

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

C07F 9/50 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816281.1

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100437354C

[22] 申请日 2002.8.13 [21] 申请号 02816281.1

[30] 优先权

[32] 2001.8.21 [33] CH [31] 1542/01

[86] 国际申请 PCT/EP2002/009045 2002.8.13

[87] 国际公布 WO2003/019295 英 2003.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.20

[73] 专利权人 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·胡格

[56] 参考文献

US4298738A 1981.11.3

US5218009A 1993.6.8

US4792632A 1988.12.20

DE3139984A1 1983.4.28

WO0032612A1 2000.6.8

EP0600373A1 1994.6.8

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 郭广迅

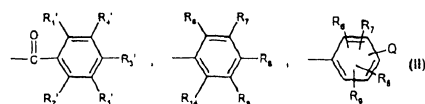
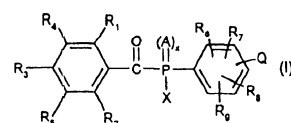
权利要求书 11 页 说明书 63 页

[54] 发明名称

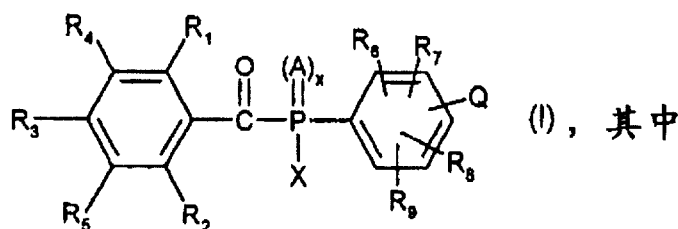
红移单 - 和双 - 酰基氧化磷和硫化磷及其作为光引发剂的应用

[57] 摘要

一种通式 I 的化合物, 其中 A 是 S 或 O; x 是 0 或 1; Q 是 SR_{10} 或 $N(R_{11})(R_{12})$; R_1 和 R_2 是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素; R_3 、 R_4 和 R_5 是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 OR_{10} 或卤素; 或者两个基团 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{31} 、 R_4 和/或 R_9 一起构成 $C_1 \sim C_{20}$ 亚烷基, 其为不间断的或者被 O、S 或 NR_{13} 间断; R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基; $C_2 \sim C_{24}$ 烷基, 其被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或者取代上 OH 和/或 SH; 或者 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是 OR_{10} ; 卤素; 或未取代的或被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代一次或多次的苯基; R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 例如是氢; X 例如是 (II) 且 R_2' 具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一; 适合作为光引发剂, 尤其用于以较长波长光辐照。



1. 一种通式I的化合物



A 是 S 或 O;

x 是 0 或 1;

Q 是 SR_{10} 或 $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 和 R_2 各自独立地是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素;

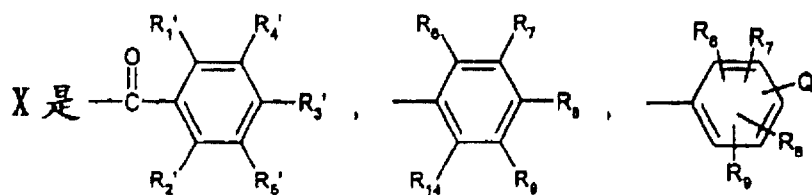
R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 OR_{10} 或卤素;

或者两个基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和/或 R_5 一起构成 $C_1 \sim C_{20}$ 亚烷基, 其为不间断的或者被 O、S 或 NR_{13} 间断;

R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基; 被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或者取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_{24}$ 烷基; 或者 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是 OR_{10} ; 卤素; 或未取代的或被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代一次或多次的苯基;

R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{24}$ 链烯基、 $C_3 \sim C_8$ 环烷基、苯基、苄基或被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基; 或者 R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的 N 原子一起构成 5-或 6-元环, 它们也可包含 O 或 S 原子或 NR_{13} 基团;

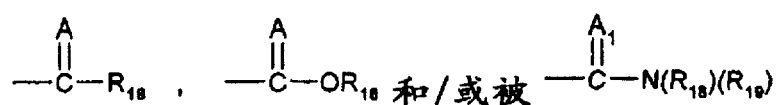
R_{13} 是氢、苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或被 O 或 S 间断一次或多次并且是未取代的或者取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基;



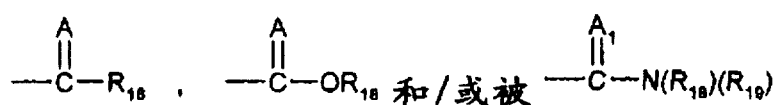
或 OR_{10} 或者 X 是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基, 其是未取代的或者被 OR_{15} 、 SR_{15} 、

$N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、卤素、CN、 $-N=C=A$ 、 $\overset{\overset{A}{\parallel}}{C}-R_{18}$, $\overset{\overset{A}{\parallel}}{C}-OR_{18}$

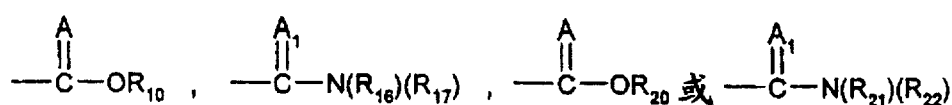
和/或被 $\overset{\overset{A_1}{\parallel}}{C}-N(R_{18})(R_{19})$ 取代一次或多次; 或者 X 是 $C_2 \sim C_{24}$ 烷基, 其被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次并且是未取代的或者被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、卤素、



取代; 或者 X 是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷氧基, 其是不间断的或者被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次, 且是未取代的或被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、CN、 $-N=C=A$ 、

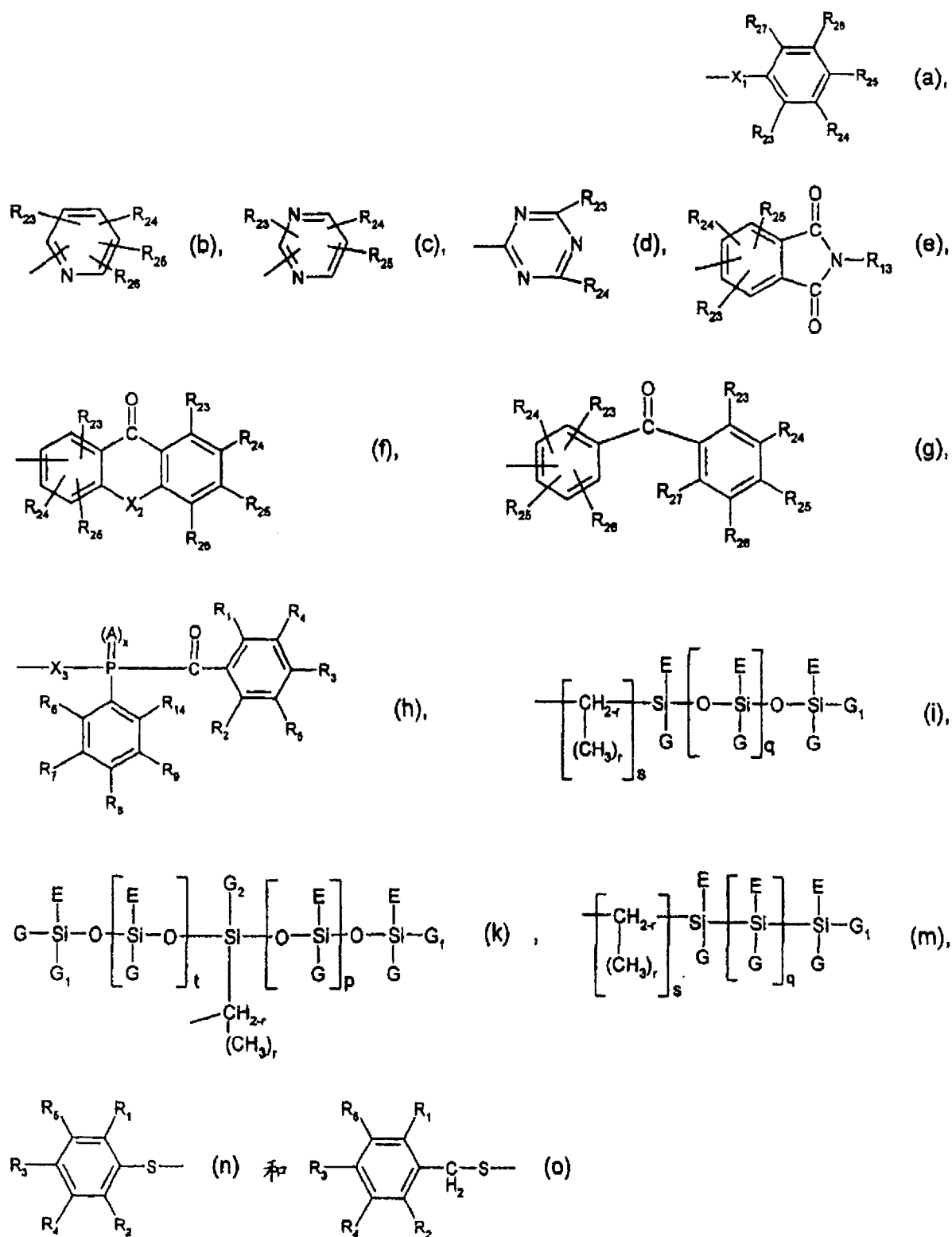


取代一次或多次; 或 X 是



; 或者 X 是未取代的或者被 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素取代的 $C_3 \sim C_{24}$ 环烷基; 或者未取代的或被 $C_6 \sim C_{14}$ 芳基、CN、 $(CO)OR_{15}$ 或 $(CO)N(R_{18})(R_{19})$ 取代的 $C_2 \sim C_{24}$ 链烯基;

或者 X 是 $C_3 \sim C_{24}$ 环烯基或者是下列基团之一:



；或者 X 是 C_1-C_{24} 烷硫基，其中烷基基团是不间断的或者被不连续 O 或 S 间断一次或多次并且是未取代的或者被 OR_{15} 、 SR_{15} 和/或卤素取代；

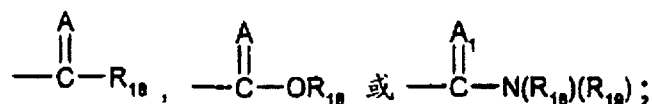
A_1 是 O、S 或 NR_{21} ；

R_{14} 具有赋予 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 的含义之一；

R_1' 和 R_2' 各自独立地具有赋予 R_1 和 R_2 的含义之一；

R_3' 、 R_4' 和 R_5' 各自独立地具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一；

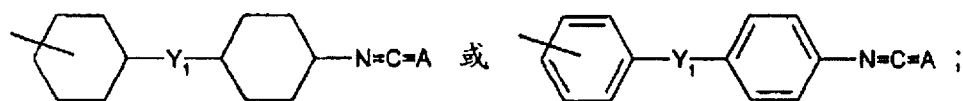
R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立地具有赋予 R_{10} 的含义之一或者是基团



R_{18} 和 R_{19} 各自独立地是氢、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_8 -环烷基、苯基、苄基；或被 O 或 S 间断一次或多次并且是未取代的或 OH 取代的 C_2 - C_{20} 烷基；

R_{20} 是 C_1 - C_{20} 烷基，其被 OR_{15} 或卤素取代一次或多次；或者是被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 或卤素取代一次或多次的 C_2 - C_{20} -烷基；或 R_{20} 是 C_2 - C_{20} 链烯基或 C_2 - C_{12} 炔基；或 R_{20} 是 C_3 - C_{12} 环烯基，其被卤素、 NO_2 、 C_1 - C_6 烷基、 OR_{10} 或被 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$ 取代一次或多次；或者是 C_7 - C_{16} 芳基烷基或 C_8 - C_{16} 芳基环烷基；

R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是氢；被 OR_{15} 、卤素、苯乙烯基、甲基苯乙烯基或被 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 取代一次或多次的 C_1 - C_{20} 烷基；或被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 、卤素、苯乙烯基或被甲基苯乙烯基取代一次或多次的 C_2 - C_{20} 烷基；或 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是 C_2 - C_{12} 链烯基； C_5 - C_{12} 环烷基，其取代上 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 或 $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 并且可另外取代上一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代基；或 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是 C_6 - C_{14} 芳基，其是未取代的或被卤素、 NO_2 、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、 OR_{10} 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 或被 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$ 取代一次或多次；或 R_{21} 和 R_{22} 是 C_7 - C_{16} 芳基烷基；或 R_{21} 和 R_{22} 一起是 C_8 - C_{16} 芳基环烷基；或 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是



Y_1 是 O、S、SO、 SO_2 、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CHCH_3 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 (CO) 或直接键；

R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 和 R_{27} 具有赋予 R_6 的含义之一或者是 NO_2 、 CN 、 SO_2R_{28} 、 $\text{OSO}_2\text{R}_{24}$ 、 CF_3 、 CCl_3 或卤素；

R_{28} 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基、苯基、或 OR_{15} 和/或 SR_{15} 取代的苯基；

X_1 是 CH_2 、 CHCH_3 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ；

X_2 是 S 、 O 、 CH_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR_{13} 或直接键；

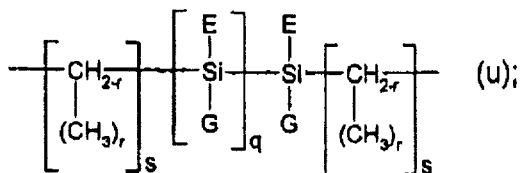
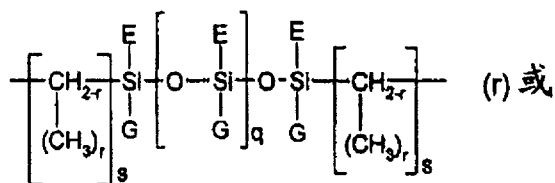
X_3 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烯基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烯基； $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烷基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烷基； $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烯基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烯基；

基团 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烯基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烷基和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烯基，它们可以是未取代的或被 OR_{10} 、 SR_{10} 、 $\text{N}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})$ 和/或卤素取代；或 X_3 是基团亚苯基、



，这些基团是未取代的或在芳环上被 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基取代； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 烷基，其被不连续氧原子取代一次或多次并且是未取代的或取代上 OH 和/或 SH ； OR_{10} 、 SR_{10} 、 $\text{N}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})$ 、苯基、卤素、 NO_2 、 CN 、 $(\text{CO})-\text{OR}_{18}$ 、 $(\text{CO})-\text{N}(\text{R}_{18})(\text{R}_{19})$ 、 SO_2R_{28} 、 $\text{OSO}_2\text{R}_{28}$ 、 CF_3 和/或 CCl_3 ；

或者 X_3 是基团



X_4 是 S、O、 CH_2 、 CHCH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、CO、SO 或 SO_2 ;

X_5 和 X_6 各自独立地是 CH_2 、 CHCH_3 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$;

r 是 0、1 或 2;

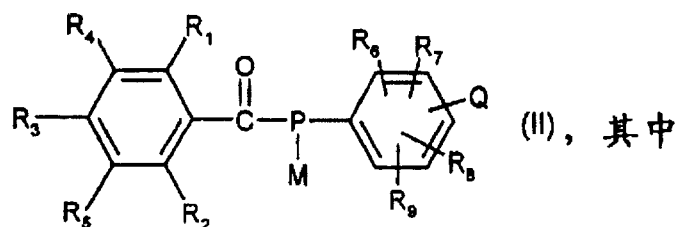
s 是 1~12 的数;

q 是 0~50 的数;

t 和 p 各自是 0~20 的数; 以及

E、G、 G_1 和 G_2 各自独立地是未取代的或卤素-取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基, 或未取代的或被一个或多个 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基取代基取代的苯基。

2. 通式II的化合物,



Q 是 SR_{10} 或 $\text{N}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})$;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 Q 如同权利要求 1 的定义;

并且

M 是氢、Li、Na 或 K。

3. 通式I或II的化合物, 其中

A 是 O;

x 是 0 或 1;

Q 是 SR_{10} 或 $\text{N}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})$;

R_1 和 R_2 各自独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基;

R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基;

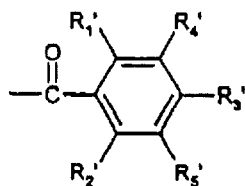
R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢;

R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 或被不连续氧原子间断的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烷基; 或者

R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成 5-或 6-元环, 该环还可包含氧原子;

在式 I 的化合物中,

X 是



或 被苯基取代的 C_1-C_4 烷基;

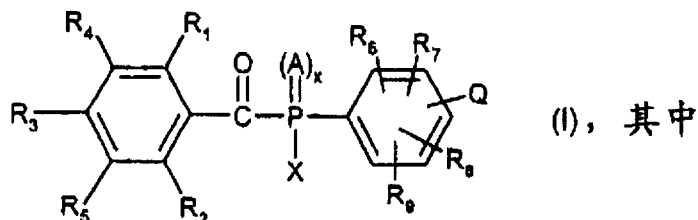
R_1' 和 R_2' 各自独立地具有赋予 R_1 和 R_2 的含义之一;

R_3' 、 R_4' 和 R_5' 各自独立地具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一; 并且在通式II的化合物中,

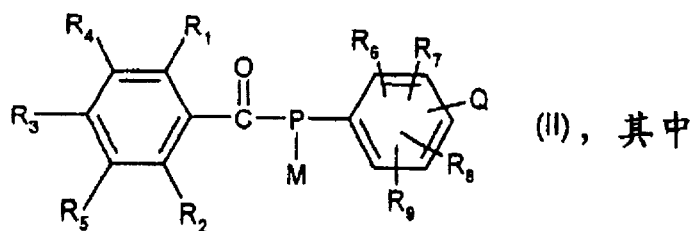
M 是 Li。

4. 通式II的化合物作为原料在制备通式I的单-或双酰基磷、单-或双酰基氧化磷或单-或双酰基硫化磷中的应用。

5. 通过通式II的化合物与通式(XI)的卤化物反应制备通式I的化合物的方法,



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、Q 和 x 如权利要求 1 的定义, 并且 X 如权利要求 1 的定义但除 OR_{10} 之外,

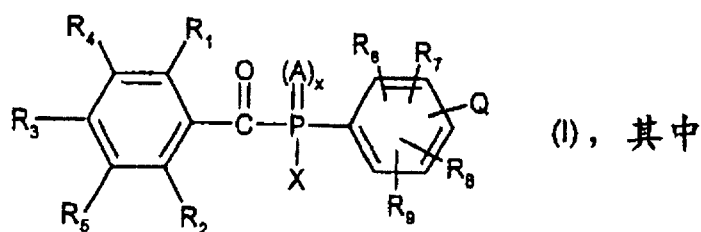


R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 Q 如式 I 的定义；并且 M 是 Li 、 Na 或 K ,

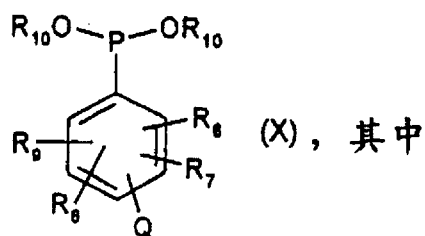
$X-Hal$ (XI), 其中

X 如权利要求 1 的定义, Hal 是卤素原子, 尤其是 Cl 或 Br , 并且, 当要制备其中 x 是 1 的通式 I 化合物时, 所获得的磷随后经氧化或硫化以分别生成相应的氧化物或硫化物。

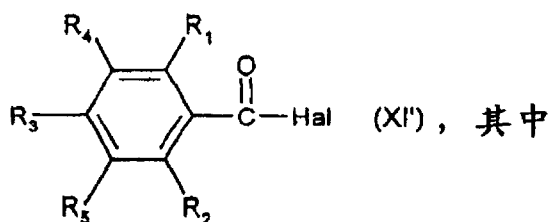
6. 通过通式 X 的化合物与通式 (XI') 的卤化物反应制备通式 I 化合物的方法,



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 Q 、 A 和 x 如权利要求 1 的定义, X 是 OR_{10} 并且 R_{10} 如权利要求 1 的定义,



R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 Q 如式 I 的定义;



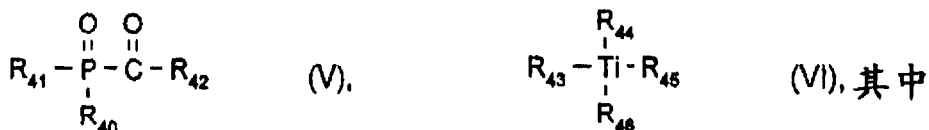
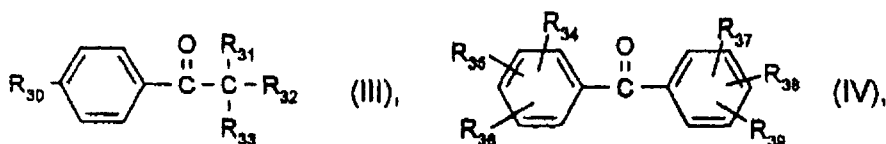
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 如权利要求 1 的定义, Hal 是卤素原子, 尤其是 Cl 或 Br, 并且, 当要制备其中 x 是 1 的通式 I 化合物时, 所获得的腈随后经氧化或硫化以分别生成相应的氧化物或硫化物。

7. 一种可光固化组合物, 包含:

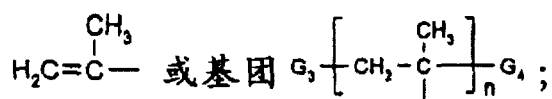
- (a) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物和
- (b) 作为光引发剂的至少一种通式 I 的化合物。

8. 权利要求 7 的可光固化组合物, 它除了包含组分 (a) 和 (b) 之外还包含其他光引发剂 (c) 和/或其他添加剂 (d)。

9. 权利要求 8 的可光固化组合物, 包含作为其它光引发剂 (c) 的至少一种通式 III、IV、V、VI 的化合物



R_{30} 是氢、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷氧基、 $-OCH_2CH_2-OR_{47}$ 、吗啉代、 SCH_3 、基团



n 具有 2~10 的数值;

G_3 和 G_4 各自独立地是聚合单元的端基, 尤其是氢或 CH_3 ;

R_{31} 是羟基、 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基、吗啉代、二甲基氨基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-$

$C_1 \sim C_{16}$ 烷基;

R_{32} 和 R_{33} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、苯基、苄基、 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ 烷基, 或者 R_{32} 和 R_{33} 与它们所键合的碳原子一起构成环己基环;

m 是 1~20 的数;

其中 R_{31} 、 R_{32} 和 R_{33} 不同时是 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ 烷基;

R_{47} 是氢、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH=CH_2$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$;

R_{34} 、 R_{36} 、 R_{37} 和 R_{38} 各自独立地是氢或甲基;

R_{35} 和 R_{39} 是氢、甲基或苯硫基、苯硫基的苯环是未取代的或者在 4-、2-、2,4-或 2,4,6-位置上被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代;

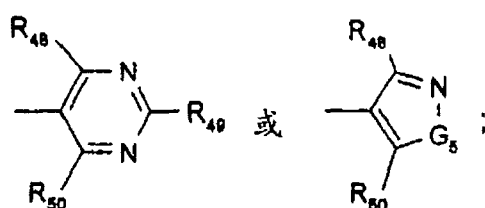
R_{40} 和 R_{41} 各自独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基, 这些基团是未取代的或被卤素、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基和/或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基取代, 或 R_{40} 和 R_{41} 是含 S-或 N-的 5-或 6-元杂环或 $-(CO)R_{42}$;

R_{42} 是环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基、这些基团是未取代的或者被卤素、 $C_1 \sim C_4$ 烷基和/或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代, 或者 R_{42} 是含 S-或 N-的 5-或 6-元杂环;

R_{43} 和 R_{44} 各自独立地是环戊二烯基, 其是未取代的或者被 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷氧基、环戊基、环己基或卤素单-、二-或三-取代的;

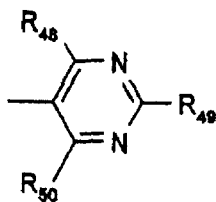
R_{45} 和 R_{46} 各自独立地是苯基, 在钛-C 键的两个邻位中至少之一取代上氟原子或 CF_3 并且可包含, 作为芳环上的其它取代基, 多氧杂烷基或吡咯啉基, 其是未取代的或者取代上一个或两个 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、吗啉代甲基、 $C_2 \sim C_4$ 链烯基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、三甲基甲硅烷基、甲酰基、甲氧基或苯基取代基,

或者 R_{45} 和 R_{46} 是



R_{48} 、 R_{49} 和 R_{50} 各自独立地是氢、卤素、 $C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、被 1~4 个氧原子间断的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷氧基、环己氧基、环戊氧基、苯氧基、苄氧基，或者苯基或联苯基，其各自是未取代的或者被 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、卤素、苯硫基或 $C_1 \sim C_4$ 烷硫基取代，

其中 R_{48} 和 R_{50} 不同时是氢并且在基团



中，至少一个基团 R_{48} 或 R_{50} 是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、被 1~4 个氧原子间断的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷氧基，环己氧基、环戊氧基、苯氧基或苄氧基；

G_5 是 O、S 或 NR_{51} ；并且

R_{51} 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基、苯基或环己基。

10. 权利要求 1 的通式 I 化合物作为光引发剂在以 200~600 nm 范围的光辐照具有至少一个烯属不饱和双键的非挥发性单体、低聚物或聚合化合物以实现其光聚合中的应用。

11. 权利要求 7 的组合物在着色或非着色表面涂料、印刷油墨、网目印刷油墨、胶印油墨、苯胺印刷油墨、粉末涂料、印版、粘合剂、牙科配混料、光波导、光开关、彩色测试系统、粘结化合物、玻璃纤维光缆、网目印刷模版、光刻胶材料、滤色器、凝胶涂层（薄层）的制备中的应用，用于封装电气和电子元件，用于生产磁性记录材料、通过立体石版印刷制造三维制品、照相复制、图象记录材料，尤其适用于全息记录的，用于产生材料的脱色，尤其是图象记录材料的脱色，或者用于采用微胶囊生产图象记录材料等方面的应用。

12. 一种已涂布的基材，在其至少一个表面涂有权利要求 7 的组合物。

13. 一种浮凸图象的照相生产方法，其中使权利要求 12 的已涂布的基材进行图象曝光，随后用溶剂除掉未曝光部分。

红移单-和双-酰基氧化膦和硫化膦 及其作为光引发剂的应用

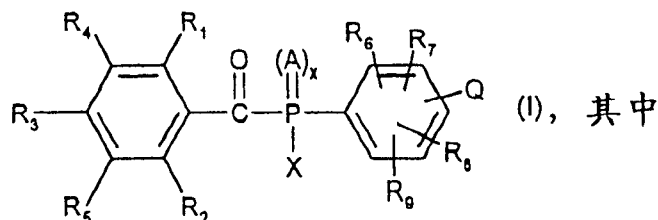
技术领域

本申请涉及红移单-和双-酰基氧化膦和硫化膦，制备这些化合物的起始原料以及该化合物的制备及其作为光引发剂的应用。

单-和双-酰基氧化膦和硫化膦作为光引发剂的应用是已知的，例如公开在 US 4 292 152、US4 737 593 和 EP 495 752。US 6 399 805 和 GB 2 365 430 描述制备不对称单-和双-酰基氧化膦和硫化膦的选择性方法以及该方法所用原料的合成。

在本领域中，用于制备酰基氧化膦和硫化膦的易得原料具有重要意义。当以较长波长光辐照时表现出活化，就是说，吸收那一波长的光的化合物特别令人感兴趣。

现已发现，上述制备方法提供制取新型红移单-和双酰基氧化膦和硫化膦光引发剂的途径。因此，本发明涉及通式I的化合物



A 是 S 或 O;

x 是 0 或 1;

Q 是 SR_{10} 或 $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 和 R_2 各自独立地是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素;

R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 OR_{10} 或卤素;

或者两个基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和/或 R_5 一起构成 $C_1 \sim C_{20}$ 亚烷基，其是不间断的或者被 O、S 或 NR_{13} 间断;

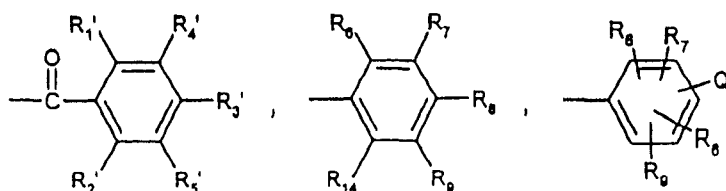
R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基; $C_2 \sim C_{24}$ 烷基，其被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或者以 OH 和/或 SH 取代; 或者 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是 OR_{10} ; 卤素; 或苯基，其是未取代的或

被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代一次或多次;

R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{24}$ 链烯基、 $C_3 \sim C_8$ 环烷基、苯基、苄基或 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基, 其被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或以 OH 和/或 SH 取代; 或者 R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的 N 原子一起构成 5-或 6-元环, 它们也可包含 O 或 S 原子或 NR_{13} 基团;

R_{13} 是氢、苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基或, 被 O 或 S 间断一次或多次并且是未取代的或者取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基;

X 是



或 OR_{10} 或者 X 是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基, 其是未取代的或者取代上 OR_{15} 、 SR_{15} 、

$N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、卤素、CN、 $-N=C=A$ 、 $\overset{\text{A}}{\parallel}C-R_{16}$, $\overset{\text{A}}{\parallel}C-OR_{16}$ 和/或

取代上 $\overset{\text{A}_1}{\parallel}C-N(R_{18})(R_{19})$; 或者 X 是 $C_2 \sim C_{24}$ 烷基, 其被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次并且是未取代的或者被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、卤

素、 $\overset{\text{A}}{\parallel}C-R_{16}$, $\overset{\text{A}}{\parallel}C-OR_{16}$ 和/或被 $\overset{\text{A}_1}{\parallel}C-N(R_{18})(R_{19})$ 取代; 或者 X 是 $C_1 \sim C_{24}$

烷氧基, 其是不间断的或者被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次, 且是未取代的或者被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、CN、 $-N=C=A$ 、

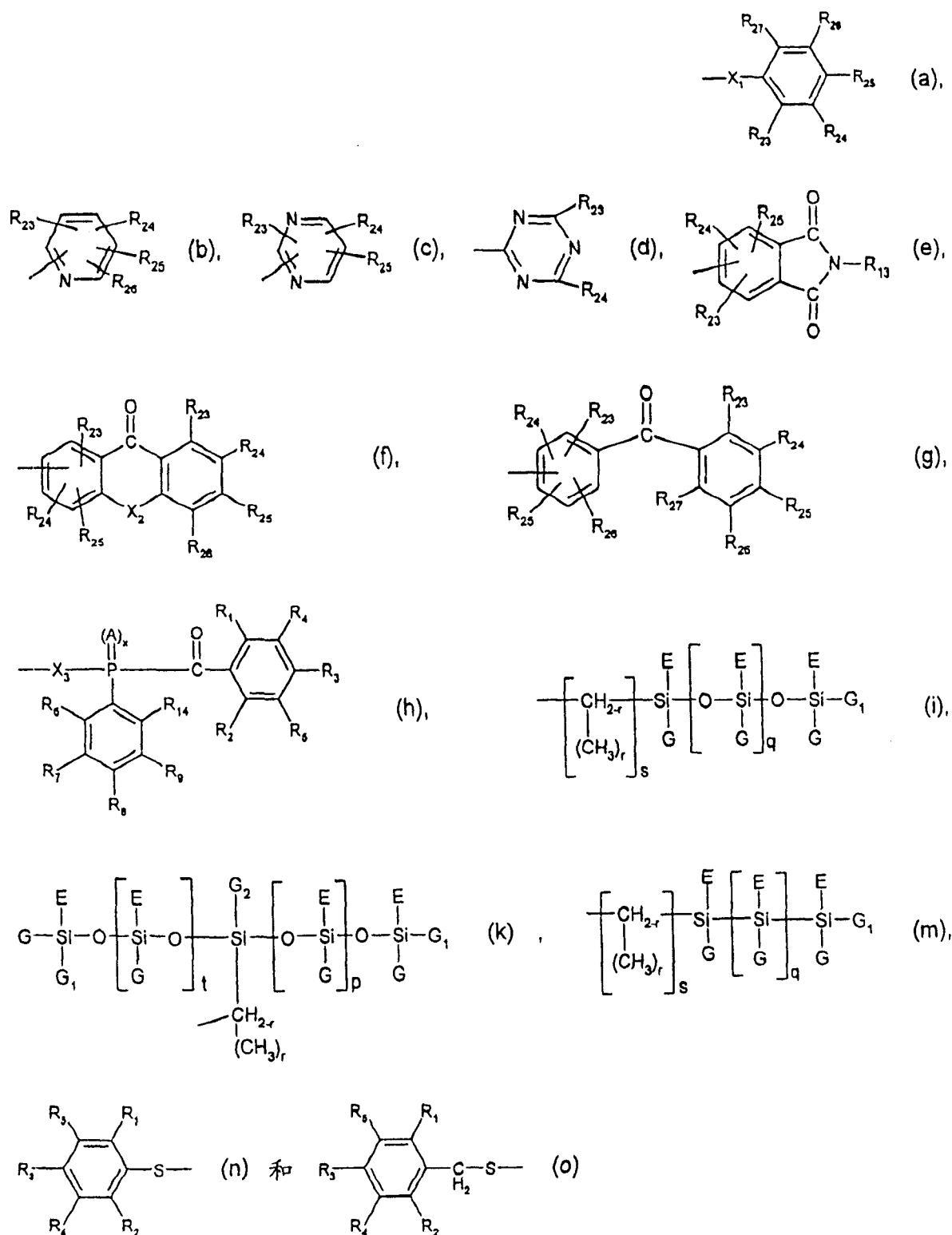
$\overset{\text{A}}{\parallel}C-R_{16}$, $\overset{\text{A}}{\parallel}C-OR_{16}$ 和/或被 $\overset{\text{A}_1}{\parallel}C-N(R_{18})(R_{19})$ 取代一次或多次; 或 X 是

$\overset{\text{A}}{\parallel}C-OR_{10}$, $\overset{\text{A}_1}{\parallel}C-N(R_{16})(R_{17})$, $\overset{\text{A}}{\parallel}C-OR_{20}$ 或 $\overset{\text{A}_1}{\parallel}C-N(R_{21})(R_{22})$; 或者 X 是 $C_3 \sim C_{24}$

环烷基, 其是未取代的或者取代上 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素;

或者 $C_2 \sim C_{24}$ 链烯基, 其是未取代的或者取代上 $C_6 \sim C_{14}$ 芳基、CN、 $(CO)OR_{15}$

或 $(CO)N(R_{18})(R_{19})$; 或者 X 是 $C_3 \sim C_{24}$ 环烯基或者是下列基团之一:



；或者 X 是 C_1-C_{24} 烷硫基，其中烷基基团是不间断的或者被不连续氧原子或硫原子间断一次或多次并且是未取代的或者被 OR_{15} 、 SR_{15} 和/或卤素取代；

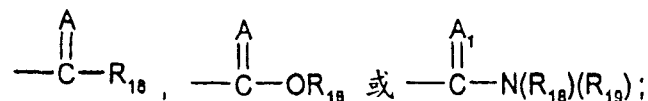
A_1 是 O、S 或 NR_{21} ；

R_{14} 具有赋予 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 的含义之一；

R_1' 和 R_2' 各自独立地具有赋予 R_1 和 R_2 的含义之一；

R_3' 、 R_4' 和 R_5' 各自独立地具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一；

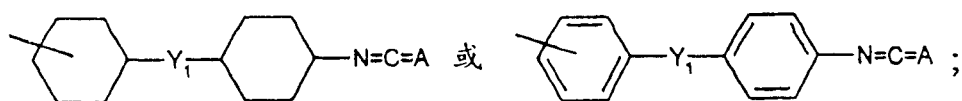
R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立地具有赋予 R_{10} 的含义之一或者是基团



R_{18} 和 R_{19} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_3 \sim C_8$ -环烷基、苯基、苄基；或 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基，其被 O 或 S 间断一次或多次并且是未取代的或以 OH 取代；

R_{20} 是被 OR_{15} 或卤素取代一次或多次的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；或者是被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 或卤素取代一次或多次的 $C_2 \sim C_{20}$ -烷基；或 R_{20} 是 $C_2 \sim C_{20}$ 链烯基或 $C_2 \sim C_{12}$ 炔基；或 R_{20} 是 $C_3 \sim C_{12}$ 环烯基，其被卤素、 NO_2 、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、 OR_{10} 或被 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$ 取代一次或多次；或者是 $C_7 \sim C_{16}$ 芳基烷基或 $C_8 \sim C_{16}$ 芳基环烷基；

R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是氢；被 OR_{15} 、卤素、苯乙烯基、甲基苯乙烯基或被 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 取代一次或多次的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；或被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 、卤素、苯乙烯基或被甲基苯乙烯基取代一次或多次的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基；或 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是 $C_2 \sim C_{12}$ 链烯基； $C_5 \sim C_{12}$ 环烷基，其取代上 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 或 $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 并且可另外取代上一个或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代基；或 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是 $C_6 \sim C_{14}$ 芳基，其是未取代的或被卤素、 NO_2 、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 链烯基、 OR_{10} 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 、 $=\text{CH}_2=\text{N}=\text{C}=\text{A}$ 或被 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$ 取代一次或多次；或 R_{21} 和 R_{22} 是 $C_7 \sim C_{16}$ 芳基烷基；或 R_{21} 和 R_{22} 一起是 $C_8 \sim C_{16}$ 芳基环烷基；或 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是



Y_1 是 O、S、SO、 SO_2 、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 CHCH_3 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、(CO) 或直接键；

R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 和 R_{27} 具有赋予 R_6 的含义之一或者是 NO_2 、 CN 、 SO_2R_{28} 、 $\text{OSO}_2\text{R}_{24}$ 、 CF_3 、 CCl_3 或卤素；

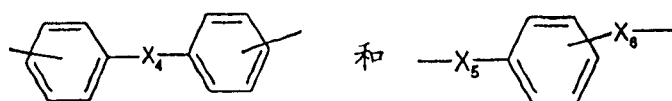
R_{28} 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基、苯基或取代上 OR_{15} 和/或 SR_{15} 的苯基；

X_1 是 CH_2 、 CHCH_3 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ；

X_2 是 S 、 O 、 CH_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR_{13} 或直接键；

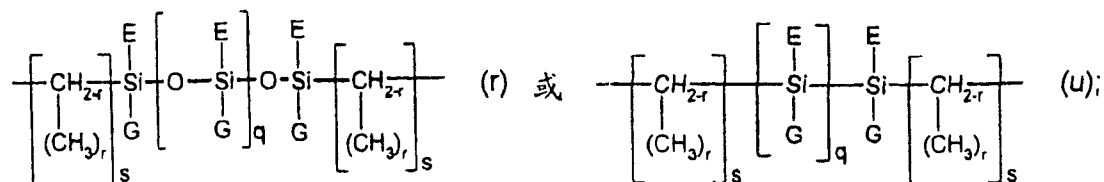
X_3 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烯基、被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烯基； $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烷基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烷基； $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烯基；被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烯基；

基团 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ 亚烯基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烷基和 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{24}$ 亚环烯基是未取代的或取代上 OR_{10} 、 SR_{10} 、 $\text{N}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})$ 和/或卤素；或 X_3 是基团亚苯基、



之一，这些基团是未取代的或在芳环上被 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基取代； $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 烷基，其被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或取代上 OH 和/或 SH ； OR_{10} 、 SR_{10} 、 $\text{N}(\text{R}_{11})(\text{R}_{12})$ 、苯基、卤素、 NO_2 、 CN 、 $(\text{CO})-\text{OR}_{18}$ 、 $(\text{CO})-\text{R}_{18}$ 、 $(\text{CO})-\text{N}(\text{R}_{18})(\text{R}_{19})$ 、 SO_2R_{28} 、 $\text{OSO}_2\text{R}_{28}$ 、 CF_3 和/或 CCl_3 ；

或者 X_3 是基团



X_4 是 S 、 O 、 CH_2 、 CHCH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 CO 、 SO 或 SO_2 ；

X_5 和 X_6 各自独立地是 CH_2 、 CHCH_3 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ；

r 是 0、1 或 2；

s 是 1~12 的数；

q 是 0~50 的数;

t 和 p 各自是 0~20 的数; 以及

E、G、G₁ 和 G₂ 各自独立地是未取代的或卤素-取代的 C₁~C₁₂ 烷基, 或未取代的或被一个或多个 C₁~C₄ 烷基取代基取代的苯基。

C₁~C₂₄ 烷基是直链或支链的, 例如是 C₂~C₂₄-, C₁~C₂₀-, C₁~C₁₈-, C₁~C₁₂-, C₁~C₈-, C₁~C₆-或 C₁~C₄-烷基。例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基和二十四烷基。

例如, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉, 还有 R₁'、R₂'、R₃'、R₄' 和 R₅' 作为烷基是 C₁~C₈ 烷基, 尤其是 C₁~C₆ 烷基, 优选 C₁~C₄ 烷基, 更尤其是甲基。

C₁~C₂₀-, C₁~C₁₈-, C₁~C₁₂-, C₁~C₈-和 C₁~C₄-烷基同样也是直链或支链的并具有直至适当碳原子数的上面给出的含义。

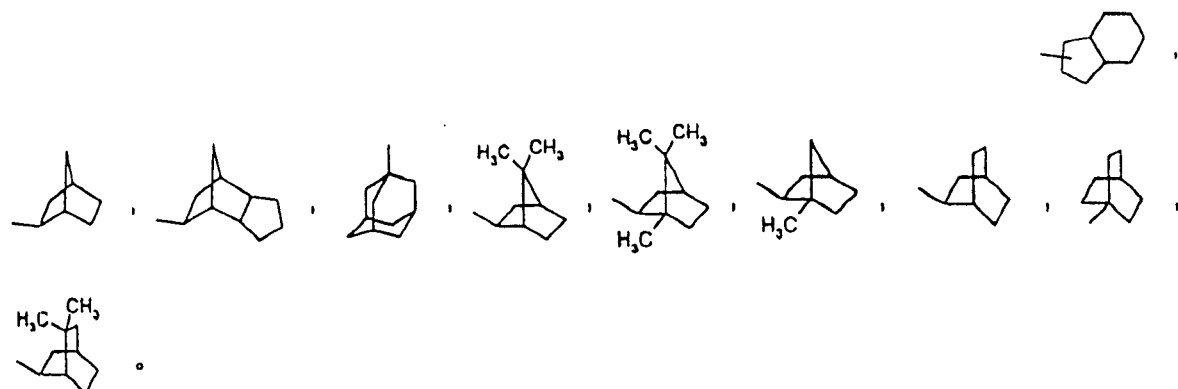
被 O、S 或 NR₁₃ 间断一次或多次的 C₂~C₂₄ 烷基, 例如被 O、S 或 NR₁₃ 间断 1~9 次, 例如 1~7 次或一次或两次。当这些基团被多个 O、S 或 NR₁₃ 间断时, 氧原子、硫原子或 NR₁₃ 基团, 视情况而定, 彼此之间相隔至少一个亚甲基基团。氧原子、硫原子或 NR₁₃ 基团因而将不是直接相连。烷基基团可以是直链或支链的。因此, 将获得, 例如, 下列的结构单元:

-CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_z-CH₃ 其中 z = 1 ~ 9,
-(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃, -CH₂SCH₃
和 CH₂-N(CH₃)₂。

被氧原子并可能被硫原子间断的 C₂~C₂₀-, C₂~C₁₈-和 C₂~C₁₂-烷基同样也是直链或支链的并可具有, 例如, 直至上面指出的碳原子数所给出的含义。在此种情况下, 氧原子也不是连续的。

C₃~C₂₄ 环烷基, 例如, C₅~C₁₂-, C₃~C₁₂-或 C₃~C₈-环烷基, 既代表单个也代表桥连的烷基环体系。另外, 这些基团还可包含直链或支链烷基基团(正如上面直至适当碳原子数范围内所描述的)。例子是, 例如, 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, 尤其是环戊基和环己基, 优选环己基。另一些例子是



$C_3 \sim C_8$ 环烷基, 例如, $C_3 \sim C_6$ 环烷基, 具有直至适当碳原子数范围内的上面给出的含义。

由 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素取代的 $C_3 \sim C_{24}$ -环烷基优选是在环烷基环的 2, 4, 6-或 2, 6-位置上三或二-取代的。优选 2, 4, 6-三甲基环己基和 2, 6-二甲氧基环己基。

$C_2 \sim C_{24}$ 链烯基基团是单-或多-不饱和的且也可以是直链或支链的, 例如, $C_2 \sim C_{18}$ -、 $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -或 $C_2 \sim C_4$ -链烯基。例子是乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、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、癸烯基和十二碳烯基, 尤其是烯丙基。 $C_2 \sim C_{18}$ 链烯基在适当碳原子数内如上面所定义。

当 $C_2 \sim C_{24}$ 链烯基基团被例如氧间断时, 则包括例如下列结构:

$-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-CH=CH_2$, $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-C(CH_3)=CH_2$ 和 $-(CH_2)_y-O-CH=CH_2$, 其中 x 和 y 各自独立地是 1 ~ 21 的数。

$C_3 \sim C_{24}$ 环烯基, 例如, $C_5 \sim C_{12}$ -、 $C_3 \sim C_{12}$ -或 $C_3 \sim C_8$ -环烯基, 既指单个也指桥连的烷基环体系并且可以是单-或多-不饱和的, 例如, 单-或二-不饱和的。另外, 这些基团还可包含直链或支链烷基基团(正如上面直至适当碳原子数范围内所描述的)。例子是, 例如, 环丙烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基、环十二碳烯基、环二十碳烯基, 尤其是环戊烯基和环己烯基, 优选环己烯基。

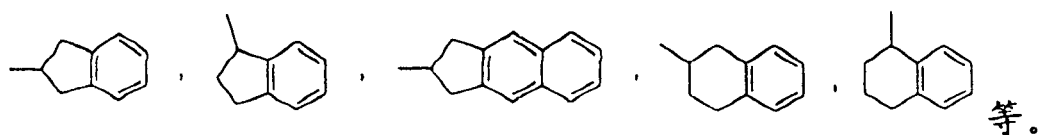
$C_2 \sim C_{12}$ 炔基是单-或多-不饱和的、直链或支链的并且是, 例如, $C_2 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_6$ -或 $C_2 \sim C_4$ -炔基。例子是乙炔基、丙炔基、丁炔基、1-丁炔基、3-丁炔基、2-丁炔基、戊炔基、己炔基、2-己炔基、5-己炔基、

辛炔基等。

$C_6 \sim C_{14}$ 芳基, 例如是 $C_6 \sim C_{12}$ -或 $C_6 \sim C_{10}$ -芳基。例子是苯基、萘基、联苯基、蒽基和菲基, 优选苯基或萘基, 尤其是苯基。

$C_7 \sim C_{16}$ 芳基烷基, 例如是 $C_7 \sim C_{11}$ 芳基烷基。该基团中的烷基基团可以是直链或支链的。例子是苄基、苯基乙基、 α -甲基苄基、苯基戊基、苯基己基、 α, α -二甲基苄基和萘基甲基, 尤其是苄基。取代的 $C_7 \sim C_{11}$ 芳基烷基是在芳环上单~四取代的, 例如, 单-、二-或三-取代的, 尤其是单-或二-取代的。

$C_8 \sim C_{16}$ 芳基环烷基例如是 $C_9 \sim C_{16}$ -或 $C_9 \sim C_{13}$ -芳基环烷基并代表稠合到一个或多个芳环上的环烷基。例子是



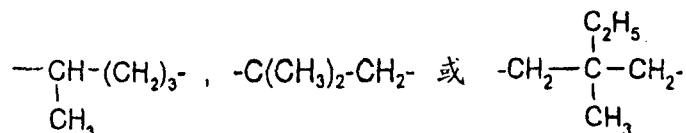
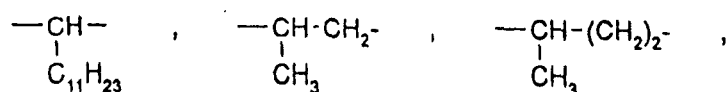
$C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基代表直链或支链基团并且例如是, $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -或 $C_1 \sim C_4$ -烷氧基。例子是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基和十二烷氧基, 尤其是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基, 优选甲氧基。

$C_1 \sim C_{24}$ 烷硫基代表直链或支链基团并且例如是 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_{10}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_1 \sim C_6$ -或 $C_1 \sim C_4$ -烷硫基。例子是甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、仲丁硫基、异丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、2,4,4-三甲基戊硫基、2-乙基己硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、十二烷硫基、二十烷硫基, 尤其是甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、仲丁硫基、异丁硫基和叔丁硫基, 优选甲硫基。

$C_1 \sim C_8$ 烷硫基同样也是直链或支链的并且例如是, 直至适当碳原子数内如上面所规定的。

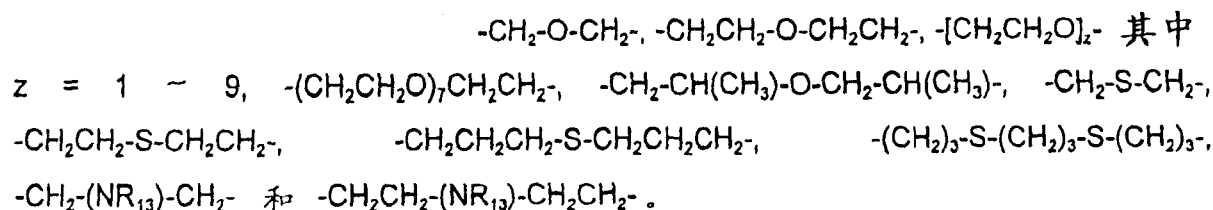
$C_1 \sim C_{24}$ 亚烷基是直链或支链的并且例如是 $C_1 \sim C_{20}$ -、 $C_1 \sim C_{12}$ -、 $C_1 \sim C_8$ -、 $C_2 \sim C_8$ -或 $C_1 \sim C_4$ -亚烷基, 例如, 亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚仲丁基、亚异丁基、亚叔丁基、亚戊基、亚己

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，例如， $C_1 \sim C_{12}$ 亚烷基，如亚乙基、亚癸基、



$C_2 \sim C_{18}$ 亚烷基也是直链或支链的，例如 $C_2 \sim C_8$ -或 $C_2 \sim C_4$ -亚烷基并且直至适当碳原子数内如上面所规定。

当 $C_2 \sim C_{24}$ 亚烷基被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次时，它被例如 O、S 或 NR_{13} 间断 1~9 次，例如，1~7 次或一次或两次，从而形成，例如，结构单元如：



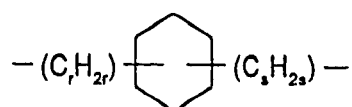
亚烷基基团可以是直链或支链的，并且当亚烷基基团被多个 O、S 或 NR_{13} 基团间断时，氧原子、硫原子和 NR_{13} 基团不是连续的，而是彼此相隔至少一个亚甲基基团。

$C_2 \sim C_{24}$ 亚链烯基是单-或多-不饱和的并且是直链或支链的并且例如是 $C_2 \sim C_{18}$ -或 $C_2 \sim C_8$ -亚链烯基。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，例如，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-亚己烯基和 7-亚辛烯基。

被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $C_2 \sim C_{24}$ 亚链烯基是单或多不饱和的并且是直链或支链的，并且例如被 O、S 或 NR_{13} 间断 1~9 次，例如，1~7 次或一次或两次，并且当存在多个 O、S 或 NR_{13} 时，它们之间彼

此相隔至少一个亚甲基基团。 $C_2 \sim C_{24}$ 亚烷基的含义如上面所规定。

$C_3 \sim C_{24}$ 亚环烷基是直链或支链的并且可代表单环或桥连的烷基环, 例如, $C_3 \sim C_{20}$ -, $C_3 \sim C_{18}$ -, $C_3 \sim C_{12}$ -, $C_4 \sim C_{18}$ -, $C_4 \sim C_{12}$ -或 $C_4 \sim C_8$ -亚环烷基, 例如, 亚环戊基、亚环己基、亚环辛基、亚环十二烷基, 尤其是亚环戊基和亚环己基, 优选亚环己基。但 $C_4 \sim C_{18}$ 亚环烷基也代表结构单元, 例如,



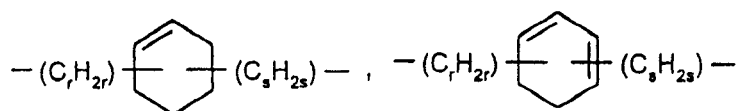
, 其中 r 和 s 各自独立地是 $0 \sim 12$, 并且 $r+s$ 之和小于或等于 12, 或



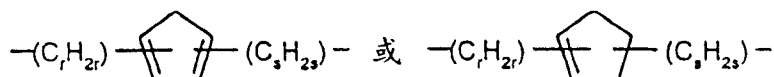
, 其中 r 和 s 各自独立地是 $0 \sim 13$ 并且 $r+s$ 之和小于或等于 13。

被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $C_4 \sim C_{18}$ 亚环烷基代表这样的上面描述的亚环烷基单元, 它们既可在环单元中也可在侧链单元中被 O 、 S 或 NR_{13} 间断例如, $1 \sim 9$ 次, $1 \sim 7$ 次或一次或两次。

$C_3 \sim C_{24}$ 亚环烯基是直链或支链的并且可以是单环或桥连的环并且是单-或多不饱和的。例如它是 $C_3 \sim C_{12}$ -或 $C_3 \sim C_8$ -亚环烯基, 例如, 亚环戊烯基、亚环己烯基, 亚环辛烯基、亚环十二碳烯基, 尤其是亚环戊烯基或亚环己烯基, 优选亚环己烯基。但 $C_3 \sim C_{24}$ 亚环烯基也代表结构单元, 例如,



, 其中 r 和 s 各自独立地是 $0 \sim 12$ 并且 $r+s$ 之和小于或等于 12, 或



, 其中 r 和 s 各自独立地是 $0 \sim 13$ 并且 $r+s$ 之和小于或等于 13 。

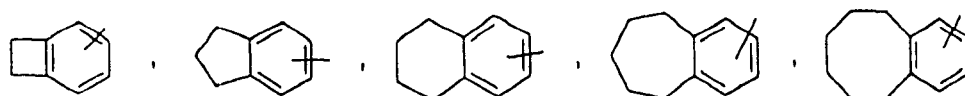
$C_5 \sim C_{18}$ 亚环烯基直至适当碳原子数内如同上面针对 $C_3 \sim C_{24}$ 亚环烯基所规定的。

被 O 、 S 或 NR_{13} 间断一次或多次的 $C_3 \sim C_{24}$ 亚环烯基代表这样的上面描述的亚环烯基单元, 它们既可在环单元中也可在侧链单元中被 O 、 S 或 NR_{13} 间断例如, $1 \sim 9$ 次, $1 \sim 7$ 次或一次或两次。例子是

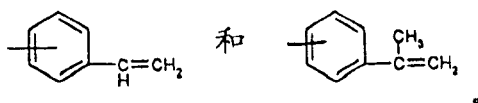


卤素是氟、氯、溴或碘, 尤其是氟、氯或溴, 优选氯。 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 作为卤素尤其是氯。

当基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和/或 R_5 中的两个或基团 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 中的两个是 $C_1 \sim C_{12}$ 亚烷基时, 将形成下列结构:



“苯乙烯基”和“甲基苯乙烯基”是



“ $-N=C=A$ ”是基团 $-NCO$ 或 $-NCS$ 。

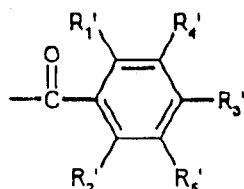
被 $-N=C=A$ 和 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的环烷基例如是异佛尔酮异氰酸根。

当 R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成 5 -或 6 -元环, 其还可包含 O 或 S 原子或 NR_{13} 基团时, 它可以是, 例如, 饱和/或不饱和环, 例如, 氮丙啶、吡咯、吡咯烷、噁唑、噻唑、吡啶、 $1,3$ -二嗪、 $1,2$ -二嗪、哌啶或吗啉。

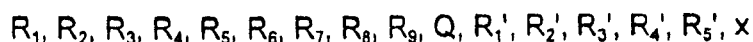
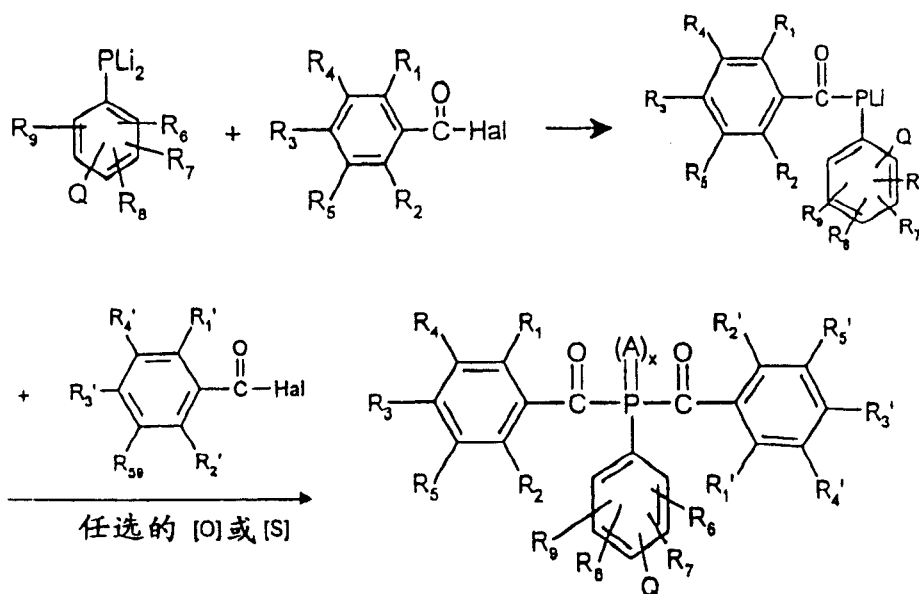
本申请中使用的术语“和/或”不仅指可存在规定的选择(替代物)之一而且可能同时存在几种不同的规定的选择(替代物), 就是说, 可存在不同选择(替代物)的混合物。

术语“至少之一”旨在包括“一个或多于一个”，例如，一个或两个或三个，优选一个或两个。

本发明的通式I化合物，其中X是基团



者(就是说双酰基氧化膦或硫化物)，可通过二金属化的膦与酰卤起反应制备：



和A如上面所规定。Hal是卤素原子，尤其是Cl。

为加成第二酰卤，也可采用与第一步骤中使用的同一种酰氯。于是，可获得通式I的“对称”双酰基氧化膦，即其中两个酰基基团相同的那些。

原料的反应按照1:1的摩尔比实施比较有利，但是略微过量，例如，高达20%的这种或那种组分，并不要紧。在那样的情况下，也将生成所要求的产物，但不需要的次要产物的比例可能受影响。

反应在溶剂中进行较为有利。作为溶剂，可使用，尤其是在常温、

常压下呈液态的醚。例子是二甲基醚、二乙基醚、甲基丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、二噁烷和四氢呋喃。优选的是，使用四氢呋喃。

反应温度有利地介于 $-60^{\circ}\text{C} \sim +120^{\circ}\text{C}$ ，例如， $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，例如， $-20^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ 。建议对反应混合物实施搅拌。有利的是采用二金属化磷作为初次投入的原料并在上面指出的温度下向其中滴加芳基卤化物，芳基卤化物可直接加入，或者用反应溶剂稀释以后加入。

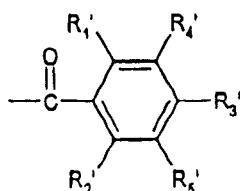
需要的话，反应进程可通过本领域常用的方法，例如，NMR，例如， ^{31}P -NMR、色谱法(薄层、HPLC/GC)等加以监测。在上面所描述的反应中，重要的是要在惰性气氛中操作，例如，采用保护气体，例如，氩气或氮气，以便隔绝大气氧。反应产物可采用本领域技术人员熟悉的惯用方法离析和提纯。

通式I的化合物，其中 $x=1$ 且 A 是氧者，可通过氧化[O]制备，而通式I的化合物，其中 A 是硫者，可通过硫化(thionation)[S]制备。氧化或硫化之前，通式I的磷，其中 $x=0$ 者可采用本领域技术人员熟悉的惯用方法离析，但是本反应也可在实施反应步骤以后不经过磷的离析就直接进行。为制备氧化物，磷的氧化可采用本领域惯用的氧化剂进行。合适的氧化剂尤其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。氧化在溶液中进行比较有利。合适的溶剂是芳烃，例如，苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯和均三甲苯，或者脂族烃，例如，链烷烃和链烷烃混合物，例如，石油醚、己烷或环己烷。优选使用甲苯。氧化反应期间，反应温度有利地维持在 $0^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，优选 $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。通式I的反应产物可采用本领域技术人员熟悉的惯用加工步骤离析和提纯。

所述硫化物的制备通过与硫的反应来实现，其中双酰基磷可原样地或者，若要求的话，在适当惰性有机溶剂中，与等摩尔~二倍摩尔量的元素硫起反应。合适的溶剂，例如是关于氧化反应所描述的那些。然而，也可使用脂族或芳族醚，例如，二丁基醚、二噁烷、二甘醇二甲醚或二苯醚，在 $20^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，优选 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度进行。生成的双酰基硫化磷或其溶液，有利地，通过过滤除掉仍然存在的任何元素硫。除去溶剂之后，双酰基硫化磷可通过蒸馏、再结晶或色谱分离等方法以纯净形式离析出来。

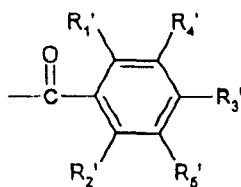
有利的是所有上面描述的反应全部在隔绝空气的惰性气氛中，例如，在氮气或氩气的气氛下进行。另外，搅拌所述反应混合物是有利的。

通式I的化合物，其中 X 是基团



且 x 是 0 者，例如也可通过加入芳基膦和相应酰卤到含碱金属的强碱，例如，二异丙基酰胺锂或六甲基二硅烷基胺钾，在惰性溶剂如四氢呋喃 (THF) 中的溶液中来制备。含碱金属强碱也可加入到芳基膦与酰卤在惰性溶剂中的混合物中。当 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 与 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 相同时，酰卤的加入通常是在一个步骤中实施的。当上述基团不同时，有利的是，两种不同酰卤在两个时间上分开的步骤中相继加入。反应温度有利地介于 $-78^\circ\text{C} \sim +100^\circ\text{C}$ ，尤其是 $-20^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ 。

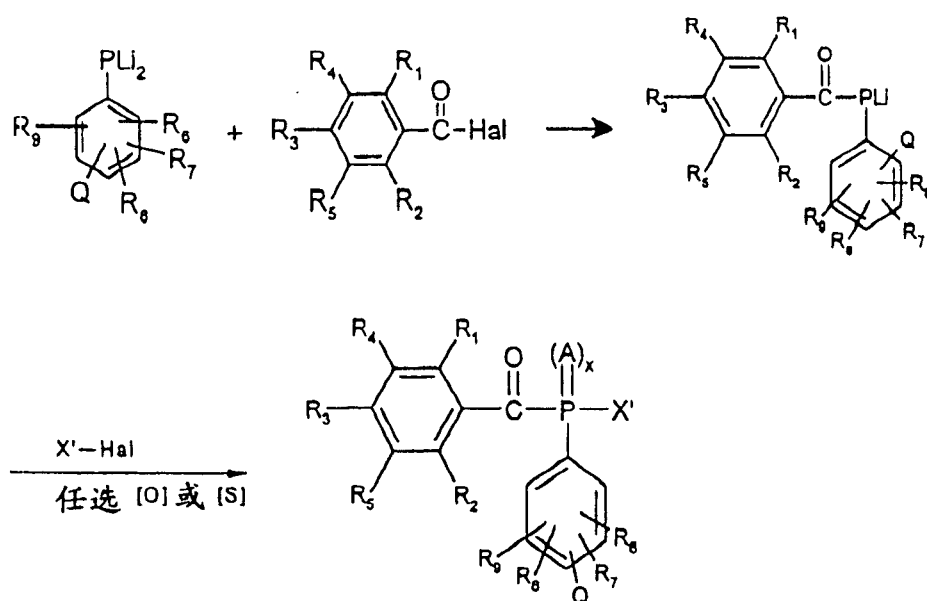
在某些情况下，通式I化合物，其中 X 是基团



且 x 是 0 者的制备也可通过在叔碱，例如，三乙基胺存在下加入相应酰卤到芳基膦在惰性溶剂，例如，THF 或甲苯中的溶液中来实施。

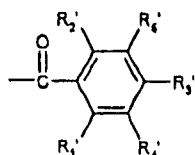
当 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 与 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 相同时，酰卤的加入例如在一个步骤中实施。当上述基团不同时，有利的是，两种不同酰卤在两个时间上分开的步骤中相继加入。反应温度有利地介于 $-20^\circ\text{C} \sim +150^\circ\text{C}$ ，尤其是 $+20^\circ\text{C} \sim +100^\circ\text{C}$ 。

通式I的化合物，其中 X 不是酰基，就是说单酰基氧化膦或硫化膦者，可通过例如，二金属化膦与一种酰卤的反应并随后与(所需另一基团的)卤化物起反应来制取：



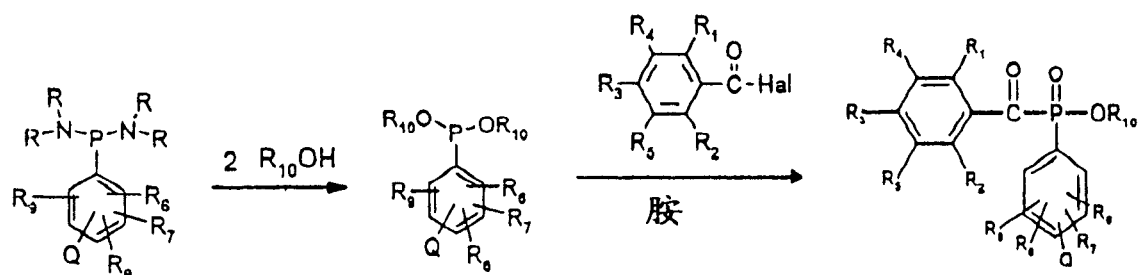
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, Q, X

和 A 如上面所规定。X' 具有上面关于 X 所描述的含义当中除



之外的任何一个。Hal 是卤素原子，尤其是 Cl 和 Br。这些反应的反应条件对应于上面针对通式 I 双酰基氧化膦和硫化膦所描述的那些。

本发明单酰基膦化合物，其中 X 是基团 OR₁₀ 者例如可类似地如下制取，例如，通过二氨基膦的醇解(参见 L. Maier *Helv. Chim. Acta* 1964, 47, 2129 页和 *Helv. Chim. Acta* 1968, 51, 405 页)并随后与酰卤按照 Michaelis Arbuzov 反应起反应：

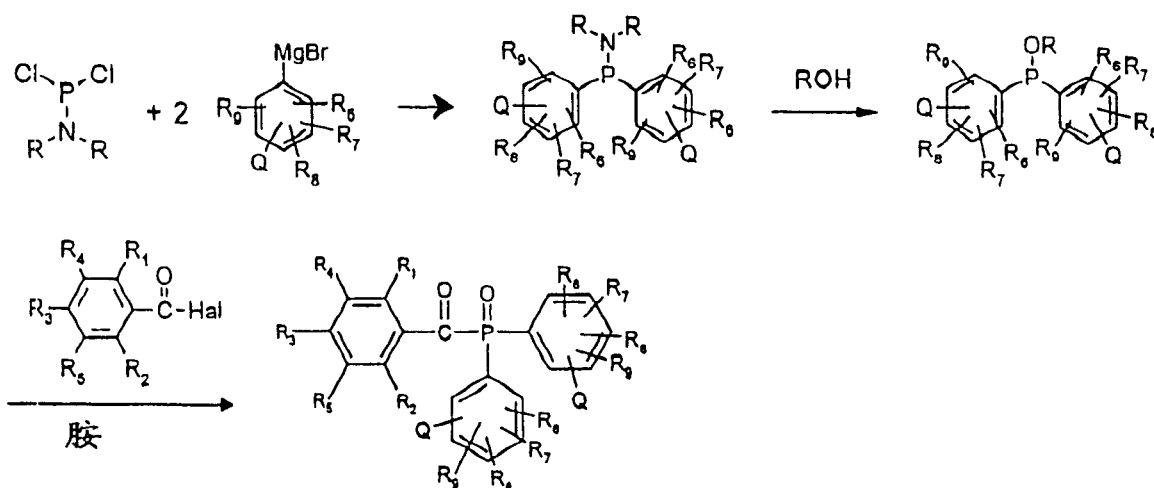


$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$

和 Q 如上面所规定。Hal 是卤素，尤其是 Cl，R 是例如， $C_1 \sim C_{24}$ 烷基或苄基。

该氨基磷的醇解是通过氨基磷在相应醇中在约 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 加热来实施的 (Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 2129)。

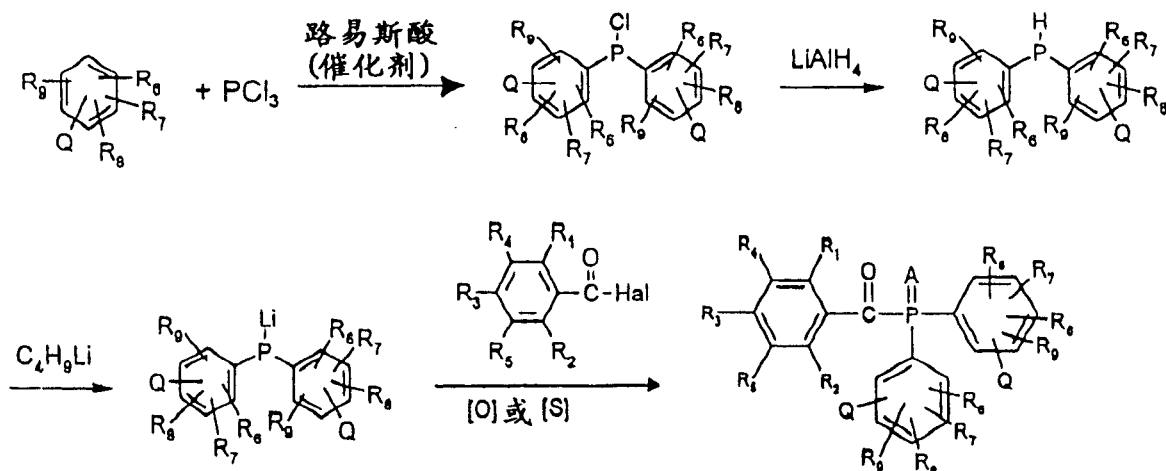
获得本发明化合物的另一种可能的的方法例如是氨基氯代磷与芳基溴化镁的 Grignard 反应 (参见 H. Schmidbauer, Monatshefte der Chemie 1965, 96, p. 1936)，随后醇解 (参见 Maier Helv. Chim. Acta 1964, 47, 2129 页和 Helv. Chim. Acta 1968, 51, 405 页) 并最后与酰卤按照 Michaelis Arbuzov 反应起反应：



。基团和反应条件的定义与上面所描述的相同。

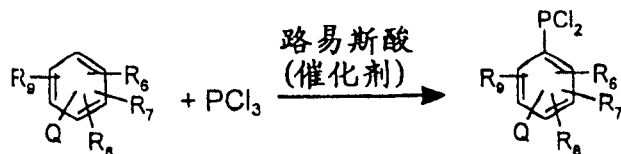
获得本发明单酰基磷化合物的另一种可能的的方法是 Q-取代的芳族化合物与三氯化磷的弗瑞德-克来福特反应 (参见 Houben-Weyl, 《有机化学方法》卷 12/1, p. 278 起, 295 起, 314 起) 生成二芳基氯代磷, 随后以氢化锂铝还原生成二芳基磷, 随后与丁基锂起反应生成金属化

的磷并最后, 该磷与相应卤化酰卤起反应:



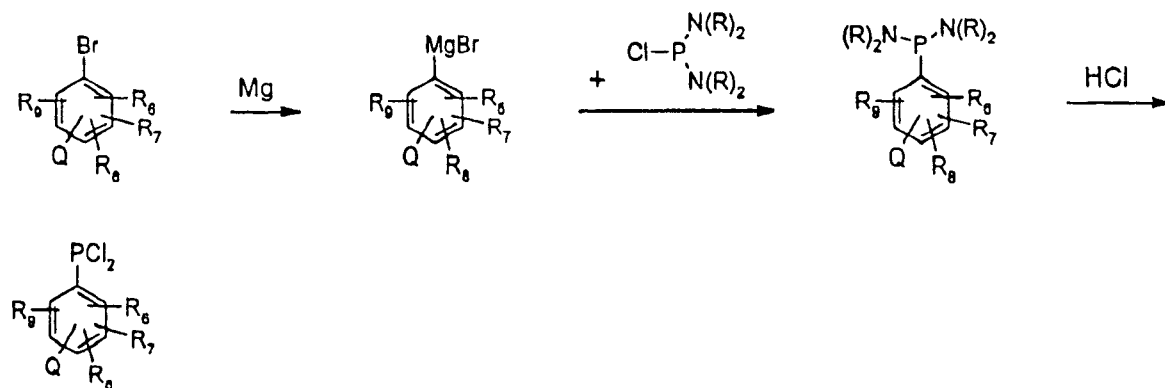
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 Q 、 A 和 Hal 的含义如上面所给出。合适的路易斯酸催化剂是, 例如, $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $BiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 和 $SnCl_4$ 。弗瑞德-克来福特反应的反应条件乃是本领域技术人员公知的且也可见诸于给出的文献。

该 Q -取代的二氯芳基磷, 作为上面提到的反应所要求的原料, 例如可通过弗瑞德-克来福特反应制备(参见 Houben-Weyl, 《有机化学方法》卷 12/1, p. 278 起, p. 295 起, 314 起, 或者不用催化剂, H. Radnitz, Chem. Ber. 1927, 60, p. 743):



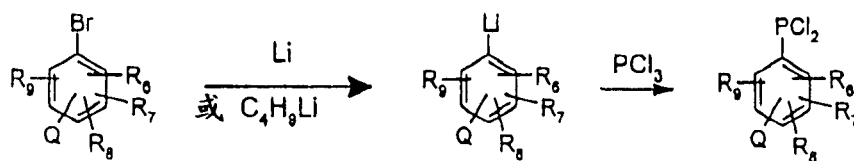
合适的路易斯酸催化剂例如是 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $BiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 和 $SnCl_4$ 。取代基的含义如上面所指出。

该原料可通过例如, Grignard 反应获得(参见 H. Schmidlbauer, Monatshefte der Chemie 1965, 96, 1936 页):



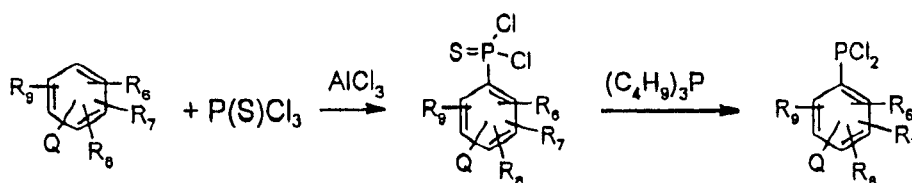
取代基的含义如上面所指出。

代替芳基-Grignard化合物,也可采用相应芳基锂化合物(参见 A. H. Cowley, Inorg. Synth. 1990, 27, 236 页):



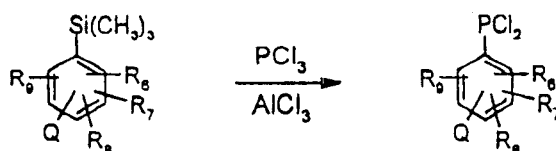
取代基的含义如上面所指出。

在 Helv. Chim. Acta 1964, 47, 2137 页中, L. Maier Helv. 描述了采用磺基氯化磷制备二氯代膦的方法:



取代基的含义如上面所指出。

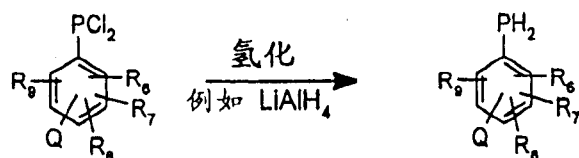
在 Zh. Obshch. Khim. 1953, 23, 1547 页中, Jakubovich 描述了由相应硅烷化化合物制备二氯代膦的方法:



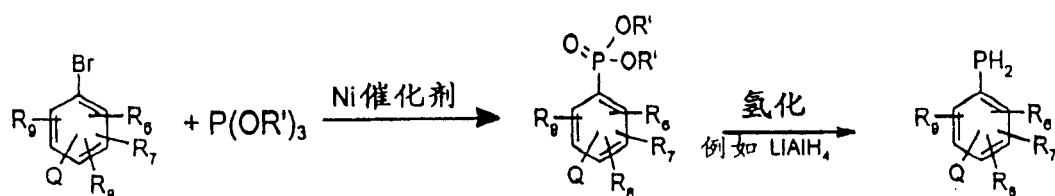
取代基的含义如上面所指出。

合适的芳基膦可通过相应芳基二氯化膦 $[\text{Ar}-\text{P}-\text{Cl}_2]$ 、芳基磷酸酯 $[\text{Ar}-\text{P}-\text{O}(\text{OR}')_2]$ 和芳基亚磷酸酯 $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OR}')_2]$ 以 LiAlH_4 ; SiHCl_3 ; Ph_2SiH_2 (Ph =苯基); a) LiH , b) H_2O ; a) Li /四氢呋喃, b) H_2O 或 a) Na /甲苯, b) H_2O 进行还原来制备。这些方法描述在, 例如, 美国专利 6 020 528 (5~6 栏)。以 LiAlH_4 的氢化可见诸于 *Helv. Chim. Acta* 1966, 96 期, 842 页。

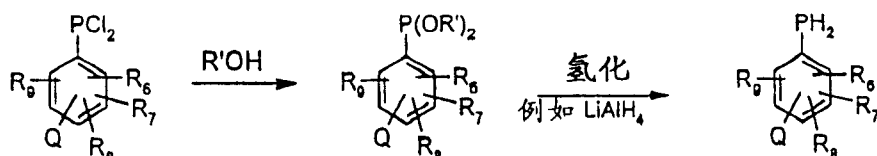
对应二氯化物的氢化(参见 *Helv. Chim. Acta* 1966, 96 期, 842 页):



膦例如也可由溴化物反应生成磷酸酯(参见 DE 1 810 431)并随后氢化(参见 *Helv. Chim. Acta* 1966, 96 期, 842 页)来制取:

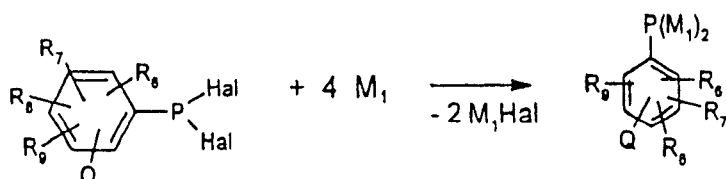


另一种制备方法例如是通过相应二氯化磷制取的醇的还原:



所有上面所描述的原料制备方法中的取代基都对应于上面给出的那些。

二金属化芳基膦的制备例如可通过适当卤化膦(其制备是已知的并公开在, 例如, W. Davies 的 *J. Chem. Soc.* (1935), 462 和 *J. Chem. Soc.* (1944) 276 中)与相应碱金属的反应来实施:



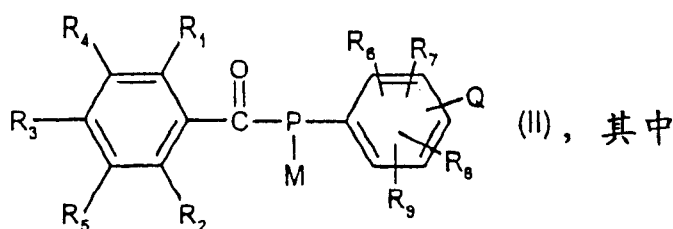
$R_6 \sim R_9$ 、 Q 和 Hal 如上面所规定。

作为金属 (M_1)，可考虑锂、钠和钾。也可使用这些金属的混合物。有利的是使用 4~8 摩尔当量的碱金属。反应在溶剂中进行比较有利。作为溶剂，尤其可使用常压和室温下呈液态的醚。例子是二甲基醚、二乙基醚、甲基丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、二噁烷和四氢呋喃。优选使用四氢呋喃。反应温度有利地介于 $-60^\circ\text{C} \sim +120^\circ\text{C}$ 。反应任选地在加入催化剂的条件下进行。考虑到的催化剂是芳烃，带或不带杂原子，例如，萘、蒽、菲、联苯、三联苯、四联苯、苯并菲、反-1,2-二苯基乙烯、茚、茚、二氢茚、十环烯、喹啉、N-乙基吡啶、硫茚和氧茚。为制备本发明通式 I 化合物，还可使用如此制备的二金属化合物，而不必离析出来。

金属化芳基磷例如也可通过适当芳基磷与相应碱金属氢化物或烷基锂化合物起反应来制备，任选地在仲胺存在下，在隔绝空气的惰性溶剂中、 $-80^\circ\text{C} \sim +120^\circ\text{C}$ 的温度下。有利的是使用 2~4 摩尔当量碱金属氢化物或烷基锂化合物。合适的溶剂例如是醚，如上面所描述的，或者惰性溶剂，例如，链烷烃、环烷烃，或者芳族溶剂，例如，甲苯、二甲苯和均三甲苯。

作为原料使用的酰卤是已知的物质，其中某些有市售供应，或者可类似于已知化合物那样制备。

本发明还涉及通式 II 的化合物



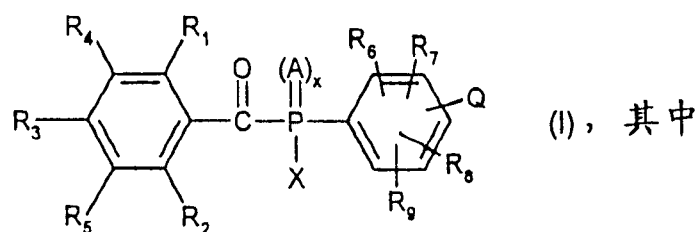
Q 是 SR_{10} 或 $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 Q 如上面所定义; 并且

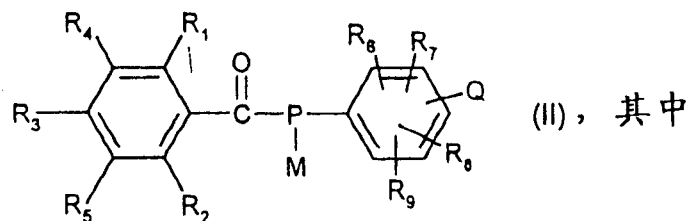
M 是氢、Li、Na 或 K。

通式II的化合物可用作原料以制备通式I的单-或双-酰基膦、单-或双-酰基氧化膦或者单-或双-酰基硫化膦。

因此, 本发明还涉及通过通式II的化合物与通式(XI)的卤化物反应制备通式I化合物的方法,



R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , Q, A 和 x 如上面所定义并且 X 如上面所定义但除 OR_{10} 之外,

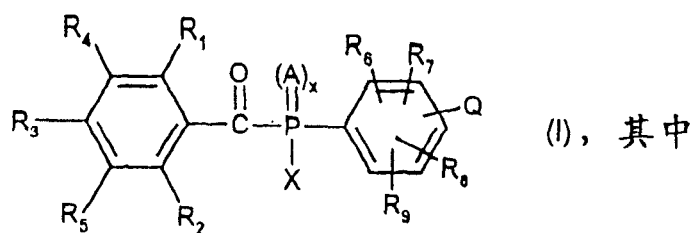


R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 和 Q 如上面通式I的定义并且 M 是 Na、Li 或 K,

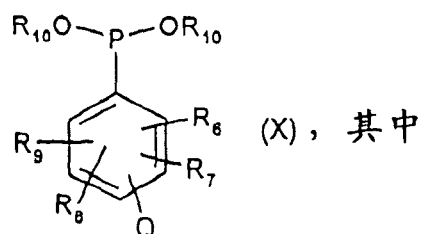
X-Hal (XI), 其中

X 如上面所定义, Hal 是卤素原子, 尤其是 Cl 或 Br, 并且, 当要制备其中 x 是 1 的通式I化合物时, 所获得的膦随后经氧化或硫化以分别生成相应氧化物或硫化物。

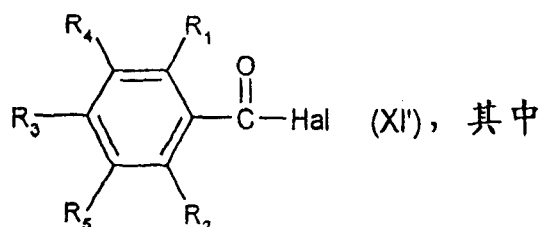
本发明还涉及通过通式X的化合物与通式(XI')的卤化物起反应制备通式I化合物的方法,



$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, Q, A$ 和 x 如上面所定义并且 X 是 OR_{10} 并且 R_{10} 如上面所定义,



$R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ 和 Q 如上面通式I的定义,



R_1, R_2, R_3, R_4 和 R_5 如上面所定义并且 Hal 是卤素原子, 尤其是 Cl 或 Br , 并且当要制备其中 x 是 1 的通式I的化合物时, 所获得的磷随后经氧化或硫化以分别生成相应氧化物或硫化物。

令人特别感兴趣的是这样的通式I和II的化合物, 其中 R_1 和 R_2 各自独立地是 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、 Cl 或 CF_3 , 尤其是甲基或甲氧基,

R_1 和 R_2 优选相同。

R_1 和 R_2 优选是 $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基。

通式I和II化合物中的 R_3, R_4 和 R_5 尤其各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 Cl 或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 更尤其是氢、甲基或甲氧基。

优选的是, R_3 是 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 尤其是甲基、甲

氧基或氢, 并且 R_4 和 R_5 是氢。

R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 R_5' 的优选含义类似地如针对 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 所描述的那些。

在通式I和II化合物中的 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 尤其各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基; OR_{10} 、苯基或卤素, 优选 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_1 \sim C_4$ -烷氧基、苯基或卤素。在通式I和II化合物中的 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 优选是氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 尤其是氢。

在通式I和II化合物中的 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 例如是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基, 或被氧间断一次或多次的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基, 优选 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 环戊基、环己基、苯基或苄基。

令人感兴趣的还有这样的化合物, 其中 R_{11} 和 R_{12} 例如是氢、 $C_1 \sim C_4$ 烷基、苯基或苄基, 或者被不连续的氧原子间断一次或多次并且是未取代的或取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基; 或 R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成哌啶子基、吗啉代、吡咯并或哌嗪基。优选的是, R_{11} 和 R_{12} 是 $C_1 \sim C_4$ 烷基或 R_{11} 和 R_{12} 合起来是吗啉代或吡咯并。

在通式 1 和II化合物中的 R_{13} 尤其是氢、苯基、 $C_1 \sim C_4$ 烷基或被 O 或 S 间断一次或多次并且是未取代的或取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_4$ 烷基, 优选是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基。

在通式II化合物中的 M 优选是氢或 Li, 尤其是 Li。

A 优选是 O。

令人特别感兴趣的是这样的通式I和II的化合物, 其中

R_1 和 R_2 各自独立地是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, OR_{10} 、 CF_3 或卤素;

R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 OR_{10} 或卤素;

R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 OR_{10} 、苯基或卤素;

R_{10} 是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、环己基、环戊基、苯基或苄基;

R_{13} 是氢或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基; 并且

在通式I的化合物中

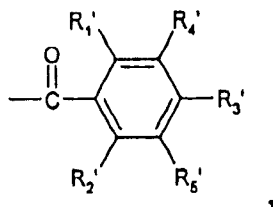
A 是 O; 并且

x 是 1; 并且

在通式II的化合物中

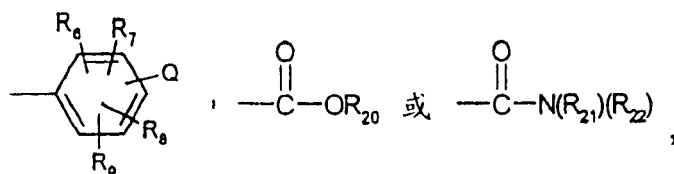
M 是氢或 Li。

同样特别令人感兴趣的还有这样的通式I和II的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 是甲基, X是基团



x 是 1 并且 A 是 O, 且 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢。

同样特别令人感兴趣的还有这样的通式I和II的化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 是甲基, x 是 1 并且 A 是 O, R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢并且 X 是 OR_{10} 或基团



基团 R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 如上面所定义。

同样特别令人感兴趣的是这样的通式I和II的化合物, 其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基, 或被不连续氧原子间断一次或多次的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基; 或者

R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成 5-或 6-元环, 它们还可包含氧原子。 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 优选是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基。

优选这样的通式I的化合物, 其中

A 是 O;

x 是 1;

Q 是 SR_{10} 或 $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 和 R_2 各自独立地是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 OR_{10} 、 CF_3 或卤素;

R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 OR_{10} 或卤素;

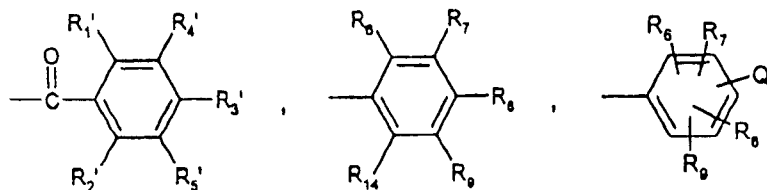
R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 OR_{10} 、卤素, 或者未取代或被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代一次或多次的苯基;

R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_3 \sim C_8$ 环烷基、 $C_2 \sim$

C_{12} 链烯基、苯基、苄基或者被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或取代上 OH 和/或 SH 的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基；或者 R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成 5-或 6-元环，其还可包含氧原子或 NR_{13} 基团；

R_{13} 是氢或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基；

X 是



或 OR_{10} 或 X 是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基，其是未取代或被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、

苯基、卤素、CN、 $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-R_{18}$ ， $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{18}$ 和/或被 $\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{18})(R_{19})$

取代一次或多次；或者 X 是 $C_2 \sim C_{24}$ 烷基，其被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、卤素、

$\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-R_{18}$ ， $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{18}$ 和/或被 $\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{18})(R_{19})$ 取代；或者 X 是 $C_1 \sim C_{24}$ 烷氧

基，其是不间断的或被 O、S 或 NR_{13} 间断一次或多次，并且是未取代

的或被 OR_{15} 、 SR_{15} 、 $N(R_{16})(R_{17})$ 、苯基、CN、 $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-R_{18}$ ， $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{18}$ 和/或被

$\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{18})(R_{19})$ 取代一次或多次；或 X 是 $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{10}$ ， $\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{18})(R_{17})$ ，

$\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{20}$ 或 $\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{21})(R_{22})$ ；或者 X 是 $C_2 \sim C_{24}$ 链烯基，其是未取代的

或被 $C_6 \sim C_{14}$ 芳基、CN、 $(CO)OR_{16}$ 或 $(CO)N(R_{18})(R_{19})$ 取代；

R_1' 和 R_2' 各自独立地具有赋予 R_1 和 R_2 的含义之一；并且

R_3' 、 R_4' 和 R_5' 各自独立地具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一；

R_{14} 具有赋予 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 的含义之一；

R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立地具有赋予 R_{10} 的含义之一；

R_{18} 和 R_{19} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_{24}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_3 \sim C_8$ 环烷基、苯基、苄基；或被 O 或 S 间断一次或多次的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基；

R_{20} 是被 OR_{15} 或卤素取代一次或多次的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；或者被不连

续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 或卤素取代一次或多次的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基; 或者 R_{20} 是 $C_2 \sim C_{20}$ 链烯基; 并且

R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是氢; 被 OR_{15} 、卤素、苯乙烯基、甲基苯乙烯基或者被 $-N=C=A$ 取代一次或多次的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基; 或者被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或者被 OR_{15} 、卤素、苯乙烯基或甲基苯乙烯基取代一次或多次的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基.

也优选这样的通式I或II的化合物, 其中

A 是 O;

x 是 0 或 1;

Q 是 SR_{10} 或 $N(R_{11})(R_{12})$;

R_1 和 R_2 各自独立地是 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

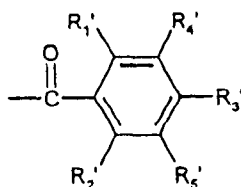
R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢;

R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是 $C_1 \sim C_4$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 链烯基或被不连续氧原子间断的 $C_2 \sim C_4$ 烷基; 或者

R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成 5-或 6-元环, 并且该环还可包含氧原子;

在通式I的化合物中

X 是



或 OR_{10} , 或 X 是未取代或被 OR_{15} 、苯基 $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-R_{10}$, $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{10}$ 和/或被

$\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{16})(R_{19})$ 取代一次或多次的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基; 或者 X 是被 O 间断一次

或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 、苯基、 $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-R_{10}$, $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{10}$ 和/或被

$\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{16})(R_{19})$ 取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基; 或者 X 是 $\overset{\text{A}}{\parallel} \text{C}-OR_{10}$, $\overset{\text{A}_1}{\parallel} \text{C}-N(R_{16})(R_{17})$,

$\text{—}\overset{\overset{\text{A}}{\parallel}}{\text{C}}\text{—OR}_{20}$ 或 $\text{—}\overset{\overset{\text{A}_1}{\parallel}}{\text{C}}\text{—N(R}_{21}\text{)(R}_{22}\text{)}$; 或者 X 是未取代或取代上 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、CN 或 $(\text{CO})\text{OR}_{15}$ 的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 链烯基;

R_1' 和 R_2' 各自独立地具有赋予 R_1 和 R_2 的含义之一;

R_3' 、 R_4' 和 R_5' 各自独立地具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一; 并且

R_{15} 、 R_{16} 和 R_{17} 各自独立地具有赋予 R_{10} 的含义之一;

R_{18} 和 R_{19} 各自独立地是氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基、苯基、苄基; 或者被 O 间断一次或多次的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 烷基;

R_{20} 是被 OR_{15} 取代一次或多次的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基; 或者被不连续氧原子间断一次或多次并且是未取代的或被 OR_{15} 取代一次或多次的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 烷基; 或者 R_{20} 是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 链烯基; 并且

R_{21} 和 R_{22} 各自独立地是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基; 并且在通式 II 的化合物中,

M 是 Li.

特别优选这样的通式 I 和 II 的化合物, 其中

A 是 O;

x 是 0 或 1;

Q 是 SR_{10} 或 $\text{N(R}_{11}\text{)(R}_{12}\text{)}$;

R_1 和 R_2 各自独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基;

R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基;

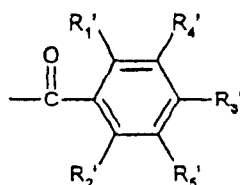
R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢;

R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, 或被不连续氧原子间断的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烷基; 或者

R_{11} 和 R_{12} 与和它们键合的氮原子一起构成 5-或 6-元环, 该环还可包含氧原子;

在通式 I 的化合物中,

X 是



, 或者苯基取代的 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

R_1' 和 R_2' 各自独立地具有赋予 R_1 和 R_2 的含义之一;

R_3' 、 R_4' 和 R_5' 各自独立地具有赋予 R_3 、 R_4 和 R_5 的含义之一; 并且在通式II的化合物中,

M 是 Li.

通式I的化合物是光引发剂, 可用于含有烯属不饱和键的化合物的光聚合反应。

因此, 本发明涉及一种可光聚合组合物, 它包含:

(a) 至少一种烯属不饱和可光聚合化合物和

(b) 作为光引发剂的至少一种通式I的化合物,

该组合物除了包含组分(b)之外还可包含其他光引发剂(c)和/或其他添加剂(d)。

在那些组合物中, 优选使用这样的通式I化合物, 其中 x 是 1, 尤其是那些其中 x 是 1 且 A 是氧的化合物。

该不饱和化合物可包含一个或多个烯属双键。它们可以是低分子量(单体)或者是较高分子量(低聚)的。具有双键的单体的例子是丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯和羟烷基酯, 例如, 丙烯酸的甲基、乙基、丁基、2-乙基己基和 2-羟乙基酯, 丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯和乙酯。令人感兴趣的还有以硅或氟改性的树脂, 例如, 硅氧烷丙烯酸酯。另一些例子是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯如醋酸乙烯酯, 乙烯基醚如异丁基乙烯基醚, 苯乙烯、烷基-和卤代-苯乙烯, N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯和偏二氯乙烯。

具有多个双键的单体的例子是乙二醇的二丙烯酸酯、丙二醇的二丙烯酸酯、新戊二醇的二丙烯酸酯、1,6-己二醇的二丙烯酸酯和双酚-A 的二丙烯酸酯、4,4'-双(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯、季戊四醇的三丙烯酸酯和季戊四醇的四丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、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、异氰脲酸三烯丙酯和异氰脲酸三(2-丙烯酰乙基)酯。

较高分子量(低聚)多不饱和化合物的例子是丙烯酸酯化环氧树脂、丙烯酸酯化或含乙烯基-醚-或含环氧基团的聚酯、聚氨酯和聚醚。

不饱和低聚物的另一些例子是这样的不饱和聚酯树脂，它们通常由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇生成并具有约 500~3000 的分子量。另外，也可使用乙烯基醚单体和低聚物，还有以聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧化物为主链的马来酸酯-封端的低聚物。带有乙烯基醚基团的低聚物和聚合物的组合，如 WO 90/01512 所描述的，尤其合适，而以马来酸和乙烯基醚官能化的单体的共聚物也在考虑之列。此类不饱和低聚物也可称作预聚物。

尤其合适的例如是烯属不饱和羧酸和多元醇和多环氧化物的酯，以及在链中或在侧基酯具有烯属不饱和基团的聚合物，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、在侧链中具有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物，还有一种或多种此类聚合物的混合物。

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

合适的多元醇是芳族以及特别是脂族和环脂族多元醇。芳族多元醇的例子是氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷，以及直链酚醛清漆和可溶酚醛树脂。多环氧化物的例子是基于所述多元醇，尤其是芳族多元醇，和表氯醇的那些。也适合作为多元醇的是在聚合物链中或在侧基中含有羟基基团的聚合物和共聚物，例如，聚乙烯醇及其共聚物，或聚甲基丙烯酸羟烷基酯或其共聚物。另一些合适的多元醇是具有羟端基的低聚酯。

脂族和环脂族多元醇的例子包括优选具有 2~12 个碳原子的亚烷基二醇，例如，乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或 1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二甘醇、三甘醇、分子量优选介于 200~1500 的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或 1,4-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、甘油、三(β-羟乙基)胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨醇。

多元醇可部分地或完全被一种或不同的不饱和羧酸酯化，部分酯中的游离羟基基团可进行改性，例如，被醚化，或者被其他羧酸酯化。

酯的例子是：

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基

丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、低聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二-和三-丙烯酸酯、1,4-环己醇(1,4-cyclohexane)二丙烯酸酯、分子量介于200~1500的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯及其混合物。

也适合作为组分(a)的是相同或不同的不饱和羧酸与优选具有2~6,尤其是2~4个氨基基团的芳族、环脂族和脂族多胺的酰胺。此类多胺的例子是乙二胺、1,2-或1,3-丙二胺、1,2-、1,3-或1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、辛二胺、十二烷二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、苯二胺、联苯二胺、二-β-氨基乙基醚、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和二(β-氨基乙氧基)-和二(β-氨基丙氧基)-乙烷。另一些合适的多胺是可在侧链中具有附加氨基基团的聚合物和共聚物以及具有氨端基的低聚酰胺。此类不饱和酰胺的例子是:亚甲基双丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、二亚乙基三胺三甲基丙烯酰胺、双(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、β-甲基丙烯酰氨基乙基甲基丙烯酸酯和N-[(β-羟基乙氧基)乙基]-丙烯酰胺。

合适的饱和聚酯和聚酰胺可衍生自例如,马来酸和二醇或二胺。马来酸可部分地被其他二羧酸替代。它们可与烯属不饱和共聚单体,例如苯乙烯,一起使用。聚酯和聚酰胺也可衍生自二羧酸和烯属不饱和二醇或二胺,尤其是具有例如6~20个碳原子的较长链的那些。聚氨酯的例子是由饱和二异氰酸酯与不饱和二醇,或不饱和二异氰酸酯与饱和二醇构成的那些。

聚丁二烯和聚异戊二烯及其共聚物是已知的。合适的共聚单体包括,例如,烯烃,例如,乙烯、丙烯、丁烯和己烯,(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯和氯乙烯。在侧链中具有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物也是已知的。例子是以直链酚醛清漆为基础的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物;以(甲基)丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟烷基衍生物的均聚-或共聚物;以及以(甲基)丙烯酸羟烷基酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚-和共聚物。

该可光聚合化合物可以其本身的形式或者以任何要求的混合物形式使用。优选使用多元醇(甲基)丙烯酸酯的混合物。

也可在本发明组合物中加入粘结剂,这在可光聚合化合物是液态或粘稠物质时尤其有利。粘结剂的用量例如可以是例如 5~95 wt%,优选 10~90 wt%,尤其是 40~90 wt%,以总固体为基准。粘结剂的选择可根据使用的领域及其要求的性质,例如,在水和有机溶剂系统中显影性,对基材的附着力和对氧的敏感性,来决定。

合适的粘结剂,例如是分子量介于约 5000~2 000 000,优选 10 000~1 000 000 的聚合物。例子是:丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚-和共聚物,例如,甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯);纤维素酯和醚,例如,纤维素乙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯、甲基纤维素、乙基纤维素;聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、环化生橡胶,聚醚如聚环氧乙烷、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/偏二氯乙烯共聚物,偏二氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯基酯的共聚物,聚醋酸乙烯、共聚(乙烯/醋酸乙烯)、聚合物如聚己内酰胺和聚(己二酰己二胺)、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丁二酸 1,6-己二醇酯。

不饱和化合物也可以与非-可光聚合成膜组分掺混使用。这些组分例如是物理干燥的聚合物或其在有机溶剂中的溶液,例如硝基纤维素或乙酰丁酸纤维素酯,但它们也可以是化学或热-固化树脂,例如,多异氰酸酯、多环氧化物或蜜胺树脂。可热固化树脂的伴随使用在所谓混杂体系中具有重要意义,此种体系可在第一步骤中实现光聚合,然后在第二步骤中借助热后处理实现交联。

本发明光引发剂也适合作为引发剂用于氧化-干燥体系的固化,

例如描述在《漆与涂料教科书》(Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen)卷III, 296~328, 出版社: W.A. Colomb in der Heenamann 公司, 柏林-Oberschwandorf(1976)。

该可光聚合混合物除了光引发剂之外还可包含各种各样添加剂(d)。其例子是热阻聚剂, 旨在防止过早聚合, 例如, 氢醌、氢醌衍生物、对甲氧基苯酚、 β -萘酚或空间位阻酚, 例如, 2,6-二(叔丁基)-对甲酚。为了延长黑暗贮存稳定性, 可使用, 例如, 铜化合物, 例如, 铜的环烷酸盐、硬脂酸盐或辛酸盐, 磷化合物, 例如, 三苯基磷、三丁基磷、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄酯、季铵盐化合物如四甲基氯化铵或三甲基苄基氯化铵, 或者羟胺衍生物, 例如, N,N-二乙基羟胺。为在聚合反应期间排除大气氧, 可加入石蜡或类似的蜡状物质, 它们不溶于该聚合物并在聚合开始时泳移到表面从而形成透明表面层, 借以防止空气的进入。同样可能的是施涂不透氧的层。作为光稳定剂, 可以加入紫外吸收剂, 例如, 羟苯基苯并三唑、羟苯基二苯酮、草酸酰胺或羟苯基-s-三嗪类的那些。此类化合物可单独或者以其混合物形式使用, 配合或不伴随使用空间位阻胺(HALS)。

下面是此类紫外吸收剂和光稳定剂的例子:

1、2-(2'-羟苯基)-苯并三唑, 例如, 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)-苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟苯基)苯并三唑; 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)-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'-羟苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)-苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟苯基)-苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-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'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟苯基]-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$, 其中 $R=3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

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

3、未取代或取代的苯甲酸的酯, 例如, 4-叔丁基-苯基水杨酸酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

4、丙烯酸酯, 例如, α -氟基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯或异辛酯、 α -甲氧基羰基肉桂酸甲酯、 α -氟基- β -甲基-对-甲氧基肉桂酸甲酯或丁酯、 α -甲氧基羰基-对-甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲氧基羰基- β -氟基乙烯基)-2-甲基-二氢吡啶。

5、空间位阻胺, 例如, 双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯; 1-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪的缩合产物; 三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁四酸酯(butanetetraoate)、1,1'-(1,2-亚乙基)-双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)、4-苯甲酰-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)-丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯; N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与 4-吗啉代-

2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物; 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氯丙基氨基)乙烷的缩合产物; 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与 1,2-双(3-氯丙基氨基)乙烷的缩合产物; 8-乙酰-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]-癸-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-双[N-(1-环己烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-正丁氨基]-6-(2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪; 2,4-双[1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基]-丁氨基]-6-氯-s-三嗪与 N,N'-双(3-氯丙基)乙二胺的缩合产物。

6、草酸二酰胺, 例如, 4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基 N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基 N,N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺、N,N'-双(3-二甲氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基 N,N'-草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基 N,N'-草酰二苯胺的混合物, 以及邻-和对-甲氧基-以及邻-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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基-苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 2-[4-十二烷氧基/十三烷氧基-(2-羟丙基)氧基-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

8、亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如, 亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基-二烷基酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二(十八烷基)-季戊二醇的二亚磷

酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双-异癸氧基-季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯、三(十八烷基)山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂环磷烷(phosphocine)、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二-氧杂环磷烷、双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯和双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。

适合作组分(d)的紫外吸收剂和光稳定剂的例子包括“Krypto-UVA”描述在,例如,EP 180 548 中。也可使用潜紫外吸收剂,例如描述在Hida等人的《RadTech Asia 97》,1997,212页。

本领域惯用添加剂,例如,抗静电剂、流动改进剂和增粘剂,也可使用。

为加速光聚合反应,作为进一步的添加剂(d)可加入各种各样胺,例如,三乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、对-二甲氧基苯甲酸乙酯或米蚩酮。胺的作用可通过加入二苯酮型芳族酮来加强。适合用作捕氧剂的胺例如是取代的N,N-二烷基苯胺,如EP 339 841 中描述的。另一种加速剂、助引发剂和自动-氧化剂是硫醇、硫醚、二硫化物和磷,如描述在EP 438 123 和GB 2 180 358 中。还可在本发明组合物中加入本领域惯用的链转移剂。例子是硫醇、胺和苯并噻唑。

光聚合也可通过,作为进一步的添加剂(d),加入能移动或拓宽光谱感光度的光敏剂而加速。这些尤其包括芳族羰基化合物,例如,二苯酮、噻吨酮,尤其包括异丙基噻吨酮,蒽醌和3-酰基香豆素衍生物,三联苯、苯乙烯基酮类以及3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉、樟脑醌和曙红、碱性苾香红和四碘荧光素染料。

例如,上面提到的胺也可看作光敏剂。

此类光敏剂的另一一些例子是

1、噻吨酮

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-氧基噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-苯基磺酰噻吨酮、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、N-烯丙基噻吨酮-3,4-二羧酰亚胺、N-辛基噻吨酮-3,4-二羧酰亚胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)-噻吨酮-3,4-二羧酰亚胺、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、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-丙氯化铵;

2、二苯酮

二苯酮、4-苯基二苯酮、4-甲氧基二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二甲基二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二乙氧基二苯酮、4-甲基二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-(4-甲基噻吩基)-二苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-(2-羟乙基硫代)-二苯酮、4-(4-甲苄基硫代)-二苯酮、4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲烷氯化铵、2-羟基-3-(4-苯甲酰基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙氯化铵一水合物、4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)-二苯酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基-苯甲烷氯化铵;

3、3-酰基香豆素

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-双[5,7-二(丙氧基)香豆素]、3,3'-羰基-双(7-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基-双(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(烯丙基氧基)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-噻吩基(thienoyl)香豆素、3-(4-氰基苯甲酰)-5,7-二甲氧基香豆素;

4、3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉

3-甲基-2-苯甲酰亚甲基- 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、其他羰基化合物

乙酰苯、3-甲氧基乙酰苯、4-苯基乙酰苯、苯偶酰、2-乙酰基萘、2-萘甲醛、9,10-蒽醌、9-蒽酮、二苯并环庚酮、咕吨酮、2,5-双(4-二乙基氨基苄叉)-环戊酮、 α -(对-二甲氨基苄叉)甲酮,例如,2-(4-二甲基氨基-苄叉)二氢茚-1-酮或3-(4-二甲基氨基苄基)-1-二氢茚-5-基-丙烯酮、3-苯基硫代邻苯二甲酰亚胺、N-甲基-3,5-二(乙基硫代)邻苯二甲酰亚胺。

该固化过程,尤其在着色的组合物(例如,加入了二氧化钛的组合物)的情况下,还可通过加入,作为添加剂(d),某种在热条件下生成自由基的组分,例如,一种偶氮化合物,例如,2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、三氮烯、苯并噻二唑、五氮杂二烯或过氧化物,例如,过氧化氢或过氧碳酸盐,例如,叔丁基过氧化氢,例如描述在 EP 245 639 中的那些。

本发明组合物还可包含作为其它添加剂(d)的含光致还原染料,例如,咕吨、苯并咕吨、苯并噻吨、噻嗪、焦宁、卟啉或吡啶染料和/或可辐照裂解三卤甲基化合物。类似的组合物例如描述在 EP 445 624 中。

其他常用添加剂(d)——根据预定用途而定——是:荧光增白剂、填料、颜料,白色和彩色颜料,着色剂、抗静电剂、润湿剂或流动促进剂。

为使粘稠和着色的涂料固化,适宜加入玻璃微珠或粉碎的玻璃纤维,例如描述在 US 5 013 768 中。

该配制物还可包含着色剂和/或白色或彩色颜料。视预定用途而定,无机和有机颜料均可使用。此类添加剂乃是本领域技术人员已知的;某些范例是二氧化钛颜料,例如金红石或锐钛矿型的,炭黑、氧化锌,例如,锌白、氧化铁,例如氧化铁黄,氧化铁红,铬黄、铬绿、

镍钛黄、群青蓝、钴蓝、钒酸铋、镉黄和镉红。有机颜料的例子是单-或双-偶氮颜料，还有其金属配合物，酞菁颜料、多环颜料，例如，菲、蒽醌、硫靛、喹吡啶酮或三苯甲烷颜料，还有二酮-吡咯并-吡咯、异吲哚啉酮，例如，四氯异吲哚啉酮、异吲哚啉、二噁嗪、苯并咪唑酮和喹啉并酞酮颜料。颜料可单独或者以其混合物形式用于配制物中。

视预定用途而定，颜料在配制物中按本领域常用数量加入，例如，介于 0.1 ~ 60 wt%，0.1 ~ 30 wt%，或 10 ~ 30 wt%，以总质量为基准。

本发明配制物还可包含，例如，种类繁多的有机着色剂。例子是偶氮染料、次甲基染料、蒽醌染料和金属配合物染料。常用浓度例如介于 0.1 ~ 20%，尤其是 1 ~ 5%，以总质量为基准。

视所用配制物而定，也可使用能中和酸的化合物，尤其是胺作为稳定剂。合适的体系描述在，例如，JP-A 11-199610 中。例子是吡啶及其衍生物，N-烷基-或 N,N-二烷基-苯胺、吡嗪衍生物、吡咯衍生物等。

决定添加剂的选择的因素包括预定应用领域和该领域所要求的性质。上面描述的添加剂 (d) 乃是本领域常用的并相应地根据本领域习惯用量使用。

附加添加剂在本发明配制物中的比例例如介于 0.01 ~ 10 wt%，例如，0.05 ~ 5 wt%，尤其是 0.1 ~ 5 wt%。

本发明还涉及包含，作为组分 (a)，至少一种在水中溶解或乳化的烯属不饱和可光聚合化合物的组合物。此类辐照-可固化预聚物水分散体以多种形式市售供应，并应理解为由水和至少一种分散于其中的预聚物组成的分散体。此种体系中的水的浓度例如介于 20 ~ 80 wt%，尤其是 30 ~ 60 wt%。该辐照-可固化预聚物或预聚物的混合物以例如，95 ~ 20 wt%，尤其是 70 ~ 40 wt% 的浓度存在。在此类组合物中，所提到的水与预聚物的百分率之和在每种情况下将是 100，而助剂和添加剂，将根据预定用途以各种不同数量存在，并另外附加在此基础上。

该辐照-可固化成膜预聚物，分散或者，在许多情况下溶解在水中，是单-或多-官能烯属不饱和预聚物，可由自由基引发，该预聚物本身已知呈预聚物水分散体形式并且包含，例如，0.01 ~ 1.0 mol 可

聚合双键每 100 g 预聚物,并具有例如,至少 400,尤其是 500~10 000 的平均分子量。然而,具有更高分子量的预聚物也适合,具体视预定用途而定。

例如,可使用酸值最高 10 的含可聚合 C-C 双键聚酯、含可聚合 C-C 双键聚醚;含每分子含至少两个环氧基团的多环氧化物与至少一种 α, β -烯属不饱和羧酸的含羟基反应产物;含有 α, β -烯属不饱和丙烯酸基团的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和丙烯酸共聚物,正如 EP 12 339 中所描述的。这些预聚物的混合物也可使用。合适的还有 EP 33 896 中描述的可聚合预聚物,它们是平均分子量至少 600、羧基基团含量 0.2~15%和每 100 g 预聚物可聚合 C-C 双键含量 0.01~0.8 mol 的硫醚加成物。其他合适的基于特定(甲基)丙烯酸烷基酯聚合产物的水分散体描述在 EP 41 125,而合适的聚氨酯丙烯酸酯的可水分散、射线可固化预聚物则可见诸于 DE 2 936 039。

作为另一些添加剂,此种射线可固化预聚物水分散体可包含上面描述的附加添加剂(d),就是说,例如,分散剂、乳化剂、抗氧化剂、光稳定剂、着色剂、颜料、填料,例如滑石、石膏、硅酸、金红石、炭黑、氧化锌、氧化铁、反应加速剂、流动剂、滑爽剂、润湿剂、增稠剂、消光剂、消泡剂以及其他表面涂层技术中惯用的附加物。合适的分散剂包括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、聚乙烯基吡咯烷酮和纤维素醚。作为乳化剂,可使用非离子以及,恰当的话,离子乳化剂。

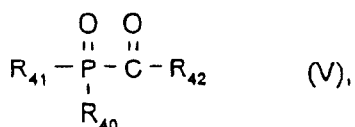
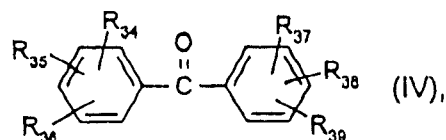
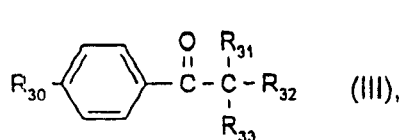
本发明式I的光引发剂也可以水溶液形式分散并以该分散形式加入到待固化的混合物中。当加入适当非离子或者,恰当的话,离子乳化剂时,本发明式II或III的化合物可通过混合并,例如,在水中研磨,形成可用作例如光引发剂,尤其是用于上面描述的可光致固化含水混合物的稳定乳液并以此结合进去。

在某些情况下,有利的是使用二或多种本发明光引发剂的混合物。当然,也可使用与已知光引发剂的混合物,例如,与樟脑醌、二苯酮、二苯酮衍生物、乙酰苯、乙酰苯衍生物,例如, α -羟基环烷基苯基酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、二烷氧基乙酰苯、 α -羟基-或 α -氨基-乙酰苯,例如, (4-甲基硫代苯甲酰基)-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

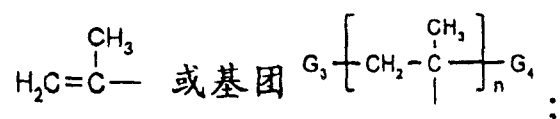
-1,3-二氧戊环、苯偶因烷基醚和苯偶酰缩酮,例如,苯偶酰二甲基缩酮、乙醛酸苯酯及其衍生物,二聚乙醛酸苯酯、过氧酯,例如,二苯酮四羧酸过氧酯,例如,描述在 EP 126 541,单酰基氧化膦,例如,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、双酰基氧化膦,例如,双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦、三酰基氧化膦;卤代甲基三嗪,例如,2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烯基]-4,6-双-三氯甲基[1,3,5]三嗪、2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-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,六芳基双咪唑/助引发剂体系,例如,邻氯六苯基-双咪唑与2-巯基苯并噻唑的组合;二茂铁化合物或二茂钛,例如,二环戊二烯基-双(2,6-二氯-3-吡咯并-苯基)钛;O-酰基肟酯化合物,例如描述在 GB 2 339 571 中。作为助引发剂,也可使用硼酸盐化合物。

当本发明光引发剂被用于混杂体系(就此而论,指的是自由基和阳离子固化体系的混合物)中时,除了按照本发明的自由基硬化剂之外,还使用阳离子光引发剂,例如,过氧化苯甲酰(其他合适的过氧化物描述在 US 4 950 581, 19 栏, 17~25 行),芳族铈、磷鎓或碘鎓盐,例如在 US 4 950 581, 18 栏, 60 行~19 栏, 10 行,或者环戊二烯基芳烃-铁(II)配合物盐,例如, (η^6 -异丙基苯) (η^5 -环戊二烯基) 铁(II) 六氟磷酸盐或基于肟的光潜酸,例如描述在 GB 2 348 644、US 4 450 598、US 4 136 055、WO 00/10972 和 WO 00/26219。

本发明还涉及这样的组合物,其中附加光引发剂(c)是通式 III、IV、V 和/或 VI 的化合物



R_{30} 是氢、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷氧基、 $-OCH_2CH_2-OR_{47}$ 、吗啉代、 SCH_3 、基团



n 具有 2~10 的数值;

G_3 和 G_4 各自独立地是聚合单元的端基, 尤其是氢或 CH_3 ;

R_{31} 是羟基、 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基、吗啉代、二甲基氨基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ 烷基;

R_{32} 和 R_{33} 各自独立地是氢、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、苯基、苄基、 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ 烷基, 或者 R_{32} 和 R_{33} 与它们所键合的碳原子一起构成环己基环;

m 是 1~20 的数;

其中 R_{31} 、 R_{32} 和 R_{33} 不同时是 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ 烷基;

R_{47} 是氢、 $\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH=CH_2$ 或 $\overset{\overset{O}{||}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$;

R_{34} 、 R_{36} 、 R_{37} 和 R_{38} 各自独立地是氢或甲基;

R_{35} 和 R_{39} 是氢、甲基或苯硫基、苯硫基的苯环是未取代的或者在 4-、2-、2,4-或 2,4,6-位置被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的;

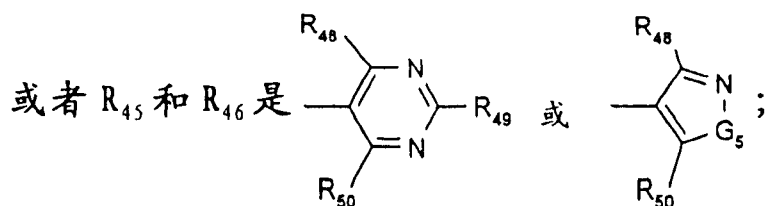
R_{40} 和 R_{41} 各自独立地是 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基, 这些基团是未取代的或被卤素、 $C_1 \sim C_{12}$ -烷基和/或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基取代的, 或 R_{40} 和 R_{41} 是含 S-或 N-的 5-或 6-元杂环或 $-(CO)R_{42}$;

R_{42} 是环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基、这些基团是未取代的或者被卤素、 $C_1 \sim C_4$ 烷基和/或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代的, 或者 R_{42} 是含 S-或 N-的 5-或 6-元杂环;

R_{43} 和 R_{44} 各自独立地是环戊二烯基, 其是未取代的或者被 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{18}$ 烷氧基、环戊基、环己基或卤素单-、二-或三-取代的;

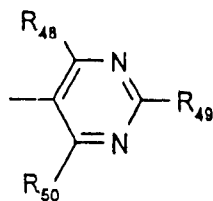
R_{45} 和 R_{46} 各自独立地是苯基, 在钛-C 键的两个邻位中至少之一被氟原子或 CF_3 取代并且可包含, 作为芳环上的其它取代基, 多氧杂烷基或吡咯啉基, 其是未取代的或者被一个或两个 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基甲基、吗啉代甲基、 $C_2 \sim C_4$ 链烯基、甲氧基甲基、乙氧

基甲基、三甲基甲硅烷基、甲酰基、甲氧基或苯基取代基取代,



R_{48} 、 R_{49} 和 R_{50} 各自独立地是氢、卤素、 $C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、被 1~4 个氧原子间断的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷氧基、环己氧基、环戊氧基、苯氧基、苄氧基, 或苯基或联苯基, 其各自是未取代的或者被 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、卤素、苯硫基或被 $C_1 \sim C_4$ 烷硫基取代,

其中 R_{48} 和 R_{50} 不同时是氢并且在基团



中, 至少一个基团 R_{48} 或 R_{50} 是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、被 1~4 个氧原子间断的 $C_2 \sim C_{12}$ 烷氧基、环己氧基、环戊氧基、苯氧基或苄氧基;

G_5 是 O、S 或 NR_{51} ; 并且

R_{51} 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基、苯基或环己基。

R_{30} 作为 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基可具有前面针对式 I 化合物所描述的不同含义。 R_{32} 和 R_{33} 作为 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 和 R_{31} 作为 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 也可具有上面描述的不同含义, 只要遵守相应的碳原子数规定。

$C_1 \sim C_{18}$ 烷氧基是, 例如, 支化或未支化的烷氧基, 例如, 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、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、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。

$C_2 \sim C_{12}$ 烷氧基具有上面给出的含义, 只要在适当的碳原子数范围内。

$C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基在适当碳原子数范围内具有上面给出的含义, 优选癸氧基、甲氧基和乙氧基, 尤其是甲氧基和乙氧基。

基团 $-O(CH_2CH_2O)_m-C_1 \sim C_{16}$ 烷基代表 1~20 个连续环氧乙烷单元, 其链以 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基基团结尾。优选的是, m 介于 1~10, 例如, 1~8, 尤其是 1~6。环氧乙烷单元链优选以 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团结尾, 例如, 以 $C_1 \sim C_8$ 烷基基团, 尤其是以 $C_1 \sim C_4$ 烷基基团结尾。

R_{35} 作为取代的苯硫基环优选是对甲苯硫基。

R_{40} 和 R_{41} 作为 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基是直链或支链的并且例如是 $C_1 \sim C_{12}$ -, $C_1 \sim C_8$ -, $C_1 \sim C_6$ -或 $C_1 \sim C_4$ -烷基。例子是如上面所给出的。 R_{40} 作为烷基, 优选是 $C_1 \sim C_8$ 烷基。

R_{40} 、 R_{41} 和 R_{42} 作为取代的苯基, 是在苯环上单~五取代的, 例如, 单-、二-或三-取代的, 尤其是三-或二-取代的。取代的苯基、萘基或联苯基是取代的, 例如, 被直链或支链 $C_1 \sim C_4$ 烷基, 例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基, 或者被直链或支链 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基, 例如, 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, 优选被甲基或甲氧基取代。

当 R_{40} 、 R_{41} 和 R_{42} 是含 S-或 N-的 5-或 6-元杂环的环时, 它们例如是噻吩基、吡咯基或吡啶基。

在术语二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基甲基中, $C_1 \sim C_{12}$ 烷基具有上面给出的同样含义。

$C_2 \sim C_{12}$ 链烯基是直链或支链的, 可以是单-或多取代的并且例如是烯丙基、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-己烯基或 1-辛烯基, 尤其是烯丙基。

$C_1 \sim C_4$ 烷硫基是直链或支链的, 并且例如是甲硫基、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。

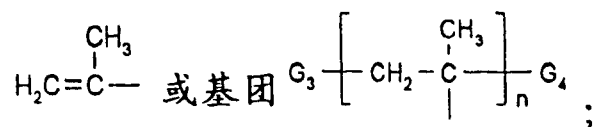
$C_2 \sim C_4$ 链烯基例如是烯丙基、甲基烯丙基、1-丁烯基或 2-丁烯基。

卤素是氟、氯、溴或碘, 优选氟、氯或溴。

术语聚氧杂烷基包括被 1~9 个氧原子间断的 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基, 代表, 例如, 下列结构单元: CH_3-O-CH_2- 、 $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3O[CH_2CH_2O]_y-$, 其中 $y=1 \sim 9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ 和 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 。

优选这样的组合物, 其中

R_{30} 是氢、 $-OCH_2CH_2-OR_{47}$ 、吗啉代、 SCH_3 、基团



R_{31} 是羟基、 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基、吗啉代或二甲基氨基；

R_{32} 和 R_{33} 各自独立地是 $C_1 \sim C_4$ 烷基，苯基、苄基或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷氧基，或者 R_{32} 和 R_{33} 与它们所键合的碳原子一起构成环己基环；

R_{47} 是氢或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；

R_{34} 、 R_{35} 和 R_{36} 以及 R_{37} 、 R_{38} 和 R_{39} 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基；

R_{40} 是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、未取代的苯基，或者被 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基和/或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基取代的苯基；

R_{41} 是 $(\text{CO})R_{42}$ ；并且

R_{42} 是被 $C_1 \sim C_4$ 烷基和/或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代的苯基。

优选的式III、IV、V和VI化合物是 α -羟基环己基二苯酮或2-羟基-2-甲基-1-苯基-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、偶苯酰二甲基缩酮、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊-1-基)氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦和二环戊二烯基-双(2,6-二氟-3-吡咯并)钛。

也优选这样的组合物，其中在式III中， R_{32} 和 R_{33} 各自独立地是 $C_1 \sim C_6$ 烷基，或者与它们键合的碳原子一起构成环己基环并且 R_{31} 是羟基。

式I化合物(=光引发剂组分(b))在与式III、IV、V和/或VI(=光引发剂组分(c))化合物的混合物中所占比例介于5~99%，例如，20~80%，优选25~75%。

重要的还有这样的组合物，其中在式III化合物中， R_{32} 和 R_{33} 相同并且是甲基并且 R_{31} 是羟基或异丙氧基。

同样也优选其中包含式I化合物和式V化合物的组合物，其中

R_{40} 是未取代或被1~3个 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基，和/或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基取代基取代的苯基，或者是 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基；

R_{41} 是基团 $(\text{CO})R_{42}$ 或苯基；并且

R_{42} 是被 1~3 个 $C_1 \sim C_4$ 烷基或 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代基取代的苯基。

具有特殊意义的是如上描述的组合物，它包含式 I、III、IV、V 和/或 VI 的光引发剂混合物，并且在室温下呈液态。

通式 III、IV、V 和 VI 的化合物的制备对于本领域技术人员来说通常是已知的，并且某些有市售供应。通式 III 的低聚化合物的制备描述在，例如，EP 161 463 中。有关通式 IV 的化合物的制备可见诸于，例如，EP 209 831。通式 V 的化合物的制备描述在，例如，EP 7508、EP 184 095 和 GB 2 259 704 中。通式 VI 的化合物的制备描述在，例如，EP 318 894、EP 318 893 和 EP 565 488 中。

可光聚合组合物包含的引发剂含量有利地为 0.05~20 wt%，例如，0.05~15 wt%，优选 0.1~5 wt%，以组合物为基准。所给出的光引发剂的用量涉及所有加入的引发剂之和，若使用其混合物的话，就是说既涉及光引发剂 (b) 也涉及引发剂 (b)+(c)。

本发明化合物，其中 X 是含硅氧烷基团者，尤其适合作表面涂料的光引发剂，尤其是用于汽车罩面漆。此种光引发剂不是被尽可能均匀地分布到待固化配方中，而是选择性地集中在待固化涂层的表面；就是说引发剂选择性地朝配方表面取向。

该可光聚合组合物可用于各种各样的目的，例如，作为印刷油墨，例如，网目印刷油墨、苯胶印刷油墨和胶印油墨，作为清漆、作为彩色涂层、作为白色涂层，例如，用于木材或金属，作为粉末涂料、尤其作为纸、木材、金属或塑料的涂料，作为日光可固化漆用于标记结构和路面，用于照相复制过程，用于全息记录材料，用于图象记录方法或生产可利用有机溶剂或利用碱性水介质显影的印版，用于生产网目印刷蒙版、作为牙科充填配混料，作为粘合剂，作为压敏粘合剂，作为层合树脂，作为光刻胶，例如，防电镀层、作为蚀刻光刻胶或永久光刻胶，既包括液体也包括干膜，作为可光构筑电介质，以及作为焊料掩膜用于电子线路，在滤色器生产中作为光刻胶用于任何类型显示屏或者用于在等离子显示器和电致发光显示器的制造中产生各种结构，用于光开关、光栅(干涉光栅)的生产，用于通过本体固化(在透明模具内的紫外固化)或者按照立体石版印刷方法，例如描述在 US 4 575 330 中，来制造三维制品，用于制造复合材料(例如，苯乙烯聚酯，其中可包括玻璃纤维和/或其他纤维和其他附加物)，以及其他厚层

(thick-layered) 组合物, 用于电子元件的涂层或密封或者作为光纤的涂层。该组合物也适合生产光学透镜, 例如, 隐形眼镜或 Fresnel (菲涅耳) 透镜, 还可制造医疗器械、辅助器或植入物。

该组合物也适合制备具有热致变性质的凝胶。此类凝胶描述在, 例如, DE 197 00 064 和 DE 678 534 中。

该组合物也可用于干膜漆, 例如描述在《漆和涂料工业》1997-04, 72 或《塑料世界》卷 54, 第 7 期, p. 48 (5)。

本发明的化合物也可作为引发剂用于乳液、珠状或悬浮聚合, 或者作为用于固定液晶单体或低聚物取向态的聚合步骤的引发剂或者作为将染料固定在有机材料上的引发剂。

在表面涂层中, 常常使用预聚物与多不饱和单体, 其中也包含单不饱和单体, 的混合物, 特别是, 该预聚物决定了表面涂层膜的性质, 因此本领域技术人员能够通过改变预聚物来影响固化膜的性质。多不饱和单体起到交联剂的作用, 从而赋予表面涂层膜不溶解性。单不饱和单体作为活性稀释剂, 利用它可降低粘度而不需要使用溶剂。

不饱和聚酯树脂一般地与单不饱和单体, 优选苯乙烯, 一起用于双组分体系中。作为光刻胶, 常常使用特殊单组分-体系, 例如, 聚马来酰亚胺、polychalcone 或聚酰亚胺, 例如描述在 DE 2 308 830 中。

本发明化合物及其混合物也可作为自由基光引发剂或光引发体系用于辐照-可固化粉末涂料。粉末涂料可基于固体树脂和含活性双键的单体, 例如, 马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺或其混合物。一种自由基紫外-可固化粉末涂料可通过使不饱和聚酯树脂与固体丙烯酰胺(例如, 甲基丙烯酰氨基乙醇酸甲酯)和本发明自由基光引发剂混合来制备, 例如描述在论文“粉末涂料的辐照固化”会议论文集, Radtech Europe 1993, 作者 M. Wittig 和 Th. Gohmann。类似地, 自由基紫外可固化粉末涂料可通过不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚以及本发明光引发剂(或光引发剂混合物)的混合来制备。粉末涂料还可包含粘结剂, 例如描述在 DE 4 228 514 和 EP 636 669。该紫外-可固化粉末涂料还可包含白色或彩色颜料。例如, 尤其是金红石/二氧化钛可按最高约 50 wt% 的浓度使用, 结果获得一种具有良好遮光能力的固化粉末涂层。该方法通常包括静电喷

涂粉末到基材，例如，金属或木材上，加热以熔融粉末，并在形成光滑漆膜之后，用紫外线和/或可见光辐射-固化该涂层，例如采用中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯。辐照-可固化粉末涂料与相应热固化涂料相比的优点在于，粉末颗粒熔融以后的流动时间可根据要求延长，从而保证获得平滑、高光泽涂层。不同于热固化体系，辐照-可固化粉末涂料可配制在较低温度熔融而不产生缩短其使用寿命的不希望的效果。正因为如此，它们也适合作为热敏基材用的涂料，例如木材或塑料用的。

除了本发明光引发剂之外，粉末涂料配方（配制物）还可包含紫外吸收剂。适当的例子在上面第1~8点中已给出。

本发明光固化组合物适合，例如，作为所有类型基材用的涂料，例如，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、聚烯烃和乙酸纤维素酯，尤其是薄膜形式的，还有金属，例如，铝、铜、镍、铁、锌、镁或钴以及 GaAs、Si 或 SiO₂，其上还可施加保护层或者通过以图象方式曝光施加图象。

基材可用施用液态组合物、溶液或悬浮体于基材上来施涂。溶剂及其浓度的选择主要取决于组合物的本性和涂布方法。溶剂应为惰性的，就是说它不应参与与诸组分的任何化学反应，并且应能够在涂布操作后一经干燥便被除掉。合适的溶剂包括，例如，酮、醚和酯，例如，甲基乙基酮、异丁基甲基甲酮、环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮、二噁烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯和 3-乙氧基丙酸乙酯。

配制物采用已知涂布方法均匀地涂布到基材上，例如采用旋涂、浸涂、刮刀涂布、帘涂、刷涂或喷涂，尤其是通过静电喷涂和反向辊涂布，还有电泳沉积。也可将该感光层涂布到暂时柔性载体上，随后例如，通过层合转移将该层涂布到最终基材上。

涂布量（层厚）和基材（层载体）的本性取决于所要求的应用领域。本领域技术人员熟悉具体应用领域，例如，光刻胶、印刷油墨或油漆，的适宜层厚。层厚的范围一般包括约 0.1 μm ~ 大于 10 mm，具体取决于应用领域。

本发明辐照-敏感组合物例如可用作感光度非常高并且可在碱性

水介质中显影而不溶胀的负性光刻胶。它们适合用作电子领域的光刻胶，例如，防电镀涂层、防蚀层、既包括液体也包括干膜，防钎焊层，防蚀层用于生产滤色器以制造任何类型显示屏，或者在等离子显示器和电致发光显示器制造中形成各种结构，用于生产印版，例如，胶印版，用于制造凸版印刷，平版印刷、凹版印刷、苯胺印刷或网目印刷版的印刷版，用于制造浮凸拷贝，例如，制备盲字文本、用于制备模具，用于模塑件的蚀刻或者在集成电路生产中用作微光刻胶。该组合物也可用作光构筑电介质，用于材料的封装或者作为电脑芯片、印刷电路和其他电气或电子元件生产中的绝缘涂层。相应地，可能的层载体和涂布基材的加工条件各不相同。

本发明化合物还用于生产单-或多层材料用于图象记录或图象的复制(拷贝、复照)，成品可以是单色或多色的。这些材料还可用于彩色测试系统。在此种技术中，也可使用含有微胶囊的配制物，用于涂布图象。曝光步骤随后可实施热处理步骤。此种系统和技术及其应用描述在，例如，US 5 376 459 中。

照相信息记录被用于，例如，聚酯、纤维素乙酸酯或塑料-涂层纸的箔；用于胶版印刷印版(blocks)，例如，经特殊处理的铝，用于生产印刷电路，例如，包铜层合物以及用于在硅晶片上生产集成电路。照相材料和胶版印刷印版采用的习惯厚度一般介于约 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ ，用于印刷电路采用 $1.0\ \mu\text{m}$ ~ 约 $100\ \mu\text{m}$ 。

基材经涂布以后，通常借助干燥除掉溶剂，从而在支持体上留下光刻胶层。

术语“图象方式”曝光涵盖采用具有规定图案的光掩模，例如，透明胶片，曝光采用从涂布基材表面上方掠过的激光束，例如，由电脑控制并且以产生图象的方式实施；以及以电脑控制的电子束辐照。也可采用逐象素(pixel by pixel)活化以产生数字图象的液晶掩膜，例如描述在 Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre 的 (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry) 1997, 107, pp. 275 ~ 281 和 K.P. Nicolay 的 (Offset Printing) 1997, 6, pp. 34 ~ 37。

共轭聚合物，例如，聚苯胺，可通过掺入质子由半导体状态转变为导电状态。本发明光引发剂也可用于含此种聚合物的聚合物组合物

的图象曝光，从而形成嵌在绝缘材料(非曝光区)内的导电结构(辐照区域)。此类材料可用于，例如，作为接线元件或连接元件以生产电气或电子元件。

材料经图象曝光以后，在显影之前，它可有利地接受相对短时间的热处理。热处理期间，仅曝光区域发生热固化。采用的温度一般介于 50~150℃，优选 80~130℃；热处理时间一般介于 0.25~10 min。

光固化组合物也可用于生产印版或光刻胶层的方法中，例如描述在 DE 4 013 358 中。在此种方法中，图象方式曝光之前，期间或以后，不用掩膜，组合物被短时间暴露于至少 400 nm 波长的可见光。曝光并光热处理之后，感光涂层的未曝光区域利用显影剂按照本身已知的方式而被除去。

如上所述，本发明组合物可在碱性水介质中显影。合适的碱性显影水溶液尤其是氢氧化四烷基铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。要求的话，相对少量润湿剂和/或有机溶剂可加入到这些溶液中。可少量加入到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、丙酮以及此类溶剂的混合物。

光固化对于印刷油墨具有重要意义，因为粘结剂的干燥时间是生产照相产品速度的决定因素，应当在数分之一秒的数量级。紫外固化油墨对于网目印刷、苯胺印刷和胶印特别重要。

正如上面所提到的，本发明混合物也非常适合印版的生产。用于此种领域，可使用，例如下列成分的混合物：可溶性直链聚酰胺或苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/异戊二烯生橡胶、具有羧基基团的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇或聚氨酯丙烯酸酯与可光聚合单体，例如，丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及光引发剂。由这些体系制成的膜或版(湿或干)透过原版的负片(或正片)进行曝光，随后用适当溶剂洗脱未固化部分。

另一个光固化应用领域是金属涂层，例如用于在片材和管材上施加罩面，罐或瓶的封闭，以及在塑料涂层，例如，在 PVC 基地板或墙壁覆盖物上进行光固化。纸涂层光固化的例子包括在标签、记录套或书籍封面上施加无色罩面层。

有趣的还有本发明化合物在由复合材料制成的模塑件的固化方面的应用。该复合材料由浸渍了光固化配制物的自支撑基材，例如，机

织玻璃纤维，或者例如植物纤维[参见 K.-P. Mieck, T. Reussmann, 《塑料 (Kunststoffe)》85(1995), 366 ~ 370]构成。采用本发明化合物制成的复合材料的模塑件达到高度机械稳定性和耐受性。按照本发明的化合物也可用作光硬化剂用于模塑、浸渍和涂布材料，例如描述在 EP 7086 中。此类材料例如是要求具有高固化活性和防泛黄性能的薄层树脂，以及诸如平面或者纵向或横向波纹轻质板材之类的纤维增强的模塑材料。此类模塑材料的生产方法，例如，手工层合方法，纤维-喷涂、旋转或卷绕方法，被描述在，例如 P.H. Selden 的《纤维增强塑料 (Glasfaser verstärkte kunststoffe)》p.610, Springer 出版社，柏林-海德堡-纽约 1967。例如，可按照此种方法生产的制品包括例如船舶；两面包有玻璃纤维增强塑料的粗纸板或层压板；管材；运动器械；屋顶覆盖物；容器等。模塑、浸渍和涂布材料的另一些例子是用于含玻璃纤维模塑材料(GRP)的 UP 树脂薄层，例如，波纹板和纸层合物。纸层合物可基于尿素或蜜胺树脂。先在支持体上制成薄层(例如，薄片)，然后再生产层合物。本发明可光固化组合物也可用于铸造树脂或用于制品的埋嵌，例如，电子元件等的埋嵌。它们也可用于衬贴空腔和管材。为实现固化，采用中压汞灯，正如紫外固化领域惯用的，但强度较低的灯，例如，TL 40W/03 或 TL40W/05 型，也特别有用。这些灯的强度大致相当于日光。直接日光也可用于固化。另一个优点是，该复合材料能够以部分固化、塑性状态从光源下取出，并接受成形加工，然后再进行完全固化。

本发明的光引发剂也适合用于光纤涂层用的组合物。一般而言，光纤在其成形后直接涂以保护涂层。玻璃纤维进行拉伸，随后在玻璃丝上施涂一或多道涂层。通常，施涂一、二或三道涂层，例如，罩面涂层是彩色的(“油墨层或油墨涂层”)。另外，如此涂布的几根光纤可合在一起呈束，并作为整体一起涂布，即纤维的成缆。本发明组合物一般适用于这些涂层的任何一层，它必须在宽温度范围内表现出良好柔性、良好拉伸强度和韧性并具备快速紫外固化特性。

每一道涂层，内一道(一般是软涂层)、外一道或二道(一般比内涂层硬的涂层)、三道或成缆涂层，可包含至少一种辐照-可固化低聚物、至少一种辐照-可固化单体稀释剂、至少一种光引发剂以及添加剂。

一般而言,所有辐照可固化低聚物都适合。优选是分子量至少是500,例如500~10 000、700~10 000、1000~8000或1000~7000的低聚物,特别是含至少一种不饱和基团的聚氨酯低聚物。优选的是,该辐照可固化低聚物具有两个末端官能团。涂层不仅可包含一种特定的低聚物,而且还可包含不同低聚物的混合物。适宜低聚物的制备乃是本领域技术人员已知的,并且例如公开在US 6,136,880中,在此收作参考。该低聚物例如可通过低聚二醇,优选具有2~10个聚氧杂亚烷基基团的二醇与二异氰酸酯或多异氰酸酯和羟基官能烯属不饱和单体,例如,羟烷基(甲基)丙烯酸酯,之间的反应来制备。上面提到的每一种组分的具体例子以及这些组分的适当比例载于US 6 136 880,在此收作参考。

辐照可固化单体可以用以控制涂布配制物粘度的方式使用。相应地,采用一种具有至少一个能光引发聚合的官能团的低粘度单体。用量例如选择用来将粘度调节在1000~10 000 mPas,即,通常采用10~90或10~80 wt%。单体稀释剂的官能团优选与低聚物组分之一的相同,例如一种丙烯酸酯或乙烯基醚官能和一种高级烷基或聚醚部分。适用于光纤涂布组合物的单体稀释剂的例子公开在US 6 136 880,12栏,11行起,在此收作参考。

在一道涂层中,优选使用具有丙烯酸酯或乙烯基醚官能团的单体和4~20个碳原子的聚醚部分的单体。具体例子载于本文以及上面援引的美国专利中。

该组合物还可包含如美国专利5,595,820中描述的聚硅氧烷,以改进配制物对光学玻璃基材的附着性能。

该涂布组合物通常还包含另一些添加剂,例如,抗氧化剂、光稳定剂、紫外吸收剂如上面列出的那些,特别是ANOX[®] 1035、1010、1076、1222, TINUVIN[®] P、234、320、326、327、328、329、213、292、144、622LD(全部由汽巴特殊化学品公司供应), ANTIGENE[®] P、3C、FR、GA-80、SUMISORB[®] TM-061(由Sumitomo化学工业公司供应)、SEESORB[®] 102、103、501、202、712、704(由Sypro化学公司供应), SANOL[®] LS770(由Sankyo公司供应),用于防止涂层变色,特别是在加工过程期间,并改进固化涂层的稳定性。特别令人感兴趣的是位阻哌啶衍生物(HALS)与位阻酚化合物的稳定剂组合,例如,IRGANOX 1035与TINUVIN 292

的组合,例如,以 1:1 的比例。另外,添加剂例如是润湿剂以及能影响涂料流变特性的其他添加剂。还有胺类,例如,二乙胺,也可加入。光纤涂料组合物用的其他添加剂的例子是硅烷偶合剂,例如, γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷、SH6062、SH6030(由 Toray-Dow Corning 硅氧烷公司供应)、KBE 903、KBE 603、KBE 403(由 Shin-Etsu 化学公司供应)。为防止涂层变色,该组合物还可包含荧光添加剂或荧光增白剂,例如,UVITEX[®] 0B,由汽巴特殊化学品公司提供。

本发明光纤涂布组合物中使用的光引发剂可与一种或多种其他已知光引发剂掺混。这些特别是单酰基氧化膦,例如,二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦;双酰基氧化膦,例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦; α -羟基酮,例如,1-羟基环己基苯基甲酮(IRGACURE[®] 184)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(DAROCUR[®] 1173)、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-甲基-1-丙酮(IRGACURE[®] 2959); α -氨基酮,例如,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉代)-1-丙酮(IRGACURE[®] 907)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉代)苯基]-1-丁酮(IRGACURE[®] 369);二苯酮,例如,二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-甲基二苯酮、2-甲基-二苯酮、2-甲氧基羰基二苯酮、4,4'-双(氯甲基)二苯酮、4-氯二苯酮、4-苯基二苯酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、4-(4-甲基苯硫基)二苯酮,还有缩酮化合物,例如,2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-乙酮(IRGACURE[®] 651);单体或二聚苯基乙醛酸酯、例如,苯基乙醛酸甲酯或 1,2-(苯甲酰羰基)乙烷。特别合适的是单-或双-酰基氧化膦和/或 α -羟基酮的混合物。

显然,该配制物,为了改善光引发剂的性能,还可包含敏化剂化合物,例如,胺。

涂料既可按“湿碰干”也可按“湿碰湿”施涂。在第一种情况中,在第一道施涂以后就进行紫外线辐照固化,然后再施涂第二道涂层。在第二种情况中,施加两道涂层,然后再一起以紫外线辐照固化。

在本申请中的紫外辐照固化通常是在氮气氛中进行的。一般而言,光固化技术中通常使用的所有辐射源均可用于光纤涂层的固化。

这些,例如是下面列举的辐射源。一般情况下,采用中压汞灯和/或 Fusion D 灯。闪光灯也适合。有证据表明,灯的发射能力应与采用的光引发剂或光引发剂混合物的吸收相匹配。光纤涂布组合物也可采用电子束辐照达到固化,特别是低能电子束,例如像 WO 98/41484 中所公开的。为了区别组件中不同的纤维,纤维可覆盖以第三道着色涂层(“油墨涂层”)。该涂层使用的组合物,除了可聚合组分和光引发剂之外还包含颜料或染料。适合光纤涂层的颜料的例子是无机颜料,例如二氧化钛、氧化锌、硫化锌、硫酸钡、硅酸铝、硅酸钙、炭黑、黑氧化铁、亚铬酸铜黑、氧化铁、氧化铬绿、铁蓝、铬绿、紫色(例如,锰紫、磷酸钴、 CoLiPO_4)、铬酸铅、钼酸铅、钛酸钡和珠光及金属颜料,以及有机颜料,例如,单偶氮颜料、二-偶氮颜料、二-偶氮缩合颜料、喹吡啶酮颜料、二噁嗪紫、瓮颜料、茈颜料、硫靛颜料、酞菁颜料和四氯异吲哚满酮。适宜颜料的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重氮基颜料,用于蓝色涂层的酞菁蓝以及其他酞菁染料、用于红色涂层的蒽醌红、萘酚红、单偶氮基颜料、喹吡啶酮颜料、蒽醌和茈,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和重氮基颜料、喹吡啶酮颜料,蒽醌和茈,以及用于紫色涂层的喹吡啶酮紫、碱性染料颜料和吡唑二噁嗪基颜料。本领域技术人员熟知如何配制和结合合适的进一步颜料,即便需要更多的彩色涂层,例如,水(aqua)、褐色、灰色、粉红等。颜料的平均粒度一般等于或小于约 $1\ \mu\text{m}$ 。市售颜料的粒度可通过研磨变小,如果需要的话。颜料,例如,可以以分散体形式加入到制剂中,以便简化与制剂的其他成分的混合。颜料,例如被分散在低粘度液体,例如,活性稀释剂中。优选采用有机颜料。适合用于油墨涂料的颜料用量例如介于 1~20, 1~15, 优选 1~10 wt%。

油墨涂料一般还包含润滑剂,以改善单根涂布的光纤与基质挣脱的性能。此种润滑剂的例子是硅氧烷、氟代烃油、或树脂等,优选采用硅油或官能化硅氧烷化合物,例如,硅氧烷二丙烯酸酯。

本发明组合物另外还适合作为涂布光纤组件的基质材料。即,几根具有一道、二道(和某些情况下三道)涂层的纤维,例如,在第三道中借助不同的颜色加以区别,被组装在一种基材中。

组件的涂层除了上面给出的添加剂之外优选还包含隔离剂,以便

在安装光缆期间容易接近单根纤维。

此种隔离剂的例子是聚四氟乙烯、硅氧烷、硅氧烷丙烯酸酯、氟-代烃油和树脂等。隔离剂适宜以 0.5~20 wt%的用量加入。涂层光纤用油墨涂料和基质材料的例子给出在美国专利 6 197 422、6 130 980 和 EP 614 099 中，在此收作参考。

本发明组合物和化合物也可用于生产光波导和光学开关，其中利用曝光与非曝光区域之间在折射指数上产生差异的现象。

重要的方面还有该可光固化组合物在成象方法和信息载体的光生成方面的应用。在此种应用中，正如上面所描述的，施涂到支持体上的层(湿或干)利用光掩模接受紫外或可见光的辐照，而该层未曝光的区域则通过以溶剂(=显影剂)处理而除去。该可光固化层也可在电沉积过程中施涂到金属上。曝光区域是交联聚合的，因此是不溶的从而留在支持体上。当适当着色时，形成可见图象。当支持体是金属化层时，曝光和显影后，未曝光区域内的金属可被蚀掉，或者通过电镀被加强。这样一来，就可产生印刷电子线路和光刻胶。

本发明组合物的感光性通常从约 200 nm 延伸到约 600 nm(紫外区)。合适的辐照例如存在于日光或来自人造光源的光中。因此，种类繁多的各种各样光源都可使用。点光源和平面形辐射器(灯毯)都适合。例子是：碳弧灯、氙弧灯，中压、高压和低压汞弧辐射器，恰当的话，掺杂以金属卤化物(金属卤化物灯)、微波-激发的金属蒸汽灯、激态分子灯、超光化活性荧光管、荧光灯、氙白炽灯、闪光灯、照相泛光灯、发光二极管(LED)、电子束和 X-射线。灯与待曝光本发明基材之间的距离可按照预定用途和灯的类型和强度变化，例如可介于 2 cm~150 cm 之间。尤其合适的是激光源，例如，激态分子激光器，例如，Krypton-F 激光器，用于在 248 nm 的曝光。可见光范围的激光器也可使用。按照该方法，可在电子工业中生产印刷电路、平版印刷印版或浮凸印版以及照相图象-记录材料。

因此本发明还涉及具有至少一个烯属不饱和双键的非挥发性单体、低聚物或聚合化合物的光聚合，其中如上面所述的组合物接受 200~600 nm 范围的光的辐照。本发明还涉及通式 I 化合物作为紫外光引发剂在以 200~600 nm 范围光辐照具有至少一个烯属不饱和双键的非挥发性单体、低聚物或聚合化合物以实现其光聚合中的应用。

本发明还涉及上述组合物的应用或制备着色和非着色表面涂层、印刷油墨，例如网目印刷油墨、胶印油墨、苯胺印刷油墨、粉末涂料、印版、粘合剂、牙科配混料、光波导、光开关、彩色测试体系、粘结化合物、玻璃纤维光缆涂层、网目印刷模版、光刻胶材料、滤色器的方法，其用于封装电气和电子元件，用于生产磁记录材料，用于借助立体石版印刷术生产三维制品，用于照相复制的应用，以及其作为图象记录材料，尤其是全息照相记录，用于材料的脱色，用于图象记录材料用材料的脱色，以及采用微胶囊的图象记录材料的应用。

本发明还涉及一种已涂布的基材，在其至少一个表面涂有上面描述的组合物，还涉及浮雕图象的照相生产方法，其中已涂布的基材接受图象曝光，随后用溶剂除掉未曝光部分。图象曝光可透过掩膜或借助激光束来实现，其中利用激光束曝光具有特殊意义。

本发明的双酰基氧化膦凭借其特殊取代方式表现出明显的吸收光谱的红移。因此，它们也适合作为光引发剂在 400 nm 以上的波长范围内使用。本发明化合物适合作为光引发剂用于固化浓颜料着色的层、深颜料着色的层、非常厚的层、凝胶涂层以及粘结配混料。它们也可用于粘合剂结合的材料，例如，吸收高比例 400 nm 以下的光的薄膜，例如，聚碳酸酯材料。本发明化合物尤其适合在采用发射低比例紫外光的灯进行固化时作为光引发剂。这在由着色树脂配制物构成的牙科填料或修复涂层，例如，汽车修复涂层，进行固化却不需要昂贵的紫外辐照设备方面尤其令人感兴趣。本发明引发剂也适合用日光的固化。

下面的例子用于进一步说明本发明。正如下面的说明和专利权利要求中那样，凡提到“部分”或“百分数”时，一律指重量而言，除非另行指出。凡提到具有多于 3 个碳原子的烷基或烷氧基而没有指出其异构形式时，所指的是各自的正-异构体。

膦的制备

实施例 1 4-[双(2-甲氧基-乙基)氨基]-苯基-膦的制备

78.4 g (0.37 mol) 4-[双(2-甲氧基-乙基)氨基]-苯和 0.5 g (0.0037 mol) 氯化锌加入到 203.3 g (1.48 mol) 三氯化磷中，并加热

到 80~90℃。搅拌过夜后，过量的三氯化磷借助蒸馏被从反应悬浮体中去除。残余物被溶解在少量甲苯中并通过助滤剂(Hyflo)滤清，然后采用旋转蒸发器浓缩。作为标题化合物的中间体获得澄清橙色油状物(^{31}P -NMR: 164.9 ppm)的三氯化磷。为合成标题化合物，78 g(0.263 mol)该中间体在 0℃、氩气氛下慢慢滴加到 20.0 g(0.527 mol)氯化铝锂在 600 mL 四氢呋喃中的悬浮体中。在室温搅拌过夜之后，为结束其中的反应，在 0℃慢慢滴加 20 g 水，随后滴加 20 g 10%氢氧化钠溶液，然后再滴加 60 g 水。白色反应悬浮体在氩气保护下进行抽滤，母液利用旋转蒸发器进行浓缩。在高真空下蒸馏(沸点 123℃/0.0654 mbar)后，获得无色透明油状标题化合物(^{31}P -NMR: -125.3 ppm)。

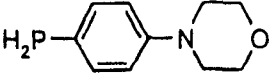
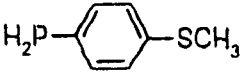
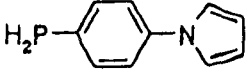
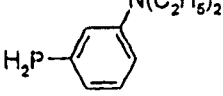
实施例 2 4-N,N-二甲基氨基-苯基膦和 4-(N-甲基-N-乙基氨基)-苯基膦的混合物的制备例子

62.3 g(0.37 mol)亚磷酸三乙酯在 160℃、氩气下在 90 min 时间内慢慢滴加到 50.0 g(0.25 mol)4-溴-N,N-二甲基苯胺和 6.5 g(0.05 mol)氯化镍的悬浮体中，其间放出乙基溴。获得的反应溶液在 160℃搅拌过夜，随后溶解在甲苯中并在硅胶上提纯，获得黄色油状物作为标题化合物的中间体磷酸酯(^{31}P -NMR: 22.32 ppm)。为合成标题化合物，10.0 g(0.039 mol)该中间体在-20℃氩气下慢慢滴加到 2.2 g(0.0584 mol)氯化铝锂在 250 mL 四氢呋喃中的悬浮体中。在室温搅拌过夜后在 0℃慢慢滴加 2.2 g 水，随后加 2.2 g 10%氢氧化钠溶液，然后再加 6.6 g 水。白色反应悬浮体在氩气保护下进行抽滤，母液利用旋转蒸发器进行浓缩。在高真空下蒸馏(沸点 157℃/0.004 mbar)后，获得浅黄色油状标题化合物(^{31}P -NMR: -122.5 ppm)。

实施例 3~6

实施例 3~6 的化合物按照类似于实施例 2 中描述的方法采用各自的胺和硫原料制成。化合物及其物理数据列于下表 1 中。

表 1

实施例	磷	^{31}P -NMR 数据
3		磷: -124.6 ppm 酯: 21.6 ppm
4		磷: -122.5 ppm 酯: 20.11 ppm
5		磷: -122.9 ppm 酯: 19.2 ppm
6		磷: -122.5 ppm 酯: 21.81 ppm

双酰基氧化磷的制备

实施例 7 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-4-[双(2-甲氧基乙基)氨基]-苯基-氧化磷

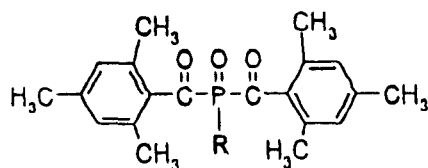
200 mL (0.332 mol; 1.6M) 丁基锂在 0℃ 氩气保护下在 30 min 时间内滴加到 33.6 g (0.332 mol) 二异丙基胺在 100 mL 四氢呋喃中的溶液中。形成的溶液在 -20℃、2 h 时间内滴加到 60.6 g (0.332 mol) 2,4,6-三甲基苯甲酰氯和 36.4 g (0.151 mol) 4-[双(2-甲氧基-乙基)氨基]-苯基-磷(如实施例 1 中描述的那样制备)在 200 mL 四氢呋喃中的溶液中。搅拌 2 h 后,黄色反应溶液被加热到室温,并采用旋转蒸发器去除溶剂。残余物溶解在 200 mL 甲苯中并以水洗涤一次。17.1 g (0.151 mol; 30%) 过氧化氢加入到有机相中。搅拌 2 h 后进行洗涤,首先用水,随后用饱和碳酸氢钠溶液。随后用硫酸镁进行干燥,继而过滤和采用旋转蒸发器浓缩。从异丙醇中结晶以后,获得 30.2 g (理论值的 36.4%) 标题化合物,呈黄色粉末形式,熔点 103~106℃ (^{31}P -NMR 10.23 ppm)。

¹H-NMR (ppm) 7.55-7.62 (t), 7.14-7.21 (t), 6.77 (s), 6.62-6.67 (m), 3.51-3.57 (m), 3.33 (s), 2.23 (s) 和 2.15 (s) 在 CDCl₃ 中测定。

实施例 8 ~ 12

实施例 8 ~ 12 的化合物按照类似于实施例 7 中描述的方法采用适当原料制成。化合物载于下表 2 中。

表 2



实 施 例	R	原料	在 CDCl_3 中测定的 NMR 数据 [ppm] / 熔点 [$^{\circ}\text{C}$]
8	 与 的混合物	2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 4-二甲基氨基-苯基膦 和 4-(N-甲基-N-乙基氨基)-苯基膦的混合物	$^{31}\text{P-NMR}$ 10.98 $^1\text{H-NMR}$ 7.57-7.66 (m), 6.78 (s), 6.61-6.64 (m), 3.38-3.45 (q), 3.01 (s), 2.24 (s), 2.17 (s) 和 1.11-1.16 (t) / m.p. 179 - 180
9		2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 4-甲硫基-苯基-膦	$^{31}\text{P-NMR}$ 8.02 $^1\text{H-NMR}$ 7.65-7.71 (t), 7.14-7.19 (m), 6.72 (s), 2.42 (s), 2.18 (s) 和 2.08 (s) / m.p. 93 - 95
10		2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 4-吗啉代苯基膦	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.62 $^1\text{H-NMR}$ 7.68-7.74 (t), 6.84-6.87 (m), 6.79 (s), 3.83-3.86 (t), 3.25-3.29 (t), 2.25 (s) 和 2.16 (s)
11		2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 4-吡咯并-苯基膦	$^{31}\text{P-NMR}$ 7.41 $^1\text{H-NMR}$ 7.89-7.95 (t), 7.43-7.46 (m), 7.15-7.16 (t), 6.89 (s), 6.38-6.39 (t), 2.26 (s) 和 2.17 (s)
12		2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 3-N, N-二乙基氨基-苯基膦	$^{31}\text{P-NMR}$ 9.89 $^1\text{H-NMR}$ 8.15-8.18 (m), 6.98-7.18 (m), 6.72 (s), 3.16-3.28 (q), 2.17 (s), 2.11 (s) 和 1.02-1.04 (t)

单酰基氧化膦的制备

实施例 13 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-苄基-(4-二甲基氨基-苯基)-氧化膦和 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-苄基-[4-(N-乙基-N-甲基)-氨基-苯基]-氧化膦的制备例

33 mL (0.0053 mol) 丁基锂 1.6M 在 -20℃ 慢慢滴加到 4.5 g (0.0265 mol) 由 4-二甲基氨基-苯基膦和 4-(N-乙基-N-甲基-氨基) 苯基膦 (如实施例 2 中描述的那样制备) 组成的混合物在 100 mL 四氢呋喃中的溶液中。随后, 维持该温度, 滴加 4.8 g (0.0265 mol) 2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯。加热到室温后, 滴加 4.5 g (0.0265 mol) 苄基溴。搅拌 2 h 后, 该橙褐色反应悬浮体利用旋转蒸发器浓缩。残余物溶解在 100 mL 甲苯中, 然后加入 3.0 g (0.0265 mol) 过氧化氢 30%。在 20~30℃ 搅拌 2 h 后, 反应完成。该反应溶液倒入到水中并用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤, 随后在硫酸镁上干燥并过滤。母液利用旋转蒸发器浓缩。残余物利用制备性高压液相色谱 (HPLC) 提纯并在高真空下干燥。

获得 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-苄基-(4-二甲基氨基-苯基)-氧化膦, 呈黄色粉末形式, 熔点介于 164~166℃; 并获得 2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-苄基-(4-N-乙基-4-N-甲基-氨基-苯基)-氧化膦, 呈黄色粉末, 熔点介于 120~123℃。

2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-苄基-(4-二甲基-氨基-苯基)-氧化膦:

$^{31}\text{P-NMR}$ 28.11 ppm; $^1\text{H-NMR}$ (ppm) 7.54-7.61 (t), 7.11-7.30 (m), 6.62-6.68 (m), 3.75-3.84 (t), 3.37-3.47 (t), 2.96 (s), 2.13 (s) 和 1.67 (s), 在 CDCl_3 中测定。

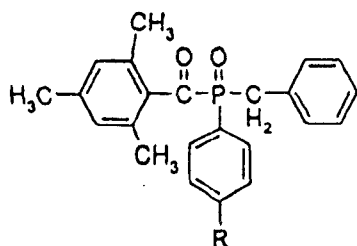
2, 4, 6-三甲基苯甲酰基-苄基-(4-N-乙基-4-N-甲基-氨基-苯基)-氧化膦:

$^{31}\text{P-NMR}$ 28.24 ppm; $^1\text{H-NMR}$ (ppm) 7.31-7.58 (t), 7.10-7.30 (m), 6.61-6.69 (m), 3.76-3.85 (t), 3.28-3.46 (m), 2.89 (s), 2.12 (s) 和 1.66 (s), 在 CDCl_3 中测定。

实施例 14~16

实施例 14~16 的化合物按照类似于实施例 13 中描述的方法采用适当原料制备。化合物载于下表 3:

表 3



实 施 例	R	原料	在 CDCl ₃ 中测定的 NMR 数据 [ppm] / 熔点 [°C]
14		4-吗啉代-苯基膦 2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 苄基溴	<u>³¹P-NMR</u> 27.13 <u>¹H-NMR</u> 7.68-7.74 (t), 7.18-7.36 (m), 6.91-6.94 (m), 6.70 (s), 3.82-3.91 (m), 3.45-3.55 (t), 3.26-3.29 (t), 2.20 (s) 和 1.75 (s) / m.p. 179 - 181°C
15		4-吡咯并-苯基膦 2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 苄基溴	<u>³¹P-NMR</u> 25.64 <u>¹H-NMR</u> 7.89-7.95 (t), 7.43-7.46 (m), 7.15-7.17 (m), 6.90 (s), 6.38-6.40 (t), 2.26 (s) 和 2.17 (s) / m.p. 60 - 62°C
16	SCH ₃	4-甲硫基-苯基膦 2, 4, 6-三甲基苯甲酰氯 苄基溴	<u>³¹P-NMR</u> 26.27 <u>¹H-NMR</u> 7.69-7.75 (m), 7.18-7.37 (m), 6.69 (s), 3.84-3.89 (t), 3.47-3.56 (t), 2.49 (s), 2.19 (s) 和 1.74 (s) / m.p. 139 - 142°C

实施例 17

一种白色印刷油墨通过下列成分的混合制成:

- 11.5 份 聚酯丙烯酸酯 (Ebecryl 83 UCB)
- 5.7 份 以 40% 三丙二醇二丙烯酸酯稀释的丙烯酸树脂
(Ebercyl 740/40TP, UCB)
- 20.0 份 润湿剂 (IRR 331, UCB)
- 18.5 份 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (UCB)

- 11.4 份 1,6-己二醇二丙烯酸酯
- 0.5 份 流动促进剂 (Modaflow 1990, Solutia 公司)
- 2.0 份 增稠剂 (Aerosil 200)
- 0.5 份 消泡剂 (Byk P-141)
- 30.0 份 二氧化钛。

5 份来自实施例 10 的光引发剂加入到制成的混合物中。将混合物施涂到铝膜上并通过使样品随皮带以恒定速度从灯下通过从而在 2x80W/cm 汞蒸汽灯下固化。获得一种充分固化的防涂抹层。

实施例 18

在如实施例 17 中描述的组合物中, 来自实施例 13 的化合物替代来自实施例 10 的化合物被用作光引发剂。类似于实施例 17 那样施涂和辐照。获得一种充分固化的防涂抹层。

实施例 19

一种二道光纤涂布树脂 (OFC-2 树脂) 通过下列成分的混合制成:

- 20 份聚氨酯丙烯酸酯低聚物 (BR 5824, Bomar 供应)
- 20 份乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯 (EBDA) (SR 601, Sartomer 供应)
- 32 份丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) (SR 492, Sartomer 供应)

25 份二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 (SR 355, Sartomer 供应)

所有成分缓慢加热到 50℃ ~ 80℃ 同时在一起搅拌 1 h, 随后在室温再继续混合 1 h。光引发剂 (表 4) 以各种不同 wt% 浓度加入到 OFC-2 树脂中, 随后混合物加热到 50℃ ~ 60℃ 1 h。在实施例 8 的光引发剂的情况下, 温度提高到 80℃, 并继续加热 4 h。

0.05 mm (2 密耳, 50 μm) 厚膜, 通过用 Bird Film 涂布器将含光引发剂的 OFC-2 树脂施涂到玻璃板上而制成, 随后它们在氮气氛下、放在 Fusion 输送带系统 (Fusion UV DRS-10/12 型, 带有氮气钝化能力的输送带系统) 上接受紫外光照射。灯是配备 “D-灯” (掺杂铁的汞灯泡) 的 Fusion VPS/1600 (F600 系列) 辐射器。全部操作期间, 皮带速度维持在 15 m/min (50 ft/min)。

固化膜按照光漂白试验分析。

光漂白效果根据在长波吸收带(出现在 380 ~ 400 nm)的相对吸收差异来确定。光漂白%的定义是:

$\% \Delta OD / OD = -100 * (OD - OD_{\text{初始}}) / OD_{\text{初始}}$, 其中 $OD_{\text{初始}}$ = 在 16 mJ/cm² 曝光条件下的 OD。

$\% \Delta OD / OD$ 据发现随曝光剂量呈指数函数增加。以指数函数对数据进行线性最小二乘法拟合得出特征临界剂量 (β): $\% \Delta OD / OD = \alpha * (1 - \exp(-\text{剂量} / \beta))$

光漂白效率由 β (以 mJ/cm² 为单位) 的大小确定。 β 值越低, 光漂白效率越高。结果载于表 4。

表 4

实例的光引发剂	β [mJ/cm ²]
8	308.6
16	236.5
A	538.0
B	315.2

光引发剂 A 是双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦

光引发剂 B 是 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦

结果清楚地表明, 本发明化合物显示出优异的光漂白性能。