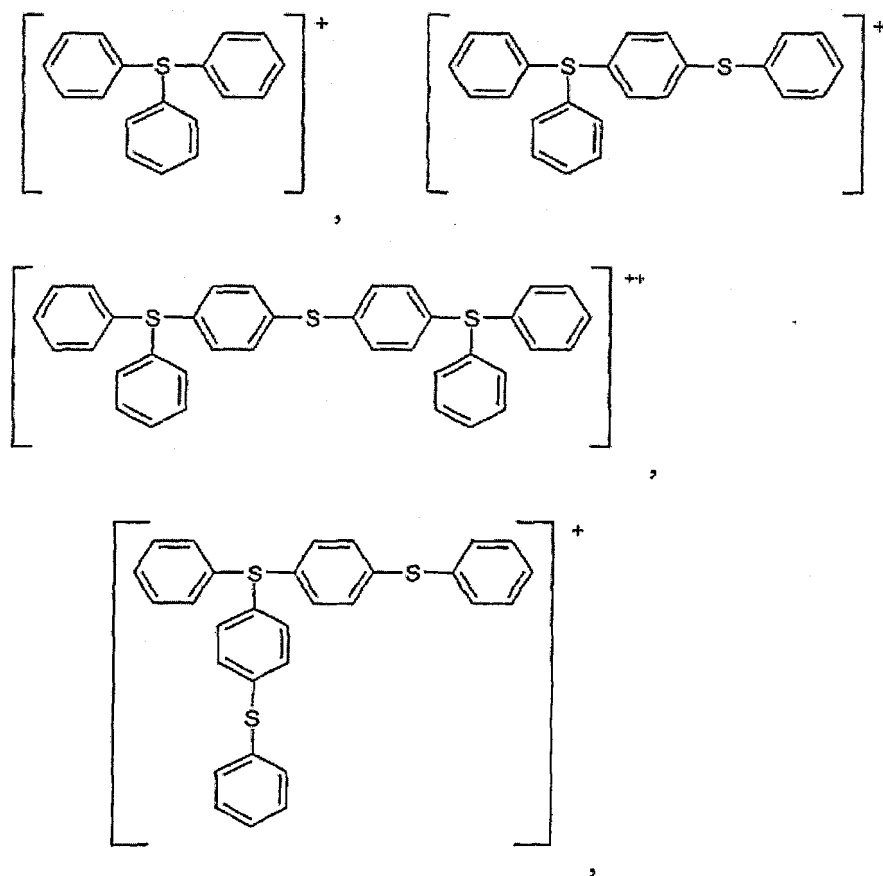
V

[0193] 的阳离子，其中各个 Ar^3 和 Ar^4 独立地为未取代的取代的 C_{6-30} 芳基或 C_{3-30} 杂芳基；

L 是选自氧、硫基、亚磺酰基、羰基、磺酰基、亚甲基,或亚氨基的二价连接基;p 是等于或大于 1 的整数;和 m 是等于 0 或 1 的整数。该芳基铈离子可以是未取代的或取代的。三芳基铈离子可以是未取代的或被一种或多种取代基取代,各个取代基具有多至 30 个碳原子和多至 10 个选自 N、S、O、P、As、Si、Sb、B 或 Ge 的杂原子。适当的取代基包括:烷基、烷基羰氧基、炔基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫基、芳硫基、芳烷基、链烯基、芳基、芳基羰氧基、芳基羰氨基、烷基羰基氨基、芳氧基、芳氧羰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基亚磺酰氨基、N-烷基氨基羰基、N-芳氨基羰基、N-烷基氨磺酰、N-芳基氨磺酰、烷基磺酰基、芳基磺酰、全氟烷基、全氟烷基磺酰基、偶氮、硼烷基、卤素、羟基、巯基、二芳基肿基、二芳基锑基、三烷基锗、三烷基甲硅烷氧基或其组合。

[0194] 一些实施方式中,三芳基铈离子选自

[0195]



[0196] 或其组合,其是未取代的或被一种或多种取代基取代。适当的取代基包括:烷基、烷基羰氧基、炔基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫基、芳硫基、芳烷基、链烯基、芳基、芳基羰氧基、芳基羰氨基、烷基羰基氨基、芳氧基、芳氧羰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基亚磺酰氨基、N-烷基氨基羰基、N-芳氨基羰基、N-烷基氨磺酰、N-芳基氨磺酰、烷基磺酰基、芳基磺酰、全氟烷基、全氟代烷基磺酰基、偶氮、硼烷基、卤素、羟基、巯基、二芳基肿基、二芳基锑基、三烷基锗、三烷基甲硅烷氧基或其组合。

[0197] 具体的化合物包括但不限于三苯基铈 4-苯甲腈亚磺酸盐、三苯基铈 4-苯甲腈亚磺酸盐、三苯基铈 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、三苯基铈 4-三氟甲基苯亚磺酸盐、三苯基铈

3- 三氟甲基苯亚磺酸盐、三苯基铈 1- 萘亚磺酸盐、三苯基铈 2- 萘亚磺酸盐, 和三苯基铈 2- 蒽醌亚磺酸盐。

[0198] 三芳基铈芳基亚磺酸盐通常在各种溶剂或烯键式不饱和单体中的溶解度为至少 0.05 摩尔 / 升、至少 0.07 摩尔 / 升、至少 0.08 摩尔 / 升、至少 0.09 摩尔 / 升或至少 0.1 摩尔 / 升。因此, 三芳基铈芳基亚磺酸盐往往不限于在包括含水制剂, 或含水体系与大量 (如 30 ~ 70wt%) 的助溶剂例如醇中的应用。

[0199] 三芳基铈芳基亚磺酸盐可以通过暴露于光化辐射活化, 所述光化辐射具有约 250 ~ 1000 纳米、300 ~ 1000 纳米、350 ~ 1000 纳米、300 ~ 850 纳米、350 ~ 800 纳米、250 ~ 850 纳米、250 ~ 800 纳米、400 ~ 800 纳米、425 ~ 800 纳米或 450 ~ 800 纳米的波长。虽然, 不意欲限于理论, 认为芳基亚磺酸盐离子通常吸收光化辐射以形成激发的芳基亚磺酸盐离子。

[0200] 激发的芳基亚磺酸盐离子可以传递电子至三芳基铈离子, 致使芳基磺酸盐自由基的形成。芳基亚磺酸盐自由基通常可以光降解和形成可以引发自由基聚合反应的自由基。

[0201] 一些实施方式中, 三芳基铈芳基亚磺酸盐可以作为纯净的化合物在室温下储备, 不发生氧化降解。例如一些三芳基铈芳基亚磺酸盐可以存储大于一天、大于 2 天、大于 1 星期、大于 2 星期或大于 1 月。在室温下 (即 20°C ~ 25°C), 氧化 50% 的化合物所需要的时间 ($t_{1/2}$), 可用于比较各种的三芳基铈芳基亚磺酸盐氧化降解的相对容易度。基于假一级动力学计算 $t_{1/2}$, 如 K. A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, chapter 2, VCH, New York, 1990 所述的。

[0202] 实施例

[0203] 除非另作说明:

[0204] 溶剂和试剂是或可以从 Aldrich Chemical Co. Milwaukee, WI 得到, 或可以通过已知的方法合成;

[0205] 用于循环伏安法的电化学仪器得自 Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN; N, N- 二甲基甲酰胺得自 EM Science, Gibbstown, NJ;

[0206] 本发明中术语 " SR339 " 指 2- 苯氧乙基丙烯酸酯得自 Sartomer Co., Inc, Exton, PA;

[0207] 本发明中术语 SR238 指 1,6- 己二醇二丙烯酸酯, 得自 Sartomer Co., Inc.

[0208] 三芳基铈氯化物以水溶液从 Aceto Corp., Lake Success, NY 得到。

[0209] 氧化电位的测量

[0210] 使用 EG & GPARC Model 175 Universal Programmer、联接于配备有 Princeton Applied Research Model 179 数字库仑计和 Model 178 静电计的 Princeton Applied Research Model 173 恒电位仪 / 恒电流仪, 进行示例性的芳基亚磺酸盐的电化学测量。使用 Model DI-151R5 波形记录体系 (得自 DATAQ Instruments, Inc., Akron, OH) 数字化信号, 然后在 Dell Opti plex XM590 pc. 上存储和分析。扫描速率为 100mV/sec。

[0211] 使用三电极系进行电化学测量: 参比电极、工作电极和对电极。参比电极为烧结电极 (得自 Sargent Welch, Buffalo Grove, IL), 其充满 0.01M 的 AgNO_3 乙腈、配备有 1mm 直径 19cm 长度的银丝。对电极为 1.0mm 直径和约 16cm 长的 (全长) 铂丝, 形成具有约 10mm 卷直径和大约 7.5cm 卷长度的卷。工作电极为玻璃化炭黑电极, 直径为约 3.5mm (得自 BAS,

Inc., West Lafayette, Indiana)。玻璃化炭黑电极为磨光的,首先使用 3.0 微米的氧化铝粉末 / 去离子水浆,然后使用 0.3 微米 α 氧化铝粉末 / 去离子水浆。研磨粉得自 Buehler LTD, Evanston, IL。

[0212] 测定池为 50ml 四颈圆底烧瓶。使用适当大小的橡胶隔膜将各个电极封闭于该烧瓶种。第四入口用来吹氩除气,以除去氧和保持测定池没有大气湿度。

[0213] 支持电解质为四丁基铵六氟磷酸盐 (TBAPF₆) (得自 Southwestern Analytical Chemicals, Inc., Austin, TX)。每次实验以前, TBAPF₆ 在 80–90°C 的真空烘箱中干燥过夜。溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 得到后不进行纯化而直接使用。通过注射器在氩气保护下将溶剂转移到电化学的测定池,以最小化大气湿度的吸收。

[0214] 通过首先制备 0.1 摩尔的 TBAPF₆ 在 DMF 中的溶液,进行电化学测量。随着氩气流过测定池,该溶液被加入含有小磁性搅拌棒的测定池。在参比电极和对电极连接到仪器之后,如上所述磨光工作电极并随后插入测定池。示例性化合物被加入测定池以前,扫描背景。随后,约 10mg 的化合物被加入测定池,溶解之后,进行测量记录氧化电位。以第一次扫描的峰值电流电压测定该电位。在这种构造中,二茂铁在相同电解质溶液中的氧化电位,相对于参比电极为 +0.1 伏。

[0215] 三芳基铈盐的制备

[0216] 使用易位法制取三芳基铈六氟磷酸盐和三芳基铈六氟锑酸盐,其中可商业得到的三芳基铈氯化物水溶液与碱金属或铵的六氟磷酸盐或锑酸盐的水溶液混合。随后用二氯甲烷萃取混合物,萃取物用固体干燥剂干燥,例如 CaSO₄,随后使用旋转蒸发器浓缩至干。使用真空干燥炉进一步干燥产品。

[0217] 制备例 1

[0218] 4-苯甲腈磺酰氯的制备通过在可再密封的塑料袋中混合固体并手动地揉捏和摇动该袋,制造 4-羧基苯磺酰胺 (188g) 和 PCl₅ (430g) 的均匀混合物。混合物转移到圆底烧瓶,圆底烧瓶备有磁性搅拌棒和连接到氮气源的软管接头。

[0219] 在油浴中,烧瓶慢慢地被加热到 60°C 并保持在 60°C 5 小时,同时搅拌混合物。软管接头随后通过干冰冷却的阱连接到水泵,油浴温度增加到 110°C,同时抽空烧瓶,液体蒸馏入该阱。

[0220] 当蒸馏速度缓慢时,软管接头又连接到氮气源并将油浴温度升到 155°C。另外的 13 小时之后,软管接头又通过阱连接到水泵,蒸馏出更多的液体。反应烧瓶随后冷却到室温,冷却期间褐色产品固化。使用 Kugelrohr 蒸馏器在 150°C 温度、和 0.07mmHg 的压力下,粗产品真空蒸馏到冰浴冷却的收集烧瓶。用 CH₂Cl₂ 从收集烧瓶洗出黄色固体馏出物,和用旋转蒸发器将溶液浓缩至干,得到 167.4g 的产品。

[0221] 制备例 2

[0222] 4-乙氧羰基苯磺酸钾的制备 4-羧基苯磺酸钠 (75g) 在去离子水 (1200ml) 中的混合物被加热到 60°C,直到固体溶解。该溶液通过强酸离子交换树脂柱 (以商标 AMBERLITE IR-120 (PLUS), 从 Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA 得到), 该强酸离子交换树脂柱已经通过连续地用去离子水、浓 HCl 和去离子水冲洗酸化,直到洗出液的 pH 为约 5.5。随后用去离子水冲洗柱子,直到收集到总共 2L 的洗出液。用旋转蒸发器除去去离子水,在 50°C 的真空烘箱中干燥得到的中间体过夜。

[0223] 中间体随后在配备有磁性搅拌棒、冷凝器和软管接头的圆底烧瓶中溶于 1L 的无水乙醇,其中软管接头连接到氮气源。在 100°C 的油浴中,搅拌和加热该溶液过夜。另外的 500mL 乙醇被加入烧瓶,继续加热和搅拌另外的 4 小时。溶液冷却到室温,用乙醇的 KOH 中和,溴百里酚蓝判断终点。从溶液中沉淀产品,通过真空过滤分离,用无水乙醇洗。固体在室温下干燥过夜,得到 75.1g 的产品。

[0224] 制备例 3

[0225] 4-乙氧羰基苯磺酰氯的制备

[0226] 配备有磁性搅拌棒和连接到氮气源的软管接头的圆底烧瓶中,充有 4-乙氧羰基苯磺酸钾 (75.1g) 溶于 3 : 1(v/v) 的乙腈 (300mL) 和环丁砜 (100mL) 混合物的溶液。搅拌溶液的同时,慢慢地加入 POCl₃ (55mL), 搅拌的混合物在 75°C 在氮气保护下被加热 3 小时。多相反应混合物冷却到室温并随后使用旋转蒸发器浓缩。随后在冰浴中冷却烧瓶,在烧瓶中混合物中加入冰。产品以白色固体结晶出来,过滤并用冷去离子水洗。在室温和 3mmHg 的真空下,干燥产品 2 小时,得到 76g 的白色固体。

[0227] 制备例 4-5

[0228] 取代的苯亚磺酸钠的制备

[0229] 通过水解如制备例 1 和 2 制备的取代的苯磺酰氯制备苯亚磺酸钠。各个取代的苯磺酰氯和 2.5 当量的 Na₂SO₃ 和 2.5 当量的 NaHCO₃, 在底烧瓶中,在 75°C,在去离子水中搅拌 3 小时,浓度为每毫升去离子水 0.2g 取代的苯磺酰氯。各个反应混合物随后冷却到室温,并随后在冷藏箱中冷却到 10°C。各个冷溶液用浓硫酸酸化直到 pH 小于 1。

[0230] 各个沉淀的固体萃取入乙酸乙酯,然后使用旋转蒸发器蒸干有机相,得到取代的苯亚磺酸,无色固体。每个取代的苯亚磺酸固体溶于甲醇得到约 10wt% 的溶液。

[0231] 随后去离子水滴加到各个溶液,直到刚形成沉淀物。随后加入足够的甲醇到溶液,直到所有的固体溶解。各个甲醇水溶液用 1M 碱金属氢氧化物水溶液中和,如表 1 所示,得到取代的苯亚磺酸盐的碱金属盐,其通过用旋转蒸发器除去溶剂分离。数据列于表 1。

[0232] 表 1 :制备 4-5

[0233]

制备例	苯磺酰氯	Wt. 苯磺酰氯	MOH	Wt. 苯亚磺酸盐
4	4- 氰基	11.68g	NaOH	9.30g
5	4- 乙氧羰基	6.46g	LiOH	5.35g

[0234] 制备例 6-7

[0235] 取代的四丁基铵苯亚磺酸盐的制备

[0236] 从相应的碱金属亚磺酸盐制备四丁基铵苯亚磺酸盐。各种碱金属亚磺酸盐溶于去离子水得到 0.1M 的溶液,用浓硫酸酸化得到亚磺酸,无色沉淀。各种混合物萃取入乙酸乙酯然后使用旋转蒸发器蒸干有机溶液。各种得到的固体溶于 50% (v/v) 甲醇水溶液中,用四丁基铵氢氧化物的水溶液滴定该溶液。使用旋转蒸发器蒸干各种混合物,得到产品,黄色油。

[0237] 各种化合物的 ¹H 和 ¹³CNMR 波谱与给定的结构一致。这些制备细节和各种化合物

的氧化电位列于表 2。

[0238] 表 2 :制备例 6-7

	制备例	
	6	7
	4 氰基	4 -乙氧羰基
[0239] Wt.碱金属苯亚磺酸盐	2.00g	0.58g
Wt.四丁基铵苯亚磺酸盐	4.18g	1.27g
Eox	0.15v	0.11v

[0240] 制备例 8

[0241] 四丁基氨萘-1-亚磺酸盐的制备

[0242] 圆底烧瓶充有 20.0g 1-萘磺酰氯、33.36gNa₂SO₃、22.24gNaHCO₃ 和 350ml 去离子水。在氮气保护下搅拌混合物并被加热到 65℃ 2 小时,其后混合物冷却到室温并随后在冷藏箱中进一步冷却。冷混合物用浓 H₂SO₄ 酸化,致使沉淀形成。用 100mL 的乙酸乙酯萃取混合物三次。合并有机的萃取物,用旋转蒸发器除去溶剂,得到无色固体,立即在烧杯中溶于 240mL 的 1 : 1(v/v) 甲醇-去离子水。用 40%氢氧化四丁基铵水溶液滴定该溶液,直到溶液的 pH 为 7.2。用旋转蒸发器除去溶剂,在室温下在真空烘箱中进一步干燥产品,得到 36.4g 的黄色蜡状固体。

[0243] 制备例 9

[0244] 四丁基铵萘-2-亚磺酸盐的制备

[0245] 圆底烧瓶充有 24.73g 的 2-萘磺酰氯、41.25gNa₂SO₃、41.25gNaHCO₃ 和 350mL 去离子水。氮气保护下搅拌混合物并加热到 65℃ 2 小时,其后混合物冷却到室温并随后在冷藏箱中进一步冷却。冷混合物用浓 H₂SO₄ 酸化,致使沉淀形成。

[0246] 用 100mL 的乙酸乙酯萃取混合物三次。合并有机的萃取物,用旋转蒸发器除去溶剂,得到无色固体,立即在烧杯中溶于 240mL 的 1 : 1(v/v) 甲醇-去离子水。用 40%氢氧化四丁基铵水溶液滴定该溶液,直到溶液的 pH 为 7.2。用旋转蒸发器除去溶剂,在室温下在真空烘箱中进一步干燥产品,得到 46.9g 的黄色蜡状固体。

[0247] 制备例 10

[0248] 三苯基铈六氟锑酸盐的制备

[0249] 500mL 的 3-颈圆底烧瓶配备有机械搅拌器、温度计和具有干燥管的回流冷凝器,充有二苯亚砷 (20.2g) 和苯 (200ml)。在搅拌的混合物中,分几部分加入 AlCl₃(80.1g),搅拌该混合物和加热回流 23 小时。反应混合物随后冷却到室温,慢慢地注入烧杯中的浓 HCl 水溶液 (150ml) 和冰的混合物中。

[0250] 随后过滤混合物,分离滤液的水层。用苯 (50ml) 萃取水层四次。分离水相,转移到配备有磁性搅拌棒的烧瓶中。剧烈搅拌水溶液的同时,将 NaSbF₆(28.5g) 分几部分加入烧瓶。过滤得到的沉淀物,用去离子水洗,空气中干燥 3 天,得到 14.0g 产品。

[0251] 实施例 1-2

[0252] 使用三芳基铈盐和取代的苯亚磺酸盐的光聚合

[0253] 制备两份 SR339 的混合物,每份具有 1wt% 的制备例 6 或 7 的每个三芳基铈六氟锑酸盐和取代的四丁基铵苯亚磺酸盐。对于实施例 1,使用 1.1wt% 的四丁基铵 4- 苯甲酰亚磺酸盐,而对于实施例 2,使用 1.0wt% 的四丁基铵 4- 乙氧基羰基苯亚磺酸盐。通过光差示扫描量热法 (photo-DSC),使用 DSC2920 型量热计 (得自 TA Instruments, NewCastle, DE),用 100W 中等压力汞灯的 Model GG400 宽带滤光片 (得自 EscoProducts, OakRidge, NJ) 滤过的光,评价每个样品的固化速率程度。结果列于表 3。

[0254] 表 3 :实施例 1-2 的固化

[0255]

实施例	四丁基铵苯亚磺酸盐	起始斜率 (w/g-min)	最大高度的时间	发出的总热 (j/g)
1	4- 氰基	32.8	0.41	363.6
2	4- 乙氧羰基	21.3	0.47	314.7

[0256] 对比例 1

[0257] 使用三芳基铈六氟锑酸盐的光致聚合

[0258] 制备 SR339 和 1wt% 的 $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 的混合物。通过光差示扫描量热法 (photo-DSC),使用 DSC2920 型量热计 (得自 TA Instruments, NewCastle, DE),用 100W 中压汞灯的 ModelGG400 宽带滤光片 (得自 EscoProducts, Oak Ridge, NJ) 滤过的光,评价样品的固化速率程度。结果列于表 4。

[0259] 表 4 :对比例 1 的固化

[0260]

对比例	取代的四丁基铵苯亚磺酸盐	起始斜率 (W/g-min)	上升到最大高度的时间 (min)	发出的总热 (j/g)
1	0	0	0	0

[0261] 制备两份 SR339 的混合物,每份具有 1.0wt% 的制备例 6 或 7 的四丁基铵苯亚磺酸盐。根据对比例 1. 的方法,通过光差示扫描量热法评价每个样品的固化速率和程度。结果列于表 5。

[0262] 表 5 :对比例 2-3 的固化

[0263]

对比例	取代的四丁基铵苯亚磺酸盐	起始斜率 (W/g-min)	上升到最大高度的时间 (min)	发出的总热 (j/g)
2	4- 氰基	0	0	0

3	4- 乙氧羰基	0	0	0
---	---------	---	---	---

[0264] 实施例 3

[0265] 使用广谱光和三芳基铈盐和取代的苯亚磺酸盐的本体光致聚合

[0266] 在螺旋帽小瓶中,制备具有 1.0wt% 的三芳基铈六氟磷酸盐和 1.0wt% 四丁基铵 4- 苯甲腈亚磺酸盐的 SR339 混合物。用氮气吹扫混合物 45 秒,然后密封小瓶,通过保持并在光源的前面约 2cm 慢慢地摇动小瓶,用 100W 石英-钨-卤素 (QTH) 光源 (model I-100, 得自 CudaFiberoptics, Jacksonville, FL) 辐照样品。光源遮光器全部打开。固化时间被认为是,溶液粘度增加到使得摇动小瓶时,在小瓶中的液体不再流动所花费的时间。混合物 5 秒内固化。

[0267] 对比例 4

[0268] 使用广谱光和三芳基铈盐没有苯亚磺酸盐的本体光致聚合

[0269] 在螺旋帽小瓶中制备具有 1.0wt% 三芳基铈六氟磷酸盐的 SR339 混合物。用氮气吹扫混合物 45 秒,然后密封小瓶,如实施例 3. 所述辐照样品。固化时间被认为是,溶液粘度增加到使得摇动小瓶时小瓶中的液体不再流动所花费的时间。混合物 24 秒内固化。

[0270] 实施例 4

[0271] 使用蓝光和三芳基铈盐和取代的苯亚磺酸盐的本体光致聚合

[0272] 在螺旋帽小瓶中,制备具有 1.0wt% 的三芳基铈盐六氟磷酸盐和 1.0wt% 四丁基铵 4- 苯甲腈亚磺酸盐的 SR339 混合物。用氮气吹扫混合物 45 秒,然后密封小瓶,通过保持在该光源的前面约 2cm 并慢慢地摇动小瓶,用 Model 5560 牙科固化光 (得自 3MCompany, St. Paul, MN) 辐照样品。

[0273] 固化时间被认为是,溶液粘度增加到使得摇动小瓶时,在小瓶中的液体不再流动所花费的时间。混合物在 40 秒内固化。

[0274] 对比例 5

[0275] 使用蓝光和三芳基铈盐没有苯亚磺酸盐的本体光致聚合

[0276] 在螺旋帽小瓶中,制备具有 1.0wt% 三芳基铈六氟磷酸盐的 SR339 混合物。用氮气吹扫混合物 45 秒,然后密封小瓶,如实施例 4. 所述的辐照样品。固化时间被认为是,溶液粘度增加到使得摇动小瓶时,在小瓶中的液体不再流动所花费的时间。该混合物不固化。40 秒之后,小瓶中的混合物仍流动。

[0277] 实施例 5

[0278] 三芳基铈盐 4- 苯甲腈亚磺酸盐的制备

[0279] 使用旋转蒸发器然后真空干燥炉干燥可商业得到的三芳基铈氯化物水溶液。干燥的三芳基铈氯化物 (1.0g) 和无水乙醇 (10mL) 的混合物在 40℃ 磁力搅拌一个小时。随后在多孔玻璃过滤器漏斗中,通过助滤器垫 (以商标 CELITE 得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee WI) 过滤混合物。滤液中加入 4 苯甲腈亚磺酸钠 (0.52g) 在无乙醇 (10mL) 中的溶液,混合物在室温下磁力搅拌 1 小时。过滤各种混合物,然后使用旋转蒸发器除去溶剂。残渣溶于二氯甲烷,过滤该溶液。使用旋转蒸发器除去溶剂,得到 1.54g 的产品,吸湿的固体。

[0280] 实施例 6-7

[0281] 三芳基铈 4- 苯甲晴亚磺酸盐的光致聚合

[0282] 制备每份具有 1wt% 的三芳基铈 4- 苯甲晴亚磺酸盐的 SR339 的混合物。根据表 3. 中的数据, 通过光差示扫描量热法 (photo-DSC), 使用 DSC2920 型量热计 (得自 TA Instruments, New Castle, DE), 用过滤的或 ModelGG400 宽带滤光片 (得自 EscoProducts, OakRidge, NJ) 滤过的 100W 中等压力汞灯的光, 评价每个样品的固化速率程度。结果列于表 3。

[0283] 表 3 : 实施例 6-7 的固化

[0284]

实施例	滤光片	起始斜率 (W/g-min)	上升到最大高度 的时间 (min)	发出的总热 (j/g)
6	无	209.5	0.13	359.8
7	GG400	33.2	0.33	335.3

[0285] 实施例 8

[0286] 使用三苯基铈六氟锑酸盐和四丁基铵萘 -1- 亚磺酸盐的自体光致聚合

[0287] 在螺旋帽小瓶中制备具有 1.0wt% 的三苯基铈六氟锑酸盐和 1.0wt% 的四丁基铵萘 -1- 亚磺酸盐的 SR238 的混合物。用氮气吹扫溶液 45 秒, 然后密封小瓶, 如实施例 4 所述辐照样品。混合物在 6 秒内固化。

[0288] 实施例 9

[0289] 使用三苯基铈六氟锑酸盐和四丁基铵萘 -2- 亚磺酸盐的自体光致聚合

[0290] 在螺旋帽小瓶中制备 1.0wt% 的三苯基铈六氟锑酸盐和 1.0wt% 的四丁基铵萘 -2- 亚磺酸盐与 SR238 的混合物。用氮气吹扫溶液 45 秒, 然后密封小瓶, 如实施例 4 所述辐照样品。混合物在 7 秒内固化。

[0291] 实施例 10-13

[0292] 使用三苯基铈六氟锑酸盐和四丁基铵萘亚磺酸盐的光致聚合

[0293] 制备四份 SR339 的混合物, 每份具有 1wt% 的丙烯酸碳酸酯和 1wt% 的每个制备例 8 或 9 的萘亚磺酸盐。对于实施例 10 和 11, 使用三苯基铈萘 -1- 亚磺酸盐, 而对于实施例 12 和 13 使用三苯基铈萘 -2- 亚磺酸盐。使用实施例 6-7 的方法, 通过光差示扫描量热法 (photo-DSC), 评价每份样品的固化速率和程度。结果列于表 4。

[0294] 表 4 : 实施例 10-13 固化

[0295]

实施例	四丁基铵萘亚 磺酸盐	滤光片	起始斜率 (W/g-min)	上升到最大高度 的时间 (min)	发出的总热 (j/g)
10	萘 -1- 亚磺酸盐	无	381	0.09	420

11	萘-1-亚磺酸盐	GG400	14.2	0.47	383
12	萘-2-亚磺酸盐	无	242	0.10	388
13	萘-2-亚磺酸盐	GG400	0.15	0.81	277