



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1571788 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 01

(21) 申请号 02820600. 2
 (22) 申请日 2002. 10. 08
 (30) 优先权数据
 20011911/01 2001. 10. 17 CH
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2004. 04. 16
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/EP2002/011238 2002. 10. 08
 (87) PCT申请的公布数据
 W02003/033500 EN 2003. 04. 24
 (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 G·博丹 K·迪特利克 T·容
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 72001
 代理人 范赤 刘冬
 (51) Int. Cl.
 C07D 487/04 (2006. 01)
 C07D 519/00 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)
 C07D 239/00 (2006. 01)
 C07D 209/00 (2006. 01)
 C07D 223/00 (2006. 01)
 C07D 487/00 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1251103 A, 2000. 04. 19, 全文.
 D. J. Bergmann et al.. A HYDROFORMYLATION
 ROUTE TODIAZABICYCLOALKANES AND
 OXAZABICYCLOALKANESCONTAINING
 MEDIUM AND LARGE RINGS. Aust.
 J. Chem52. 1999, 521131-1138.
 Raymond C. F. Jones and Simon
 C. Hirst. NUCLEOPHILIC ATTACK ON2-(4
 -OXOALKYL)-2-IMIDAZOLINES: A NOVEL
 ROUTE TOTETRAHYDROPIRIDINES AND
 PIPERIDINES. Tetrahedron Letters30
 39. 1989, 30 (39), 5365-5368.
 审查员 田芳

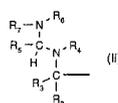
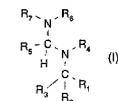
权利要求书 5 页 说明书 37 页

(54) 发明名称
 光活化性氮碱

(57) 摘要

通式 I 的化合物适合作为在碱催化下反应的化合物的光引发剂, 其中, R₁是芳族或杂芳族基团, 能够吸收波长范围 200nm-650nm 的光并且是未取代的或被 C₁-C₁₈烷基, C₂-C₁₈链烯基, C₂-C₁₈炔基, C₁-C₁₈卤烷基, NO₂, NR₁₀R₁₁, CN, OR₁₂, SR₁₂, C(O)R₁₃, C(O)OR₁₄, 卤素, 或通式 II 的基团取代一次或多次, 并且在吸收时, 导致产生脒基的光消除, R₂和 R₃彼此独立是氢, C₁-C₁₈-烷基或未取代或被 C₁-C₁₈-烷基、CN、OR₁₂、SR₁₂、卤素或 C₁-C₁₈卤烷基取代一次或多次的苯基; R₅是 C₁-C₁₈-烷基或 NR₈R₉; R₄、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀和 R₁₁彼此独立是氢或 C₁-C₁₈-烷基; 或 R₄和 R₆一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄烷基取代的 C₂-C₁₂亚烷基桥基; 或与 R₄和 R₆无关, R₅和 R₇一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄烷基取代的 C₂-C₁₂亚烷基桥基; 或如果

R₅是基团 NR₈R₉, 那么 R₇和 R₉一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄烷基取代的 C₂-C₁₂亚烷基桥基; 以及 R₁₂、R₁₃和 R₁₄彼此独立是氢或 C₁-C₁₈-烷基。



CN 1571788 B

R_1 是苯基, 萘基, 蒽基或蒽醌基, 这些基团是未取代的或被卤素, C_1-C_4 烷基, C_2-C_4 链烯基, NO_2 , CN , OR_{12} 或通式 II 的基团取代一次或多次;

R_{12} 是氢或 C_1-C_4 烷基;

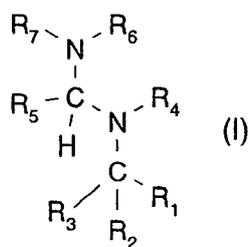
R_2 和 R_3 是氢或 C_1-C_6 烷基;

R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥; 和

R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥。

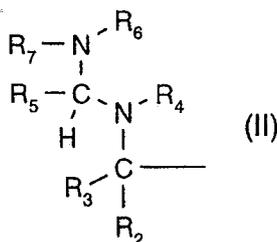
3. 包括以下组分的组合物:

(A) 至少一种通式 I 的化合物:

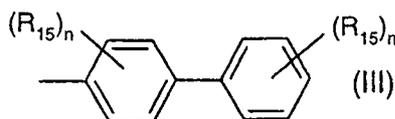


其中

R_1 是苯基, 萘基, 菲基, 蒽基, 5,6,7,8-四氢-2-萘基, 5,6,7,8-四氢-1-萘基, 噻吩基, 蒽醌基, 咕吨基, 噻吨基, 氧硫杂蒽基, 咔唑基, 或茱基, 这些基团是未取代的或被 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , 卤素, 或通式 II 的基团取代一次或多次:



或 R_1 是通式 III 的基团:



R_2 和 R_3 彼此独立是氢, C_1-C_{18} -烷基或未取代或被 C_1-C_{18} -烷基、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、卤素或 C_1-C_{18} 卤烷基取代一次或多次的苯基;

R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥;

与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥;

R_{10} 和 R_{11} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} -烷基;

R_{12} 是氢或 C_1-C_{18} -烷基;

R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, OH , CN , OR_{10} , SR_{10} , 卤素或通式 II 的基团; 和

n 是 0、1、2 或 3; 和

(B) 能够进行碱催化加成、缩合或取代反应或通过碱催化反应转化为不同形式的至少一种有机化合物。

4. 根据权利要求 3 的组合物, 其中组分 (B) 是以下体系之一:

- a) 具有烷氧基硅烷和 / 或烷氧基硅氧烷侧基的丙烯酸系共聚物 ;
- b) 含羟基的聚丙烯酸酯和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系 ;
- b1) 含羟基的聚酯和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系 ;
- b2) 含羟基的聚醚和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系 ;
- c) 官能化聚丙烯酸酯和多环氧化物的双组分体系, 该聚丙烯酸酯含有硫醇, 氨基, 羧基和 / 或酸酐基团 ;
- d) 氟改性或硅氧烷改性的含羟基的聚丙烯酸酯和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系 ;
- d1) 氟改性或硅氧烷改性的含羟基的聚酯和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系 ;
- d2) 氟改性或硅氧烷改性的含羟基的聚醚和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系 ;
- e) 酮亚胺类或聚酮亚胺类和脂族或芳族多异氰酸酯成的双组分体系 ;
- f) 酮亚胺类或聚酮亚胺类和不饱和丙烯酸系树脂或乙酰乙酸酯树脂或 α -丙烯酰胺基甲基羟乙酸甲酯的双组分体系 ;
- h) 噁唑烷类或聚噁唑烷类和含酸酐基团的聚丙烯酸酯或不饱和丙烯酸系树脂或多异氰酸酯的双组分体系 ;
- i) 环氧官能化聚丙烯酸酯和含羧基或含氨基的聚丙烯酸酯的双组分体系 ;
- l) 以烯丙基缩水甘油基醚为基础的聚合物 ;
- m) 醇和异氰酸酯或多异氰酸酯的双组分体系 ;
- m1) 多硫醇和异氰酸酯或多异氰酸酯的双组分体系 ;
- n) α , β -烯属不饱和羰基化合物和含活性 CH_2 基团的聚合物的双组分体系 ;
- o) 含活性 CH_2 基团的聚合物, 该活性 CH_2 基团存在于主链或侧链或主链和侧链中, 和多醛交联剂的双组分体系。

5. 根据权利要求 3 的组合物, 其中组分 (B) 是以下体系之一 :

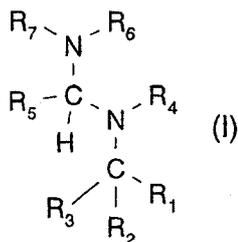
- m) 多元醇和异氰酸酯或多异氰酸酯的双组分体系 ;
- o1) 乙酰乙酸酯或聚乙酰乙酸酯和多醛交联剂的双组分体系 ; 或
- o2) 氰基乙酸酯或聚氰基乙酸酯和多醛交联剂的双组分体系。

6. 根据权利要求 3 的组合物, 其中组分 (A) 以 0.01-20wt% 的量存在, 基于组分 (B)。

7. 根据权利要求 3 的组合物, 包括除了组分 (A) 和 (B) 以外的增感剂 (C)。

8. 进行碱催化反应的方法, 包括用具有 200-650nm 的波长的光照射根据权利要求 3 的组合物。

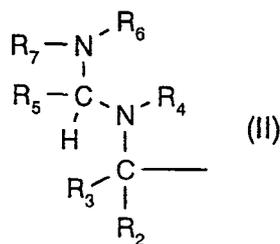
9. 通式 I 的化合物作为光化学诱导的碱催化聚合、加成或取代反应的光引发剂的用途 :



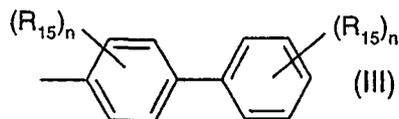
其中

R_1 是苯基, 萘基, 菲基, 蒽基, 5,6,7,8-四氢-2-萘基, 5,6,7,8-四氢-1-萘基, 噻吩基,

葱醌基,咕吨基,噻吨基,氧硫杂葱基,咪唑基,或茱基,这些基团是未取代的或被 C₁-C₁₈ 烷基, C₂-C₁₈ 链烯基, NO₂, NR₁₀R₁₁, CN, OR₁₂, SR₁₂, 卤素, 或通式 II 的基团取代一次或多次:



或 R₁ 是通式 III 的基团:



R₂ 和 R₃ 彼此独立是氢, C₁-C₁₈- 烷基或未取代或被 C₁-C₁₈- 烷基、CN、OR₁₂、SR₁₂、卤素或 C₁-C₁₈ 卤烷基取代一次或多次的苯基;

R₄ 和 R₆ 一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₂-C₁₂ 亚烷基桥;

与 R₄ 和 R₆ 无关, R₅ 和 R₇ 一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₂-C₁₂ 亚烷基桥;

R₁₀ 和 R₁₁ 彼此独立是氢或 C₁-C₁₈- 烷基;

R₁₂ 是氢或 C₁-C₁₈- 烷基;

R₁₅ 是 C₁-C₁₈ 烷基, C₂-C₁₈ 链烯基, OH, CN, OR₁₀, SR₁₀, 卤素或通式 II 的基团; 和

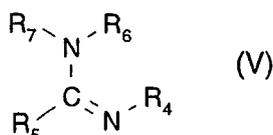
n 是 0、1、2 或 3。

10. 根据权利要求 1 的化合物用于制备涂层, 模塑料或光致结构层的用途。

11. 通过将根据权利要求 3 的组合物暴露于可见光或 UV 光中制得的聚合或交联组合物。

12. 至少一个表面上覆盖有根据权利要求 11 的聚合或交联轴合物的涂布过的基材。

13. 制备通式 (V) 的化合物的方法:

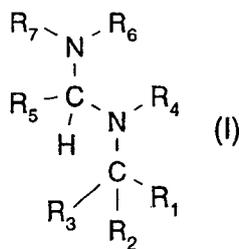


其中

R₄ 和 R₆ 一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₂-C₁₂ 亚烷基桥;

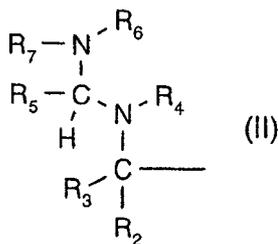
与 R₄ 和 R₆ 无关, R₅ 和 R₇ 一起形成未取代或被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₂-C₁₂ 亚烷基桥;

该方法包括, 在无增感剂 (C) 存在或在有增感剂 (C) 存在下, 用具有 200-1200nm 波长的光照射通式 (I) 的化合物:

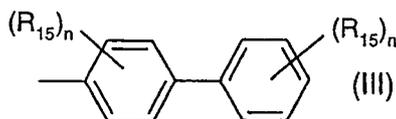


其中

R_1 是苯基, 萘基, 菲基, 蒽基, 5,6,7,8-四氢-2-萘基, 5,6,7,8-四氢-1-萘基, 噻吩基, 蒽醌基, 咕吨基, 噻吨基, 氧硫杂蒽基, 咪唑基, 或茱基, 这些基团是未取代的或被 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , 卤素, 或通式 I I 的基团取代一次或多次:



或 R_1 是通式 III 的基团:



R_2 和 R_3 彼此独立是氢, C_1-C_{18} -烷基或未取代或被 C_1-C_{18} -烷基、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、卤素或 C_1-C_{18} 卤烷基取代一次或多次的苯基;

R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥;

与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥;

R_{10} 和 R_{11} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} -烷基;

R_{12} 是氢或 C_1-C_{18} -烷基;

R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, OH , CN , OR_{10} , SR_{10} , 卤素或通式 II 的基团; 和

n 是 0、1、2 或 3。

光活化性氮碱

[0001] 本发明涉及能够以光化学方式转化为脒衍生物的具有苄型取代的胺和以光化学方式制备脒衍生物的方法。本发明进一步涉及包括具有苄型取代的这些胺的碱可聚合或碱可交联组合物,用于进行光化学诱导的碱催化反应的方法,以及具有苄型取代的胺作为碱催化反应的光引发剂的用途。

[0002] 碱的光分解产生方法,以及使用这些碱的光诱导的交联反应的光聚合反应例如描述在 Fréchet, J. Pure and Appl. Chem. (1992), 64, 1239, Shirai 和 Tsunooka, Prog. Polym. Sci. (1996), 21, 1 以及 Dietliker, "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Polymerisation", Wiley/SITA Technology 1998, 第 IV 章, 479-517 页中。这里使用不同类型的光不稳定化合物,实例是氨基甲酸酯类 [Cameron 等人, US 专利 5, 545, 509 和这里引用的参考文献; Cameron 和 Fréchet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303], α -酮氨基甲酸酯类 [Cameron 等人, J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 12925], O-酰基脒类 [Ito 等人, J. Polymer Sci. :Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177], 甲酰胺类 [Nishikubo 等人, Polym. J. (1993) 25, 421; idem, J. Polymer Sci. :Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013], 和共-胺配合物 [C. Kutal 等人, J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280]。所述化合物的照射产生了伯胺或仲胺,它们例如能够用作环氧树脂,异氰酸酯树脂或含有能够与伯胺或仲胺反应的官能团的其它树脂组分的交联剂。在这些体系中,所有交联反应之前是胺的光化学释放。这些体系的光敏性因此被限制。

[0003] 如果使用光化学释放的胺作为碱催化加成、缩合或聚合反应的催化剂,那么能够获得具有较高光敏性的配制料。在这种情况下,如所希望的那样,光化学释放的胺可以催化大量交联步骤的形成,导致了光化学反应的明显化学增强和因此导致较高的光敏性。

[0004] 作为比方说碱催化反应的催化剂,伯胺或仲胺不是非常适合的。光敏潜 (photolalent) 伯胺作为催化剂,如经由 Knoevenagel 反应的胺催化交联的催化剂的一些应用是已知的 (例如 Urankar 和 Fréchet, Polym. Prepr. (1994), 35, 933)。然而,在伯胺的光化学释放之后,在该弱碱存在下的交联反应在室温下是非常缓慢的和不完全的。因此,有必要将该配制料加热到 110°C,以便获得充分的交联。

[0005] 产生叔胺的几种光致不稳定化合物是已知的。所述那些例如包括苄基-和二-和三苯基甲烷-铵盐 [Bartl 等人, J. Am. Chem. Soc. (1990), 112, 6918; Hanson 等人, Polym. Mater. Sci. Eng. (1995), 72, 201] 和三苯基硼酸 N-(二苯甲酮甲基)三-N-烷基铵 [Hassoon 等人, J. Am. Chem. Soc. (1995), 117, 11369; W097/16406, Hassoon 等人]。这些化合物的照射生成了三烷基胺,它们比伯胺或仲胺更适于用作碱催化反应的催化剂。

[0006] 具有 N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯抗衡离子的 N-苯甲酰甲基铵盐同样在照射时释放出叔胺 [Tachi 等人, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. (2001), 39, 1329]。所有这些化合物是在各种配制料中的溶解度有限的盐。从 EP 898202 和 W0 01/92362 中得知, α -氨基酮类可以释放叔胺,它们能够用作碱催化加成或缩合反应,如羧酸至环氧化物上的加成反应的催化剂。已知的是,各种加成和缩合反应能够使用其碱度高于普通叔烷基胺的碱度的胺碱催化,并且获得了特别良好的效果。例如,当使用迈克尔反应作为含有例如乙酰乙酸

酯和丙烯酸酯基的涂料的交联反应时,情况就是如此 [Clemens 等人, J. Coating Technol. (1989), 61, 83 ;Noomen, Prog. Org. Coatings (1997), 32, 137]。尤其适合于催化这些反应的是脒或胍类胺。双环脒类,尤其 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU) 和 1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬 -5- 烯 (DBN) 以及四甲基胍 (TMG) 是这些体系的特别适合的催化剂和导致了比叔三烷基胺更快的交联。这些强脒碱加入到这类配制料中导致室温下的自发固化。用这些化合物,不能生产出稳定的单罐装体系。

[0007] 因而还没有人尝试制备这类的强脒碱或能够通过热反应或通过曝光而能够释放活性碱的潜在形式的其它强碱。通过这样做,有可能获得如果在没有热和 / 或光的存在下贮存的话能够在相当长的时间内稳定且只有用热或适当波长的光活化之后才交联的单罐装体系。

[0008] EP 448154 例如公开了盐形式的脒碱如 DBU, DBN 或 TMG 的用途。这些碱用热活化。

[0009] 在曝光时能够释放适于催化这些反应的强碱的几种光敏潜碱是已知的。例如, WO 94/28075 描述了胺、铵化合物和磷烷类的 UV- 可去封闭碱。作为封闭剂,尤其可以提及 α - 酮羧酸,芳族或 N- 杂环甲酸、乙酸或乙醛酸衍生物,利用它们,胺碱转化为它们的非反应性盐,并且在照射时去封闭。因为所述盐是离子盐,它们的配制料中的溶解度是有限的。

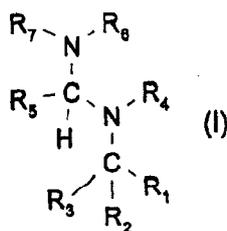
[0010] WO 97/31033 描述了具有 ≥ 12 的 pKa 的碱的光化学释放;例如,提及了 N- 苄氧基羰基四甲基胍。在照射时释放相应叔胺碱的 α - 铵、 α - 亚胺鎓或 α - 脒鎓酮或链烯烃的离子盐例如描述在 WO 98/38195 和 W000/10964 中。WO 98/32756 公开了在照射时能够释放脒碱的 α - 氨基酮类;相应的 α - 氨基链烯烃公开在 WO 98/41524 中。在这种情况下的碱的释放用分子间 γ - 氢消除反应来进行,该反应凭借双键在 α - 氨基链烯烃中的特殊位置而是可行的。由根据 WO 98/32756 或 WO 98/41524 的光敏潜胺产生的强碱例如适合于催化诸如迈克尔加成之类的反应。

[0011] 虽然如此,但对于在用 UV 光或可见光照射时能有效释放脒碱且在无光的情况下在碱固化性配制料中能形成在贮存时稳定性很高的单罐装体系的强光活化性胺碱存在着持续的需求。

[0012] 令人惊奇的是,现已发现,不含有 α - 氨基酮结构或 α - 氨基链烯烃结构的某些 1,3- 二胺结构在曝露于可见光或 UV 光时有效地消除了脒基,如此触发了能够在碱催化下被交联的适合配制料的交联反应。在没有光的情况下,在能够用碱催化交联的相同配制料中的相同化合物形成了贮存稳定性大大超过以上提到的体系的单罐装体系。该 1,3- 二胺是在一个氮原子上被芳烷基取代的二胺,并且具有通式 (I) 的结构。

[0013] 本发明因此提供了通式 I 的化合物:

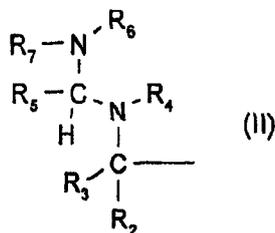
[0014]



[0015] 其中

[0016] R_1 是芳族或杂芳族基团,能够吸收波长范围 200nm-650nm 的光并且是未取代或被 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_2-C_{18} 炔基, C_1-C_{18} 卤烷基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , $C(O)R_{13}$, $C(O)OR_{14}$, 卤素,或通式 II 的基团取代一次或多次:

[0017]



[0018] 并且在吸收时,导致产生脘基的光消除,

[0019] R_2 和 R_3 彼此独立是氢, C_1-C_{18} 烷基或未取代或被 C_1-C_{18} 烷基、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、卤素或 C_1-C_{18} 卤烷基取代一次或多次的苯基;

[0020] R_5 是 C_1-C_{18} -烷基或 NR_8R_9 ;

[0021] R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} -烷基;或

[0022] R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;或

[0023] 与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;或

[0024] 如果 R_5 是基团 NR_8R_9 ,那么 R_7 和 R_9 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;和

[0025] R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} -烷基;

[0026] 前提是以下化合物被除外:

[0027] (i) 11-苄基-1,11-二氮杂双环 [8.4.0] 十四烷,

[0028] (ii) 10-苄基-8-甲基-1,10-二氮杂双环 [7.4.0] 十三烷,

[0029] (iii) 9-苄基-1,9-二氮杂双环 [6.4.0] 十二烷,

[0030] (iv) 8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一烷,和

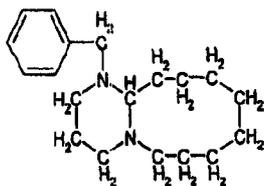
[0031] (v) 8-苄基-1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一烷。

[0032] 这些化合物使得可以用碱催化的低聚物或单体生产所谓的单罐装体系,它拥有非常高的贮存稳定性。只有曝光才触发经由加成或缩合反应的聚合或交联。可聚合或可交联体系能够以完全或基本无溶剂形式配制,因为这些化合物能够溶解于单体或低聚物中,不会影响它们。触发交联反应的活性催化剂在曝光之后才生成。含有碱可催化的低聚物或单体的这些体系能够用于许多的目的,如漆体系,涂料,模塑料或光刻成像体系。

[0033] 权利要求所不包括的化合物是:

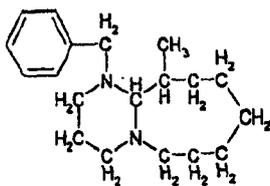
[0034] (i) 11-苄基-1,11-二氮杂双环 [8.4.0] 十四烷:

[0035]



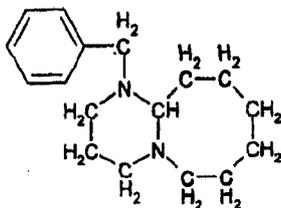
[0036] (ii) 10-苄基-8-甲基-1,10-二氮杂双环 [7.4.0] 十三烷:

[0037]



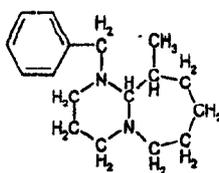
[0038] (iii) 9-苄基-1,9-二氮杂双环[6.4.0]十二烷:

[0039]



[0040] (iv) 8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷:

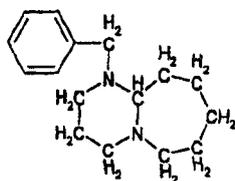
[0041]



[0042] 和

[0043] (v) 8-苄基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷:

[0044]



[0045] 除外的化合物例如是如以上定义的通式 I 的那些, 其中如果 R_1 是苯基, R_2 和 R_3 均是氢, 以及 R_4 和 R_6 一起形成亚丙基, 以及 R_5 和 R_7 一起是未取代或甲基取代的亚戊基, 亚己基, 甲基取代的亚庚基或亚辛基。

[0046] 换句话说, 在通式 I 的化合物中, 如果 R_1 是苯基, R_2 和 R_3 均是氢, 以及 R_4 和 R_6 一起形成亚丙基, R_5 和 R_7 一起不是未取代或甲基取代的亚戊基, 不是亚己基, 不是甲基取代的亚庚基和不是亚辛基。

[0047] 芳族或杂芳族基团 R_1 是服从 Hückel $4n+2$ 规则的那些。

[0048] 在吸收辐射时, 基团 R_1 引起了光致消除反应, 从而产生了脞基。换句话说, 在吸收时, R_1 引起了相邻碳-氮键的裂解和位于通式 I 的两个氮原子之间的碳原子上的氢原子的消除, 所以形成了脞双键。

[0049] 通过选择芳族或杂芳族基团 R_1 , 可以改变在宽范围内的最大吸收和所以将这些化合物的光敏性从 UV 区转变到日光区。

[0050] 在各种基团中的具有至多 18 个碳原子的烷基是支化或非支化基团, 如 C_1-C_{18} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_{10} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 -, C_1-C_4 -, C_2-C_8 -, C_2-C_{12} - 或 C_2-C_4 - 烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 2-乙基丁基, 正戊基, 异戊基, 1-甲基戊基, 1,

3-二甲基丁基,正己基,1-甲基己基,正庚基,异庚基,1,1,3,3-四甲基丁基,1-甲基庚基,3-甲基庚基,正辛基,2-乙基己基,1,1,3-三甲基己基,1,1,3,3-四甲基戊基,壬基,癸基,十一烷基,1-甲基十一烷基,十二烷基,1,1,3,3,5,5-六甲基己基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基或十八烷基。优选的是具有1-12个碳原子,尤其1-6个碳原子的烷基。

[0051] 具有2-18个碳原子的链烯基是支化或非支化基团,如 $C_2-C_{18}-$, $C_2-C_{12}-$, C_2-C_8- , $C_3-C_{18}-$, C_3-C_8- 链烯基,例如乙烯基,丙烯基,2-丁烯基,3-丁烯基,异丁烯基,正-2,4-戊二烯基,3-甲基-2-丁烯基,正-2-辛烯基,正-2-十二碳烯基,异十二碳烯基,油烯基,正-2-十八碳烯基或正-4-十八碳烯基。优选的是具有2-12个碳原子,尤其2-6个碳原子的链烯基。

[0052] 具有2-18个碳原子的炔基是支化或非支化基团如乙炔基($-C \equiv CH$),丙炔基($-CH_2-C \equiv CH$),2-丁炔基,3-丁炔基,正-2-辛炔基或正-2-十八炔基。优选的是具有2-12个碳原子,尤其2-6个碳原子的炔基。

[0053] $C_2-C_{12}-$ 亚烷基桥基的例子是亚乙基,亚丙基,亚丁基,亚戊基,亚己基,亚庚基,亚辛基,亚壬基,亚癸基,亚十一烷基或亚十二烷基。这些桥基例如是未取代的或被一个或多个 C_1-C_4- 烷基取代。 C_1-C_4- 烷基如上所述由相应的碳原子数决定。

[0054] 在定义提到一个或多个取代基的场合下,例如可以存在1-4,1-3,1或2,优选1个取代基。

[0055] $C_1-C_{18}-$ 卤烷基是被一个或多个卤素取代的如上所述的 $C_1-C_{18}-$ 烷基。卤素原子的数目可以对应于正常存在于烷基中的氢原子;换句话说,所述烷基能够是全卤化的。实例是一到十一氟戊基,一到九氟丁基,一到七氟丙基,一到五氟乙基,以及一、二和三氟甲基的位置异构体,以及相应的氯、溴和碘化合物。全氟化烷基是优选的。它们的实例是全氟戊基,全氟丁基,全氟丙基,全氟乙基和尤其三氟甲基。

[0056] 卤素是Cl, F, Br或I,尤其Cl, F或Br,优选Cl。

[0057] NR_8R_9 或 $NR_{10}R_{11}$ 氨基的实例是相应的单烷基氨基或二烷基胺氨基如甲基氨基,乙基氨基,丙基氨基,丁基氨基,戊基氨基,己基氨基,十八烷基氨基,二甲基氨基,二乙基氨基,二丙基氨基,二异丙基氨基,二正丁基氨基,二异丁基氨基,二戊基氨基,二己基氨基或双十八烷基氨基。其它二烷基氨基是其中两个基团彼此独立是支化或非支化的那些,如甲基乙基氨基,甲基正丙基氨基,甲基异丙基氨基,甲基正丁基氨基,甲基异丁基氨基,乙基异丙基氨基,乙基正丁基氨基,乙基异丁基氨基,乙基叔丁基氨基,异丙基正丁基氨基或异丙基异丁基氨基。

[0058] 具有至多18个碳原子的基团 OR_{12} 是OH或支化或非支化基团如甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,异丁氧基,戊氧基,异戊氧基,己氧基,庚氧基,辛氧基,癸氧基,十四烷氧基,十六烷氧基或十八烷氧基。优选的是具有1-12个碳原子,尤其1-8个碳原子,例如1-6个碳原子的烷氧基。

[0059] 基团 SR_{12} 的实例是SH,甲硫基,乙硫基,丙硫基,丁硫基,戊硫基,己硫基,庚硫基,辛硫基或十八烷硫基,烷基是线性或支化的。

[0060] 作为芳族基团或作为杂芳族基团的 R_1 的实例是苯基,萘基,包括1-萘基和2-萘基,菲基,蒽基,优选1-蒽基,还有2-蒽基和9-蒽基,联苯基,芘基,5,6,7,8-四氢-2-萘基,

5,6,7,8-四氢-1-萘基,噻吩基,苯并[b]噻吩基,萘并[2,3-b]噻吩基,噻蒎基,二苯并呋喃基,苯并吡喃基,咕吨基,噻吨基,氧硫杂蒎基,吡咯基,咪唑基,吡唑基,吡嗪基,嘧啶基,哒嗪基,中氮茛基,异吡啶基,吡啶基,吡啶基,嘧啶基,噻吩基,异噻吩基,噻吩基,2,3-二氮杂萘基,1,5-二氮杂萘基,喹啉基,喹啉基,噌啉基,蝶啶基,呋唑基,β-呋啉基,菲啶基,吡啶基,萘嵌间二氮苯基,菲咯啉基,吩嗪基,异噻唑基,吩噻唑基,异噻唑基,呋咱基,三联苯基,芴基,吩噻唑基,甲氧基苯基,2,4-二甲氧基苯基,2,4,6-三甲氧基苯基,3,4,5-三甲氧基苯基,溴苯基,2-氯苯基,2,6-二氯苯基,3-氰基苯基,4-氰基苯基,3-甲氧基苯基,4-甲氧基苯基,4-羟苯基,2-羟苯基,甲苯甲酰基,二甲苯基,2,4,6-三甲苯基,硝基苯基,二甲基氨基苯基,二乙基氨基苯基,氨基苯基,二氨基苯基,硫甲基苯基,1-苯基氨基-4-萘基,1-甲基萘基,2-甲基萘基,1-甲氧基-2-萘基,2-甲氧基-1-萘基,1-二甲基氨基-2-萘基,1,2-二甲基-4-萘基,1,2-二甲基-6-萘基,1,2-二甲基-7-萘基,1,3-二甲基-6-萘基,1,4-二甲基-6-萘基,1,5-二甲基-2-萘基,1,6-二甲基-2-萘基,1-羟基-2-萘基,2-羟基-1-萘基,1,4-二羟基-2-萘基,7-菲基,蒽醌-2-基(=9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-2-基),3-苯并[b]噻吩基,5-苯并[b]噻吩基,2-苯并[b]噻吩基,4-二苯并呋喃基,4,7-二苯并呋喃基,4-甲基-7-二苯并呋喃基,2-咕吨基,8-甲基-2-咕吨基,3-咕吨基,2-氧硫杂蒎基,2,7-氧硫杂蒎基,2-吡咯基,3-吡咯基,5-甲基-3-吡咯基,2-咪唑基,4-咪唑基,5-咪唑基,2-甲基-4-咪唑基,2-乙基-4-咪唑基,2-乙基-5-咪唑基,3-吡唑基,1-甲基-3-吡唑基,1-丙基-4-吡唑基,2-吡嗪基,5,6-二甲基-2-吡嗪基,2-中氮茛基,2-甲基-3-异吡啶基,2-甲基-1-异吡啶基,1-甲基-2-吡啶基,1-甲基-3-吡啶基,1,5-二甲基-2-吡啶基,1-甲基-3-吡啶基,2,7-二甲基-8-嘧啶基,2-甲氧基-7-甲基-8-嘧啶基,2-噻吩基,3-异噻吩基,6-异噻吩基,7-异噻吩基,3-甲氧基-6-异噻吩基,2-噻吩基,6-噻吩基,7-噻吩基,2-甲氧基-3-噻吩基,2-甲氧基-6-噻吩基,6-2,3-二氮杂萘基,7-2,3-二氮杂萘基,1-甲氧基-6-2,3-二氮杂萘基,1,4-二甲氧基-6-2,3-二氮杂萘基,1,8-二氮杂萘-2-基,2-喹啉基,6-喹啉基,2,3-二甲基-6-喹啉基,2,3-二甲氧基-6-喹啉基,2-喹啉基,7-喹啉基,2-二甲基氨基-6-喹啉基,3-噌啉基,6-噌啉基,7-噌啉基,3-甲氧基-7-噌啉基,2-蝶啶基,6-蝶啶基,7-蝶啶基,6,7-二甲氧基-2-蝶啶基,2-呋唑基,3-呋唑基,9-甲基-2-呋唑基,9-甲基-3-呋唑基,β-呋啉-3-基,1-甲基-β-呋啉-3-基,1-甲基-β-呋啉-6-基,3-菲啶基,2-吡啶基,3-吡啶基,2-萘嵌间二氮杂苯基,1-甲基-5-萘嵌间二氮杂苯基,5-菲咯啉基,6-菲咯啉基,1-吩嗪基,2-吩嗪基,3-异噻唑基,4-异噻唑基,5-异噻唑基,2-吩噻唑基,3-吩噻唑基,10-甲基-3-吩噻唑基,3-异噻唑基,4-异噻唑基,5-异噻唑基,4-甲基-3-呋咱基,2-吩噻唑基或10-甲基-2-吩噻唑基。

[0061] 术语“和/或”用来表达可以存在不只一个所规定的选择对象(取代基),而是同样可以一起存在选自规定的那些当中的两个或多个不同选择对象(取代基),即不同选择对象(取代基)的混合物。

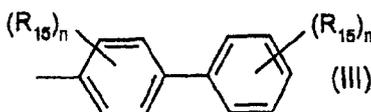
[0062] 术语“至少”用来定义一个或一个以上,例如一个或两个或三个,优选一个或两个。

[0063] 在说明书和权利要求书中,词语“包括”理解为包括规定的主体或规定的一组主体,但不排除没有明确提及的任何其它物质,除非另有特意描述。

[0064] 通式 I 的优选化合物是其中 R₁ 定义如下的那些:

[0065] R_1 是苯基, 萘基, 菲基, 蒽基, 茈基, 5,6,7,8-四氢-2-萘基, 5,6,7,8-四氢-1-萘基, 噻吩基, 苯并[b]噻吩基, 萘并[2,3-b]噻吩基, 噻蒽基, 蒽醌基, 二苯并呋喃基, 苯并吡喃基, 咕吨基, 噻吨基, 氧硫杂蒽基, 吡咯基, 咪唑基, 吡啶基, 吡嗪基, 嘧啶基, 哒嗪基, 中氮茛基, 异吡啶基, 吡啶基, 吡啶基, 嘌呤基, 喹啉基, 异喹啉基, 喹啉基, 2,3-二氮杂萘基, 1,5-二氮杂萘基, 喹啉基, 喹啉基, 噌啉基, 蝶啶基, 咪唑基, β -咪唑基, 菲啶基, 吡啶基, 萘嵌间二氮杂苯基, 菲咯啉基, 吩嗪基, 异噻唑基, 吩噻唑基, 异噻唑基, 呋咱基, 三联苯基, 茈基, 茈基或吩噻唑基, 这些基团是未取代的或被 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_2-C_{18} 炔基, C_1-C_{18} 卤烷基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , $C(O)R_{13}$, $C(O)OR_{14}$, 卤素, 或通式 II 的基团取代一次或多次, 或 R_1 是通式 III 的基团:

[0066]



[0067] R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} 烷基;

[0068] R_{15} 是 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, OH , CN , OR_{10} , SR_{10} , 卤素或通式 II 的基团; 和 n 是 0、1、2 或 3。

[0069] 特别优选的是, R_1 是苯基, 萘基, 蒽基, 蒽醌-2-基, 联苯基, 茈基, 噻吨基, 噻蒽基或吩噻唑基, 这些基团是未取代的或被 C_1-C_{18} 烷基, C_1-C_{18} 卤烷基, $NR_{10}R_{11}$, CN , NO_2 , SR_{12} , OR_{12} , 或通式 II 的基团取代一次或多次, 或 R_1 是以上通式 III 的基团。

[0070] 其它特别优选的化合物是其中 R_1 是苯基, 蒽基, 萘基, 蒽醌-2-基或联苯基的那些, 基团苯基、蒽基、萘基、蒽醌-2-基和联苯基是未取代的或被 CN , $NR_{10}R_{11}$, NO_2 , CF_3 , SR_{12} , OR_{12} , 或通式 II 的基团取代一次或多次, 或 R_1 是如以上定义的通式 III 的基团。

[0071] 更特别优选的是, R_1 是苯基, 4-甲基苯基, 联苯基, 2,4,6-三甲基苯基, 4-氰基苯基, 3-氰基苯基, 2-氯苯基, 2,6-二氯苯基, 3-甲氧基-苯基, 4-甲氧基苯基, 4-乙烯基苯基, 4-甲硫基苯基, 4-三氟甲基苯基, 2-硝基苯基, 2,4,6-三甲氧基苯基, 2,4-二甲氧基苯基, 萘基, 蒽基或蒽醌-2-基或 R_1 是另外被通式 II 的基团取代的上述基团之一。

[0072] 优选, R_2 和 R_3 彼此独立是氢或 C_1-C_6 烷基。

[0073] 同样优选的是, R_4 和 R_6 一起是未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基。

[0074] 优选, 在通式 I 的化合物中的 R_5 和 R_7 一起是未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基, 或如果 R_5 是 NR_8R_9 , R_9 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基。

[0075] 一组特别优选的通式 I 的化合物是以下那些:

[0076] 其中 R_1 是苯基, 萘基, 蒽基, 蒽醌基, 噻蒽基, 茈基或噻吨基, 这些基团是未取代的或被 C_1-C_4 烷基, C_2-C_4 链烯基, CN , $NR_{10}R_{11}$, NO_2 , CF_3 , SR_{12} , OR_{12} , 卤素或通式 II 的基团取代一次或多次, 或 R_1 是通式 III 的基团;

[0077] n 是 0 或 1;

[0078] R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 是氢或 C_1-C_6 烷基;

[0079] R_2 和 R_3 是氢或 C_1-C_6 烷基;

[0080] R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基;

[0081] R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基 ; 和

[0082] R_{15} 是 C_1-C_4 烷基, 卤素或通式 II 的基团。

[0083] 尤其优选的是通式 I 的化合物, 其中 :

[0084] R_1 是苯基, 萘基, 蒽基或蒽醌基, 这些基团是未取代的或被卤素, C_1-C_4 烷基, C_2-C_4 链烯基, NO_2 , CN , OR_{12} 或通式 II 的基团取代一次或多次 ;

[0085] R_{12} 是氢或 C_1-C_4 烷基 ;

[0086] R_2 和 R_3 是氢或 C_1-C_6 烷基 ;

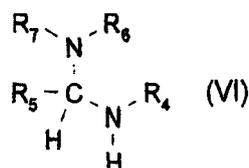
[0087] R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基 ; 和

[0088] R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥基。

[0089] 本发明的化合物能够通过本领域技术人员已知的各种方法来制备。

[0090] 例如, 通式 (I) 的化合物能够通过让通式 (VI) 的化合物 :

[0091]

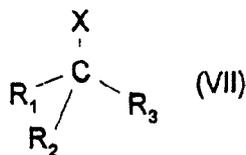


[0092] 其中 :

[0093] R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 如以上所定义, 包括优选的定义,

[0094] 与通式 (VII) 的化合物反应来制备 :

[0095]



[0096] 其中

[0097] R_1 、 R_2 和 R_3 如以上所定义, 包括优选的定义,

[0098] X 是卤素原子, $OCOR_{16}$ 或 OSO_2R_{16} , 和

[0099] R_{16} 是 C_1-C_8 烷基, 全氟烷基或被一个或多个 C_1-C_4 烷基或氟取代的芳基。

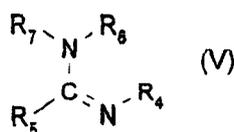
[0100] 卤素优选是溴或氯。

[0101] 通式 (VI) 的化合物与通式 (VII) 的化合物的反应能够以本身已知的方式进行。有利的是使用溶剂或溶剂的混合物, 实例是烃类如苯, 甲苯, 二甲苯等, 卤化烃类, 如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 氯苯等, 链烷醇如甲醇, 乙醇, 乙二醇单甲基醚等, 和醚类如二乙醚, 二丁基醚, 乙二醇二甲醚, 酮类如丙酮或 2-丁酮或二甲亚砜。还可以使用这些溶剂的混合物。适当的是, 将碱加入到反应混合物中。适合的碱是叔胺, 例如三乙胺, 三乙醇胺, 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶等。还适合的是无机碱如氢氧化钠, 氢氧化钾, 碳酸钠, 碳酸钾, 氧化钙, 碳酸氢钠等。

[0102] 该反应例如能够在 -10°C 到 $+100^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。优选的是 $+10^\circ\text{C}$ 到 $+70^\circ\text{C}$ 的范围。

[0103] 另外, 通式 (I) 的化合物还能够例如通过让通式 (V) 的化合物 :

[0104]

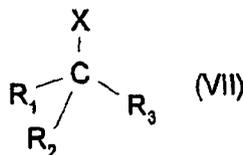


[0105] 其中

[0106] R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 如以上所定义, 包括优选的定义,

[0107] 与通式 (VII) 的化合物反应并将反应产物随后还原来制备:

[0108]



[0109] 其中

[0110] R_1 、 R_2 和 R_3 如以上所定义, 包括优选的定义,

[0111] X 是卤素原子, $OCOR_{16}$ 或 OSO_2R_{16} , 和

[0112] R_{16} 是 C_1 - C_8 烷基, 全氟烷基或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基或氟取代的芳基。

[0113] 卤素优选是溴或氯。

[0114] 通式 (V) 的化合物与通式 (VII) 的化合物的反应能够以本身已知的方式进行。有利的是使用溶剂或溶剂的混合物, 实例是烃类如苯, 甲苯, 二甲苯等, 卤化烃类, 如二氯甲烷, 氯仿, 四氯化碳, 氯苯等, 链烷醇如甲醇, 乙醇, 乙二醇单甲基醚等, 和醚类如二乙醚, 二丁基醚, 叔丁基甲醚, 乙二醇二甲醚, 四氢呋喃, 酮类如丙酮或 2-丁酮或二甲亚砜。还可以使用这些溶剂的混合物。

[0115] 该反应例如能够在 -10°C 到 $+100^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。优选的是 0°C 到 $+70^\circ\text{C}$ 的范围。

[0116] 上述反应生成了季铵盐。该盐能够分离或通过用适当的还原剂处理直接转化为根据本发明的通式 (I) 的化合物。还原为根据本发明的通式 (I) 的化合物的反应能够按照本领域技术人员已知的各种方法来进行。适合的还原剂例如是金属氢化物, 如氢化铝锂, 硼氢化钠, 氰基硼氢化钠或氢化二丁基铝。同样适合的是还原剂如聚甲基氢化硅氧烷与适当活化剂的组合 (Lawrence 等人, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* (1999), 3381)。另外, 催化还原能够用氢使用本领域常用的金属催化剂进行, 并且是本领域技术人员所已知的。

[0117] 适当的是, 使用溶剂或溶剂的混合物, 实例是烃类如苯, 甲苯, 二甲苯等, 醚类如二乙醚, 二丁基醚, 叔丁基甲醚, 乙二醇二甲醚或四氢呋喃。在特定条件下, 取决于所使用的碱, 链烷醇如甲醇、乙醇等也是适合的。该反应例如能够在 -30°C 到 $+100^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。优选的是 -10°C 到 $+30^\circ\text{C}$ 的范围。

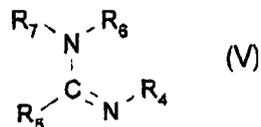
[0118] 例如还可以利用铑催化的加氢甲酰化反应, 由适当的 N -链烯基- α , ω -二胺起始来制备其中 R_4 和 R_6 一起是 C_2 - C_{12} 亚烷基桥基以及 R_5 和 R_7 一起是 C_3 - C_{12} 亚烷基桥基的通式 (I) 的化合物。该方法例如由 Bergmann 等人描述在 *Aust. J. Chem.* (1999), 52, 1131 中。该 N -链烯基- α , ω -二胺与一氧化碳和氢在惰性溶剂, 如苯中在压力下用铑催化法来反应。适合催化剂的实例是铑配合物, 如可以就地由乙酸铑和膦如三苯基膦或 6,6'- $\{[3,3'$ -双(1,1-二甲基乙基)-5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯基]-2,2'-二基 $\}$ 双(氧)-双(二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂 phosphepine (BIPHEPHOS) 制备的那些。

[0119] 通式 (I) 的化合物还能够通过本领域技术人员已知的其它合成方法来制备。

[0120] 在本发明的光敏潜碱的制备中,可以形成异构体混合物。这些混合物能够例如通过本领域技术人员已知的惯用方法来分离。然而,还可以直接使用形成的每一种异构体混合物作为光敏潜碱。

[0121] 本发明进一步提供了制备通式 (V) 的化合物的方法:

[0122]



[0123] 其中

[0124] R_5 是 C_1-C_{18} 烷基或 NR_8R_9 ;

[0125] R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} 烷基;或

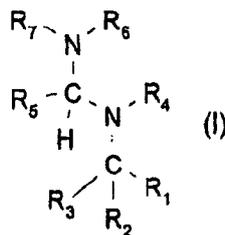
[0126] R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;或

[0127] 与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;或

[0128] 如果 R_5 是基团 NR_8R_9 , R_7 和 R_9 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;

[0129] 该方法包括用具有 200-650nm 的波长的光照射通式 (I) 的化合物:

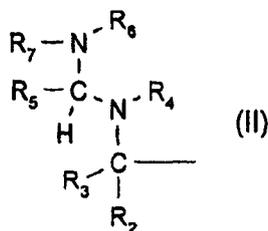
[0130]



[0131] 其中

[0132] R_1 是芳族或杂芳族基团,能够吸收波长范围 200nm-650nm 的光并且是未取代的或被 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_2-C_{18} 炔基, C_1-C_{18} 卤烷基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , $C(O)R_{13}$, $C(O)OR_{14}$, 卤素,或通式 II 的基团取代一次或多次:

[0133]



[0134] 并且在吸收时,导致产生脒基的光消除,

[0135] R_2 和 R_3 彼此独立是氢, C_1-C_{18} - 烷基或未取代或被 C_1-C_{18} - 烷基、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、卤素或 C_1-C_{18} 卤烷基取代一次或多次的苯基;

[0136] R_5 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 如以上所定义;和

[0137] R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} - 烷基。视需要而定,例如可以添加适合的增

感剂,如取代或未取代二苯甲酮或取代或未取代噻吨酮。在下文将描述适合的增感剂化合物(C)。

[0138] 反应例如在溶剂或溶剂混合物中或在低聚物和/或聚合物和视需要而定的溶剂的混合物中进行。有利地设定通式(I)的化合物的浓度,使得光在反应容器内的吸收基本完全。

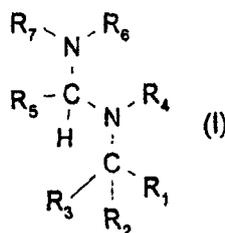
[0139] 反应溶液优选在曝光时进行搅拌,并且适当的话进行冷却。

[0140] 适合的溶剂是以上规定的那些。

[0141] 根据本发明,通式 I 的有机化合物能够用作光敏潜碱。

[0142] 因而,本发明还提供了通式 I 的化合物作为光化学诱导的碱催化聚合、加成或取代反应的光引发剂的用途:

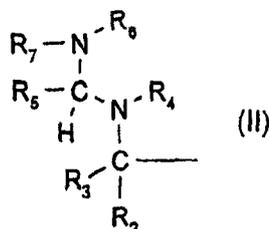
[0143]



[0144] 其中

[0145] R_1 是芳族或杂芳族基团,该基团能够吸收波长范围 200nm-650nm 的光,是未取代的或被 C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 链烯基, C_2-C_{18} 炔基, C_1-C_{18} 卤烷基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , $C(O)R_{13}$, $C(O)OR_{14}$, 卤素,或通式 II 的基团取代一次或多次:

[0146]



[0147] 并且在吸收时,导致产生脒基的光消除,

[0148] R_2 和 R_3 彼此独立是氢, C_1-C_{18} -烷基或未取代或被 C_1-C_{18} -烷基、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、卤素或 C_1-C_{18} 卤烷基取代一次或多次的苯基;

[0149] R_5 是 C_1-C_{18} -烷基或 NR_8R_9 ;

[0150] R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} -烷基;或

[0151] R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;或

[0152] 与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;或

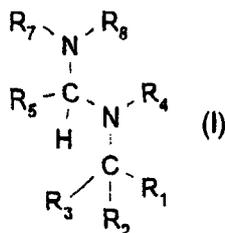
[0153] 如果 R_5 是基团 NR_8R_9 , 那么 R_7 和 R_9 一起形成未取代或被一个或多个 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基桥基;和

[0154] R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立是氢或 C_1-C_{18} -烷基。

[0155] 本发明进一步提供了包括以下组分的组合物:

[0156] (A) 至少一种通式 (I) 的化合物:

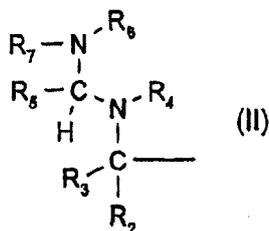
[0157]



[0158] 其中

[0159] R_1 是芳族或杂芳族基团, 该基团能够吸收波长范围 200nm-650nm 的光, 是未取代的或被 C_1 - C_{18} 烷基, C_2 - C_{18} 链烯基, C_2 - C_{18} 炔基, C_1 - C_{18} 卤烷基, NO_2 , $NR_{10}R_{11}$, CN , OR_{12} , SR_{12} , $C(O)R_{13}$, $C(O)OR_{14}$, 卤素, 或通式 II 的基团取代一次或多次:

[0160]



[0161] 并且在吸收时, 导致产生脒基的光消除,

[0162] R_2 和 R_3 彼此独立是氢, C_1 - C_{18} -烷基或未取代或被 C_1 - C_{18} -烷基、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、卤素或 C_1 - C_{18} 卤烷基取代一次或多次的苯基;

[0163] R_5 是 C_1 - C_{18} -烷基或 NR_8R_9 ;[0164] R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 彼此独立是氢或 C_1 - C_{18} -烷基; 或[0165] R_4 和 R_6 一起形成未取代或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_2 - C_{12} 亚烷基桥基; 或

[0166] 与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成未取代或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_2 - C_{12} 亚烷基桥基; 或

[0167] 如果 R_5 是基团 NR_8R_9 , 那么 R_7 和 R_9 一起形成未取代或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_2 - C_{12} 亚烷基桥基; 和

[0168] R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立是氢或 C_1 - C_{18} -烷基;

[0169] 和

[0170] (B) 能够进行碱催化加成、缩合或取代反应或通过碱催化反应转化为不同形式的至少一种有机化合物。

[0171] 碱催化聚合、加成、缩合或取代反应可以用低分子量化合物(单体), 低聚物, 聚合化合物, 或这些化合物的混合物来进行。能够使用本发明的光引发剂的用单体和低聚物/聚合物进行的反应的实例是诺文葛耳(Knoevenagel)反应和迈克尔加成反应。在适当的场合下, 其它组分, 如在丙烯酰氧基硅烷或酰氧基硅烷的碱催化交联的情况下的大气水分的存在对于反应是有益或必要的。这例如公开在 EP1092757 中。

[0172] 特别重要的是其中组分 (B) 是阴离子可聚合或可交联有机材料的组合物。

[0173] 该有机材料可以为单官能或多官能单体, 低聚物或聚合物的形式。

[0174] 尤其优选的低聚/聚合体系是诸如在涂料工业中常用的粘结剂。

[0175] 这类碱可催化的粘结剂的实例是:

[0176] a) 具有烷氧基硅烷和 / 或烷氧基硅氧烷侧基的丙烯酸系共聚物, 实例是在 US-A-4, 772, 672, US-A-4, 444, 974 或 EP 1092757 中所述的聚合物;

[0177] b) 包括含羟基的聚丙烯酸酯, 聚酯和 / 或聚醚和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;

[0178] c) 在例如 EP 898202 中所述的包括官能化聚丙烯酸酯和多环氧化物的双组分体系, 该聚丙烯酸酯含有硫醇, 氨基, 羧基和 / 或酸酐基团;

[0179] d) 包括氟改性或硅氧烷改性的含羟基的聚丙烯酸酯, 聚酯和 / 或聚醚和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;

[0180] e) 包括 (聚) 酮亚胺类和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;

[0181] f) 包括 (聚) 酮亚胺类和不饱和丙烯酸系树脂或乙酰乙酸酯树脂或 α -丙烯酰胺基甲基羟乙酸甲酯的双组分体系;

[0182] h) 包括 (聚) 噁唑烷类和含酸酐基团的聚丙烯酸酯或不饱和丙烯酸系树脂或多异氰酸酯的双组分体系;

[0183] i) 包括环氧官能化聚丙烯酸酯和含羧基或含氨基的聚丙烯酸酯的双组分体系;

[0184] l) 以烯丙基缩水甘油基醚为基础的聚合物;

[0185] m) 包括 (多元) 醇和 / 或 (多) 硫醇和 (多) 异氰酸酯的双组分体系;

[0186] n) 包括 α, β -烯属不饱和羰基化合物和含活性 CH_2 基团的聚合物的双组分体系, 活性 CH_2 基团存在于主链或侧链或主链和侧链中, 如在 EP 161697 中对于 (聚) 丙二酸酯所述那样。含有活性 CH_2 基团的其它化合物是 (聚) 乙酰乙酸酯和 (聚) 氰基乙酸酯。

[0187] o) 包括含活性 CH_2 基团的聚合物 (活性 CH_2 基团存在于主链或侧链或主链和侧链中), 或含活性 CH_2 基团的聚合物如 (聚) 乙酰乙酸酯和 (聚) 氰基乙酸酯和多醛交联剂, 如对苯二甲醛的双组分体系。这些体系例如描述在 Urankar 等人, Polym. Prepr. (1994), 35, 933 中。

[0188] 在碱可催化的粘结剂的该组中, 以下是特别优选的:

[0189] b) 包括含羟基的聚丙烯酸酯, 聚酯和 / 或聚醚和脂族或芳族多异氰酸酯的双组分体系;

[0190] c) 包括官能化聚丙烯酸酯和多环氧化物的双组分体系, 该聚丙烯酸酯含有硫醇, 氨基, 羧基和 / 或酸酐基团;

[0191] i) 包括环氧官能化聚丙烯酸酯和含羧基或含氨基的聚丙烯酸酯的双组分体系;

[0192] m) 包括 (多元) 醇和 / 或 (多) 硫醇和 (多) 异氰酸酯的双组分体系;

[0193] n) 包括 α, β -烯属不饱和羰基化合物和含活性 CH_2 基团的聚合物的双组分体系, 活性 CH_2 基团存在于主链或侧链或主链和侧链中。

[0194] 包括 α, β -烯属不饱和羰基化合物和 (聚) 丙二酸酯的双组分体系以及它们的制备方法描述在 EP 161687 中。丙二酸酯基可以连接于聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰胺或聚乙烯基聚合物的主链或侧链。 α, β -烯属不饱和羰基化合物能够是被羰基活化的任何双键。实例是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺。在酯基中, 还可以有另外的羟基。二酯和三酯也是可行的。典型例子例如是二丙烯酸己二醇酯或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。还可以使用其它酸和它们的酯或酰胺, 如巴豆酸或肉桂酸代替丙烯酸。

[0195] 该体系的组分在碱催化作用下在室温下相互反应, 从而形成适于众多应用的交联

涂料体系。因为具有良好的耐候稳定性,它还例如适合于外部应用和在必要的场合能够用UV吸收剂和其它光稳定剂进一步稳定。

[0196] 在本发明的组合物中的其它适合的组分(B)包括环氧体系。适于制备含有环氧树脂组分(B)的本发明的固化性混合物的环氧树脂是在环氧树脂技术中常用的环氧树脂。这些树脂的实例是:

[0197] 通过在分子中具有至少两个羧基的化合物分别与表氯醇或 β -甲基-表氯醇反应获得的多缩水甘油酯和多(β -甲基缩水甘油基)酯。反应适当在碱的存在下进行。

[0198] 作为在分子中具有至少两个羧基的化合物,可以使用脂族多羧酸。这些多羧酸的实例是草酸,丁二酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸或二聚或三聚亚油酸。然而,还可以使用环脂族多羧酸,如四氢邻苯二甲酸,4-甲基四氢邻苯二甲酸,六氢邻苯二甲酸或4-甲基六氢邻苯二甲酸。还可以使用芳族多羧酸,如邻苯二甲酸,间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0199] 通过让含有至少两个游离醇式羟基和/或酚式羟基的化合物分别与表氯醇或 β -甲基-表氯醇在碱性条件下,或在有后续碱处理的情况下在酸性催化剂的存在下反应获得的多缩水甘油醚或多(β -甲基缩水甘油基)醚。

[0200] 这类缩水甘油醚例如由无环醇,如乙二醇,二甘醇和高级聚(氧化亚乙基)二醇,丙-1,2-二醇或聚(氧化亚丙基)二醇,丙-1,3-二醇,丁-1,4-二醇,聚(氧化四亚甲基)二醇,戊-1,5-二醇,己-1,6-二醇,己-2,4,6-三醇,甘油,1,1,1-三羟甲基丙烷,季戊四醇,山梨醇,以及聚表氯醇获得。然而,它们还例如由环脂族醇,如1,4-环己烷二甲醇,双(4-羟基环己基)甲烷或2,2-双(4-羟基环己基)丙烷衍生而来,或具有芳族核,如N,N-双(2-羟基环己基)丙烷,或p,p'-双(2-羟乙基氨基)二苯基甲烷。该缩水甘油醚还可以由单核酚,如间苯二酚或对苯二酚衍生而来,或以多核酚为基础,如双(4-羟苯基)甲烷,4,4'-二羟基联苯,双(4-羟苯基)砒,1,1,2,2-四(4-羟苯基)乙烷,2,2-双(4-羟苯基)丙烷,2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷,以及由通过醛,如甲醛,乙醛,三氯乙醛或糠醛与酚类,如苯酚,或在核中被氯原子或C₁-C₉烷基取代的酚类,如4-氯酚,2-甲基酚,或4-叔丁基酚缩合,或通过双酚,如以上规定类型的那些缩合获得的线型酚醛清漆衍生而来。

[0201] 通过将表氯醇与含有至少两个胺氢原子的胺的反应产物脱氯化氢获得的聚(N-缩水甘油基)化合物。这些胺例如是苯胺,正丁基胺,双(4-氨基苯基)甲烷,间苯二甲胺,或双(4-甲基氨基苯基)甲烷。

[0202] 然而,聚(N-缩水甘油基)化合物还包括异氰脲酸三缩水甘油酯,亚环烷基脲,如亚乙基脲或1,3-亚丙基脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物,以及乙内酰脲,如5,5-二甲基乙内酰脲的二缩水甘油基衍生物。

[0203] 聚-(S-缩水甘油基)化合物,实例是由二硫醇类,如乙-1,2-二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚衍生的二-S-缩水甘油基衍生物。

[0204] 环脂族环氧树脂,实例是双(2,3-环氧环戊基)醚,2,3-环氧-环戊基缩水甘油醚,1,2-双(2,3-环氧环戊氧基)乙烷和3,4-环氧环己基甲基3',4'-环氧环己烷羧酸酯。

[0205] 然而,还可以使用其中1,2-环氧基连接于不同的杂原子和/或官能团的环氧树

脂；这些化合物例如包括 4-氨基酚的 N, N, O-三缩水甘油基衍生物,水杨酸的缩水甘油醚缩水甘油酯,N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油氧基丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲和 2-缩水甘油氧基-1,3-双(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

[0206] 作为组分 (B),还可以使用环氧树脂的混合物。因此,包括作为组分 (B) 的环氧树脂或不同环氧树脂的混合物的组合物也是符合本发明的。

[0207] 该组合物含有例如 0.01-20wt%, 优选 0.01-10wt% 的量的光引发剂,即组分 (A), 以组分 (B) 为基准计。

[0208] 组分 (B) 还可以包括通过接触碱转化为不同形式的化合物。它们例如是在碱催化作用下例如通过消除保护基而改变它们在适合溶剂中的溶解度的化合物。实例是如 Leung 在 Polym. Mat. Sci. Eng. 1993, 68, 30 中所述的在碱催化作用下反应的化学放大光刻胶配制料。以下结合光刻胶应用的描述来给出在碱催化作用下转化为不同形式的适合组分 (B) 的其它实例。

[0209] 除了光引发剂,组分 A) 以外,可光聚合混合物可以包括各种添加剂。它们的实例是用来防止过早聚合的热抑制剂,如对苯二酚,对苯二酚衍生物, parahydroxytempo, 对甲氧基酚, β -萘酚或位阻酚如 2,6-二(叔丁基)-对甲酚。为了增加暗贮存稳定性,例如可以使用铜化合物,如环烷酸、硬脂酸或辛酸铜,磷化合物,如三苯基磷,三丁基磷,亚磷酸三乙酯,亚磷酸三苯酯或亚磷酸三苄酯,季铵化合物,如氯化四甲基铵或氯化三甲基苄基铵,或羟胺衍生物,如 N-二乙基-羟胺,或 N-亚硝基苯基羟胺的铵或铝盐,例如铜铁灵。为了在聚合过程中排除大气氧,可以添加石蜡或类似蜡状物质,由于它们在聚合物中无溶解性,它们在聚合开始时迁移到表面,在那里它们形成透明的表面层,该层防止了空气的进入。同样可以施加不透氧层。能够以少量添加的光稳定剂是 UV 吸收剂,例如羟苯基苯并三唑,羟苯基二苯甲酮,草酰胺或羟苯基-s-三嗪类的那些。这些化合物中的单一化合物或混合物能够与或不与位阻胺 (HALS) 一起使用。

[0210] 以下给出了这些 UV 吸收剂和光稳定剂的实例。

[0211] 1,2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类,例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)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'-羟基苯基)-5-氮-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'-羟基苯基)苯并三唑,2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3',5'-双-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑,2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑,2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑的混合物,2,2'-亚甲基-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'-羟基苯基]苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯基转移产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$, 其中 R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基。

[0212] 2、2-羟基二苯甲酮类, 例如 4-羟基, 4-甲氧基, 4-辛氧基, 4-癸氧基, 4-十二烷氧基, 4-苄氧基, 4,2',4'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

[0213] 3、取代的和未取代的苯甲酸的酯类, 例如水杨酸 4-叔丁基-苯基酯, 水杨酸苯酯, 水杨酸辛基苯酯, 二苯甲酰基间苯二酚, 双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚, 苯甲酰基间苯二酚, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯, 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯和 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

[0214] 4、丙烯酸酯类, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯, α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯, α -甲酯基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯, α -甲酯基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

[0215] 5、空间位阻胺; 例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯, 双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯, 1-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合物, N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪的缩合物, 次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯, 1,1'-(1,2-亚乙基)双(3,3,5,5-四甲基哌啶酮), 4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯, 3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮, 癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, 丁二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯, N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合物, 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物, 2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物, 8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮, 3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮, 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮。

[0216] 6、草酰胺类, 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, 邻-和对-甲氧基双取代的 N,N'-草酰二苯胺类与邻-和对-乙氧基-二取代的 N,N'-草酰二苯胺类的混合物。

[0217] 7、2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类, 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-4-十三烷氧基苯基)-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)-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)-1,3,5-三嗪,2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基-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-3-十二烷氧基-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-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪,2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪,2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

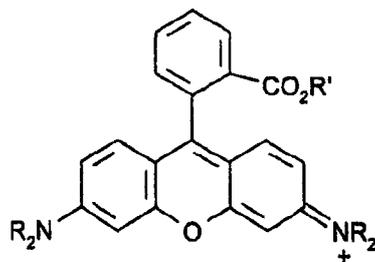
[0218] 8、亚磷酸酯类和亚膦酸酯类,例如亚磷酸三苯酯,亚磷酸二苯基烷基酯,亚磷酸苯基二烷基酯,亚磷酸三(壬基苯基)酯,亚磷酸三月桂基酯,亚磷酸三(十八烷基)酯,二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇酯,二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯,二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯,三亚磷酸三硬脂基山梨糖醇酯,二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基酯,6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin,亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯,亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯。

[0219] 其它添加剂的实例是:

[0220] 填料和增强剂,例如碳酸钙,硅酸盐,玻璃纤维,玻璃珠粒,石棉,滑石,高岭土,云母,硫酸钡,金属氧化物和氢氧化物,炭黑,石墨,木粉和其它天然产物的粉末或纤维,合成纤维。其它添加剂,例如增塑剂,润滑剂,乳化剂,颜料,流变添加剂,催化剂,流平助剂,荧光增白剂,阻燃剂,抗静电剂,发泡剂。

[0221] 除了上述添加剂以外,还可以存在其它助引发剂或增感剂。一般,它们是例如利用能量传递或电子传递改进总量子产率的芳族酮类或染料。能够作为助引发剂添加的适合染料的实例是三芳基甲烷,例如孔雀绿,二氢吡啶类,噻嗪类,例如亚甲蓝,咕吨酮类,噻吨酮类,噁嗪类,吡啶类或吩嗪类,例如藏红,和以下通式的若丹明类:

[0222]



[0223] 其中 R 是烷基或芳基和 R' 是氢或烷基或芳基,例如若丹明 B,若丹明 6G 或 Violamine R,以及 Sulforhodamine B 或 Sulforhodamine G。同样适合的是荧光酮类,例如 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮。

[0224] 本发明进一步提供了除了组分 (A) 和 (B) 以外还包括增感剂 (C) 的如上所述的组合物。

[0225] 优选的组分 (C) 是芳族酮类,如取代或未取代二苯甲酮类,噻吨酮类,葱醌类或染料如噁嗪类,吡啶类,吩嗪类和若丹明类。

[0226] 在这方面同样适合的是如在 US4,772,530, GB2 307 474, GB 2 307473, GB2 307 473, GB 2 307 472 和 EP 775 706 中所述的染料与硼酸盐的组合。

[0227] 特别优选的是取代二苯甲酮类或噻吨酮类。适合的二苯甲酮类化合物的实例是二苯甲酮,4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮,4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮,4,4'-双(乙基甲基氨基)二苯甲酮,4,4'-二苯基二苯甲酮,4,4'-二苯氧基二苯甲酮,4,4'-双(对异丙基苯氧基)二苯甲酮,4-甲基二苯甲酮,2,4,6-三甲基二苯甲酮,4-苯基二苯甲酮,2-甲氧基羰基二苯甲酮,4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫,4-甲氧基-3,3'-甲基二苯甲酮,异丙基噻吨酮,氯噻吨酮,1-氯-4-丙氧基噻吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,1,3-二甲基-2-(2-乙基己氧基)噻吨酮。同样优选的是二苯甲酮类和/或噻吨酮类的混合物,例如二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮或 4-甲基二苯甲酮和 2,4,6-三甲基二苯甲酮的混合物。

[0228] 能够单独或作为混合物使用的这些光敏剂 (C) 的其它实例是:

[0229] 1、噻吨酮类

[0230] 噻吨酮,2-异丙基噻吨酮,3-异丙基噻吨酮,2-氯噻吨酮,3-氯噻吨酮,2-十二烷基噻吨酮,2,4-二乙基噻吨酮,2,4-二甲基噻吨酮,1-甲氧基羰基噻吨酮,2-乙氧基羰基噻吨酮,3-(2-甲氧基乙氧基羰基)噻吨酮,4-丁氧基羰基噻吨酮,3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮,1-氰基-3-氯噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-氯噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-乙氧基噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-氨基噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮,3,4-二-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羰基]噻吨酮,1-乙氧基羰基-3-(1-甲基-1-吗啉基乙基)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-吗啉基甲基噻吨酮,2-甲基-6-吗啉基甲基噻吨酮,N-烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺,N-辛基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺,N-(1,1,3,3-四甲基丁基)噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺,1-苯氧基噻吨酮,6-乙氧基羰基-2-甲氧基噻吨酮,6-乙氧基羰基-2-甲基噻吨酮,噻吨酮 2-聚乙二醇酯,氯化 2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵;

[0231] 2、二苯甲酮类

[0232] 二苯甲酮,4-苯基二苯甲酮,4-甲氧基二苯甲酮,4,4'-二甲氧基二苯甲酮,4,4'-二甲基二苯甲酮,4,4'-二氯二苯甲酮,4,4'-二甲氨基二苯甲酮,4,4'-二乙基氨基二苯甲酮,4-甲基二苯甲酮,2,4,6-三甲基二苯甲酮,4-(4-甲硫基苯基)二苯甲酮,3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮,2-苯甲酰基苯甲酸甲酯,4-(2-羟乙基硫基)二苯甲酮,4-(4-甲苯基硫基)二苯甲酮,氯化4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲铵,氯化2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵一水合物,4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)二苯甲酮,氯化4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲铵。

[0233] 3,3-酰基香豆素

[0234] 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-萘酰基)香豆素,5,7-二甲氧基-3-(1-萘酰基)香豆素 3-苯甲酰基苯并[f]香豆素,7-二乙基氨基-3-thienoyl 香豆素,3-(4-氰基苯甲酰基)-5,7-二甲氧基香豆素;

[0235] 4,3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉类

[0236] 3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基- β -萘并噻唑啉,3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基苯并噻唑啉,3-乙基-2-丙酰基亚甲基- β -萘并噻唑啉;

[0237] 5、其它羰基化合物

[0238] 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-芴酮,二苯并环庚酮,咕吨酮,2,5-双(4-二乙基氨基苄叉基)环戊酮, α -(对二甲基氨基苄叉基)酮类,如2-(4-二甲基氨基苄叉基)茛满-1-酮或3-(4-二甲基氨基苄叉基)-1-茛满-5-基-丙烯酮,3-苯基硫代邻苯二甲酰亚胺,N-甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲酰亚胺。

[0239] 除了上述碱可催化(可固化)粘结剂,即组分B)以外,该组合物还可以包括其它粘合剂。其它烯属不饱和化合物例如是可行的。不饱和化合物可以含有一个或多个烯属双键。它们可以具有低分子量(单体)或高分子量(低聚)。具有双键的单体的实例是丙烯酸或甲基丙烯酸烷基或羟烷基酯,如丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、2-乙基己酯或2-羟乙酯,丙烯酸异冰片基酯,甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。硅氧烷丙烯酸酯也具有重要价值。其它实例是丙烯腈,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,N-取代(甲基)丙烯酰胺类,乙烯基酯如乙酸乙烯酯,乙烯基醚类如异丁基乙烯基醚,苯乙烯,烷基和卤代苯乙烯类,N-乙烯基吡咯烷酮,氯乙烯或偏二氯乙烯。

[0240] 具有两个或多个双键的单体的实例是乙二醇、丙二醇,新戊二醇、1,6-己二醇或双酚A的二丙烯酸酯,4,4'-双-2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯,丙烯酸乙烯酯,二乙烯基苯,丁二酸二乙烯酯,邻苯二甲酸二烯丙酯,磷酸三烯丙酯,异氰脲酸三烯丙酯或异氰脲酸三(2-丙烯酰基乙基)酯。

[0241] 相对高分子量的多不饱和化合物(低聚物)的实例是丙烯酸化环氧树脂,丙烯酸化聚酯或含有乙烯基醚基或环氧基的聚酯,聚氨酯和聚醚类。不饱和低聚物的其它实例是大多数由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备且具有大约 500 到 3000 的分子量的不饱和聚酯树脂。另外,还可以使用乙烯基醚单体和低聚物,以及具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧树脂主链的马来酸酯终端的低聚物。尤其,如在 WO 90/01512 中描述的乙烯基醚官能化低聚物和聚合物的结合是非常适合的。然而,还适合的是乙烯基醚和马来酸官能化单体的共聚物。这类不饱和低聚物还能够被称为预聚物。

[0242] 特别适合的例子是烯属不饱和羧酸和多元醇或环氧化物的酯,以及在链中或在侧链中具有烯属不饱和基团的聚合物,如不饱和聚酯,聚酰胺和聚氨酯以及它们的共聚物,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,以及一种或多种这些聚合物的混合物。

[0243] 另外,如果使用这些自由基固化性单体,低聚物/聚合物,那么适宜的是添加离解成自由基的其它光引发剂。这些光引发剂是已知的,并且可以在工业上生产。实例是二苯甲酮,二苯甲酮衍生物,乙酰苯,乙酰苯衍生物,例如 α -羟基-环烷基苯基酮类,尤其 α -羟基环己基苯基酮或 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,如(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉基乙烷,(4-吗啉基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷,4-芳酰基-1,3-二氧戊环,苯偶姻烷基醚类和苯偶酰酮缩醇,如苯偶酰二甲基酮缩醇,苯基乙醛酸酯类及其衍生物,二聚苯基乙醛酸酯类,氧化单酰基膦类,如氧化(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦,氧化双酰基膦类,如氧化双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊-1-基)-膦,氧化双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦或氧化双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)(2,4-二戊氧基苯基)膦,氧化三酰基膦类,脲酯类,二茂铁化合物或二茂钛,如二环戊二烯基双(2,6-二氟-3-吡咯并苯基)合钛。

[0244] 在 EP-A-284 561 中详列了实例。其中通过不同机理发生固化/交联的这类聚合物体系也被称为混杂体系。

[0245] 在本发明的组合物中还能够加入非反应性粘结剂,如果光可聚合化合物是液体或粘性物质,那么这是特别适宜的。非反应性粘结剂的量能够是例如 5-95wt%,优选 10-90wt%和尤其 40-90wt%,基于全部固体含量。根据应用领域和该应用所需的性能,如在水性和有机溶剂体系中的可显影性,对基材的粘合力和对氧的敏感性来选择非反应性粘结剂。

[0246] 适合的粘结剂的例子是具有大约 5000-2,000,000,优选 10,000-1,000,000 的分子量的聚合物。实例是:均聚和共聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,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);纤维素酯类和醚类,如乙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,甲基纤维素,乙基纤维素;聚乙烯醇缩丁醛,聚乙烯醇缩甲醛,环化橡胶,聚醚如聚环氧乙烷,聚环氧丙烷,聚四氢呋喃;聚苯乙烯,聚碳酸酯,聚氨酯,氯化聚烯烃,聚氯乙烯,氯乙烯/偏二氯乙烯的共聚物,偏二氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的共聚物,聚乙酸乙烯酯,共聚(乙烯/乙酸乙烯酯),聚合物如聚己内酰胺和聚(六亚甲基己二酰胺)和聚酯如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(丁二酸六亚甲基二醇酯)。

[0247] 本发明另外提供了进行碱催化反应的方法,包括用具有 200nm-650nm 的波长的光

照射根据权利要求 8 的组合物。

[0248] 在一些情况下,可以有利地在曝光过程中或之后进行加热。这样,在许多情况下可以加速交联反应。

[0249] 依据本发明的还有通式 I 的化合物用于制备涂料、模塑料或光致结构层的用途,以及上述用于制备涂料、模塑料或光致结构层的方法。

[0250] 本发明另外提供了其至少一个表面涂有如上所述的组合物的涂布的基材,以及用照相方法产生浮雕图象的方法,其中涂布的基材进行成像曝光,然后用溶剂除去未曝光部分。这里,特别有意义的是用激光束的上述曝光。

[0251] 本发明的又一个目的是如上所述的聚合或交联组合物。

[0252] 该新型组合物的感光性一般是从大约 200nm 跨越 UV 区直到红外区(大约 20,000nm,尤其 1200nm),因此横跨了非常宽的范围。适合的辐射例如包括阳光或来自人工光源的光。因此,能够使用众多的不同类型的光源。点光源和平板辐射器(灯毯(lamp carpet))均是适合的。实例是碳弧灯,氙弧灯,中压、高压和低压汞灯,视需要掺杂金属卤化物(金属卤素灯),微波刺激金属蒸汽灯,受激准分子灯,超光化荧光管,荧光灯,白炽氙灯,电子闪光灯,氙闪光灯,照相闪光灯,利用同步加速器或激光等离子体产生的电子束和 X 射线。在灯和所要曝光的根据本发明的基材之间的距离能够根据应用和灯的类型和/或功率变化,例如在 2cm 到 150cm。还特别适合的是激光光源,例如准分子激光器。还能够使用在可见区或 IR 区的激光器。这里非常有利的是该新型材料的高感光性和通过使用染料作为助引发剂使吸收波长适应激光谱线的可能性。用该方法,可以生产电子工业的印刷电路,平版胶印版或凸版印刷版,以及摄影图象记录材料。

[0253] 取决于所用光源,在许多情况下有利地使用如上所述的增感剂,其吸收谱尽可能接近地符合辐射源的发射光谱。

[0254] 本发明的组合物能够用于各种目的,例如作为印刷油墨,清漆,白漆,例如木材或金属的白漆,涂料,尤其纸、木材、金属或塑料的涂料,粉末涂料,用于标记建筑物和马路的日光固化性外部涂料,用于摄影复制方法,用于全息照相记录材料,用于影像记录方法或用于生产能够使用有机溶剂或碱水溶液介质显影的印刷版,用于生产丝网印刷用蒙版,作为补牙材料,作为粘合剂(包括压敏粘合剂),作为层压树脂,作为光致抗蚀剂(etch resist)或永久光刻胶和作为电子电路的焊剂遮盖层,用于通过整体固化(在透明模具内的 UV 固化)或通过立体平版印刷法(stereolithography process)生产三维制品,如在 US 专利 No. 4,575,330 中所述,用于制备复合材料(例如苯乙烯类聚酯,它可以含有玻璃纤维和/或其它纤维和其它助剂)和其它厚层组合物,用于涂敷或封装电子组件,或作为光学纤维的包层。

[0255] 特别有意义的是本发明的组合物用于制备装饰涂层,如在所有类型的基材,例如建筑物、围墙、刨花板上的外部涂层,以及作为在石板、混凝土或金属上的涂层,用于车辆,例如小汽车,铁路或飞机的涂层的用途。该组合物同样可以用于汽车 OEM 涂装和汽车表面整修,以及用于汽车车身,汽车塑料部件和装在车身上的汽车部件的涂装。本发明的引发剂能够用于多涂层体系中的整面漆,底涂层或透明涂层。它们在颜料着色的面漆中的应用也是可行的。

[0256] 在表面涂层中,通常使用具有多不饱和单体以及单不饱和单体的预聚物的混合

物。预聚物这里是涂膜的性能的主要影响因素,技术人员通过改变它而可以调节固化膜的性能。多不饱和单体用作交联剂,它使得涂膜不溶。单不饱和单体用作反应性稀释剂,利用它可以减低粘度,不需使用溶剂。

[0257] 本发明的光固化性组合物例如适合用作所有类型基材的涂料,实例是木材,纺织品,纸张,陶瓷,玻璃,塑料如聚酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚烯烃或乙纤维素,尤其以薄膜的形式,以及金属如 Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 或 Co 和 GaAs, Si, 或 SiO_2 , 在其上本发明施涂保护层或通过成像曝光施加图象。

[0258] 基材能够通过将液体组合物、溶液或悬浮液施涂于基材上来涂布。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的类型和涂布方法。溶剂应该是惰性的:换句话说,它应该不与各组分进行任何化学反应和应该能够在涂布操作之后在干燥过程中再除去。适合溶剂的实例是酮,醚和酯,如甲基乙基酮,异丁基甲基酮,环戊酮,环己酮, N- 甲基吡咯烷酮,二噁烷,四氢呋喃, 2- 甲氧基乙醇, 2- 乙氧基乙醇, 1- 甲氧基 -2- 丙醇, 1, 2- 二甲氧基乙烷, 乙酸乙酯, 乙酸正丁酯和 3- 乙氧基丙酸乙酯。

[0259] 使用已知的涂布方法,将该溶液均匀施涂于基材上,例如用转涂法,浸涂法,刮涂法,幕涂法,刷涂法,喷涂法-尤其静电喷涂-和逆辊涂布法和用电泳沉积法。还可以将光敏层施涂于临时的柔性载体上,然后用层压层转移法涂布于最终基材上,例如镀铜电路板上。

[0260] 施涂量(层厚)和基材(层载体)的性质与所需应用领域相关。层厚范围一般包括大约 $0.1 \mu\text{m}$ 到超过 $100 \mu\text{m}$ 的值。

[0261] 本发明的辐射敏感组合物还能够进行成像曝光。在这种情况下,它们用作负性光刻胶。它们适合于电子器件(电抗蚀剂 galvanoresist, 光致抗蚀剂和阻焊剂),用于生产印刷版,如胶印版,胶版和凸版印刷版或丝网印刷版,用于生产压印模,并且能够用于化学蚀刻或作为生产集成电路板的微型光刻胶。在可行的层载体和涂层基材的加工条件上具有相应的各种变化。

[0262] 在本发明的辐射敏感性组合物是在光化学释放的胺的作用下由水不溶性形式转化为水溶性形式的树脂的情况下,它们能够用作成像曝光的正性光刻胶。这些光刻胶的实例是如由 Niu 等人在 *J. Polym. Mater. Sci. Eng.* (1996), 75, 427 中所述的含有苯并异噁唑和酚基的聚苯乙烯树脂,或如由 Urankar 等人在 *Macromolecules* (1997), 30, 1304 中所述的聚羟基苯乙烯树脂,其一些或全部羟基用碳酸酯基保护,并且能够在碱催化作用下消除。

[0263] 术语“成像”曝光涉及用含有预定图案的光掩模,例如幻灯片(slide)的曝光,用在计算机控制下例如在涂层基材表面上移动和如此产生了图象的激光束曝光,和用计算机控制的电子束照射。

[0264] 在材料的成像曝光之后和在显影之前,可以有利地进行简短的热处理,其中仅曝光部分被热固化。所用温度一般是 $50-150^\circ\text{C}$ 和优选 $80-130^\circ\text{C}$; 热处理的持续时间一般是 0.25-10 分钟。

[0265] 光固化的其它应用领域是金属涂层领域,例如金属板和管材,罐或瓶盖的表面涂层,以及聚合物涂层,例如以 PVC 为基础的地板或墙面覆盖材料的光固化。

[0266] 纸张涂层的光固化的实例是标签、唱片套筒(record sleeves)或书皮的无色上漆。

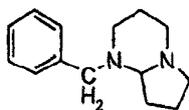
[0267] 本发明的化合物用于固化由复合组合物制备的成型制品的用途同样是有意义的。

该复合组合物由自承载基质材料,例如玻璃纤维织物,或植物纤维组成[参阅 K. P. Mieck, T. Reussmann, Kunststoffe85(1995),366-370],它用光固化配制料浸渍。由使用根据本发明的化合物的复合组合物生产的成型制品具有高机械稳定性和抗性。本发明的化合物还能够用作如在 EP-A-7086 中所述的在模塑、浸渍和涂料组合物中的光固化剂。这些组合物的实例是对其固化活性和耐泛黄性有严格要求的优质涂料用树脂,或纤维增强模制品如平面或纵向或横向波纹光漫射板。

[0268] 以下的实施例举例说明了本发明,但不希望本发明受这些实施例的限制。在说明书的剩余部分和权利要求书中,份和百分率按重量计,除非另有规定。如果提到具有三个以上的碳原子的烷基而没有指明异构体的话,那么它总是指正异构体。

[0269] 实施例 1 :5- 苄基 -1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷的制备

[0270]



[0271] 1.1 :1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷

[0272] 在 2.5L 碘化烧瓶内加入在 1470ml 叔丁基甲基醚中的 125g(1mol) 的 1,5- 二氮杂 [4.3.0] 壬-5- 烯。此后,将 18.97g(0.5mol) 的氢化铝锂分批引入到该溶液中,将所得乳液在室温下搅拌 1 小时。随后经 2 小时将反应混合物加温到 55-57°C,再在室温下搅拌过夜。在此之后,根据薄层色谱法,起始原料已完全反应。将反应混合物冷却到 0°C,小心地添加 19ml 水和然后 19ml 的 10% 氢氧化钠溶液。最后,添加另外 57ml 水。在将混合物搅拌 1 小时之后,用 Hyflo 过滤,在吸滤器上的产物用 200ml 的叔丁基甲基醚洗涤,再用双份的 200ml 二氯甲烷洗涤 2 次。合并的有机相用硫酸镁干燥,再用旋转蒸发仪蒸馏出溶剂。这样获得了 105.99g 的黄色油状 1,5- 二氮杂 [4.3.0] 壬烷。

[0273] 为了进一步纯化,粗产物在 47-53 毫巴下用 Vigreux 塔蒸馏。在 82-85°C 下的级分含有纯产物。产量 :89.13g(75%) 的无色油状 1,5- 二氮杂 [4.3.0] 壬烷。

[0274] ^1H NMR(d_6 -DMSO) [ppm] :3.5(宽信号 NH);3.05-3.0(1H, m),3.0-2.9(m, 1H), 2.9-2.8(m, 2H),2.7-2.6(m, 1H),2.05-1.95(m, 1H);1.85-1.45(m, 5H);1.4-1.35(m, 2H)。

[0275] 1.2 :5- 苄基 -1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷

[0276] 在 750ml 碘化烧瓶内,将 21.0g(0.525mol) 的氢氧化钠和 5.81g 的碘化钾(0.035mol) 悬浮在 350ml 的二氯甲烷中。然后,添加 44.31g(0.35mol) 的苄氯和 44.71g(0.35mol) 的 5- 苄基 -1,5- 二氮杂 [4.3.0] 壬烷,在室温下搅拌悬浮液。在 24 小时之后,在 ^1H NMR 中不再见到在苄氯中的苄型质子的信号。将反应混合物倒入 200ml 的水中。在分离漏斗中分离出有机相,然后用旋转蒸发仪除掉溶剂。将 500ml 己烷加入到保留的黄色液体中。通过过滤去除沉淀的盐,用旋转蒸发仪蒸馏出溶剂。这样获得了 43.07g 的呈浅黄色油的 5- 苄基 -1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷,它在静置时缓慢固化。

[0277] 为了进一步纯化,粗产物用 Vigreux 塔在减压下蒸馏($p = 10^{-1}$ 毫巴)。在 129-136°C 下的级分含有所需产物,再合并。得到在冷却时结晶出来的 26.2g 的无色 5- 苄基 -1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷。产物的熔点是 38-40°C。

[0278] $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$ 的元素分析:

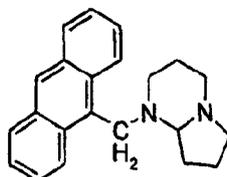
[0279] 计算值 :C77.73% H9.32% N12.95%

[0280] 实测值 :C77.49% H9.38% N12.97%

[0281] ^1H NMR(d_6 -DMSO) [ppm] :7.35-7.15(5H, m, ArH), 3.80(d, J = 15Hz, 1H PhCH₂N =), 3.04(1H, d, J = 15Hz, PhCH₂N =), 3.0-2.9(m, 2H), 2.75-2.65(m, 1H, H-C(6)), 2.45-2.3(m, 1H), 2.25-2.05(m, 1H) ;2.05-1.55(m, 7H), 1.4-1.3(m, 1H)。

[0282] 实施例 2 :5-(蒽 -9- 基 - 甲基)-1,5- 二氮杂 [4.3.0] 壬烷的制备

[0283]



[0284] 使用 9- 氯甲基蒽代替苄氯通过实施例 1 所述的工序来制备实施例 2 的化合物。获得了呈黄色固体的产物。

[0285] C₂₂H₂₄N₂ 的元素分析 :

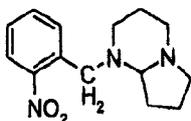
[0286] 计算值 :C83.50% H7.64% N8.85%

[0287] 实测值 :C83.00% H7.93% N8.73%

[0288] ^1H NMR(d_6 -DMSO) [ppm] :8.58(d, J = 8, 2 ArH) ;8.57(s, 1 ArH) ;8.08(d, J = 8, 2 ArH) ;7.55-7.45(m, 4 ArH) ;4.6(d, J = 15Hz, 1H PhCH₂N =), 4.25(1H, d, J = 15Hz, PhCH₂N =), 3.05-2.85(m, 3H), 2.7-2.9(m, 1H, H-C(6)), 2.3-1.6(m, 8H), 1.25-1.23(m, 1H)。。

[0289] 实施例 3 :5-(2'- 硝基苄基)-1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷的制备

[0290]

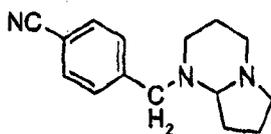


[0291] 在 350ml 磺化烧瓶内,将 2.80g 的 2,2,6,6- 四甲基哌啶 (19.8mmol) 加入到 2.50g 的 1,5- 二氮杂 [4.3.0] 壬烷 (如在 1.1 下制备) 在甲苯 (60ml) 中的溶液。然后,缓慢滴加在甲苯 (50ml) 中的 4.28g 2- 硝基苄溴 (19.8mmol), 再在室温下搅拌该溶液。在 17 小时之后,用 Hyflo 过滤反应混合物。滤液用水洗涤,再用硫酸镁干燥。过滤、蒸发溶剂和色谱法分析 (流动相 :9 : 1 丙酮 / 甲醇) 获得了呈褐色固体的 5-(2' 硝基苄基)-1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷 (3.66g, 71%)。

[0292] ^1H NMR(CDC1₃) [ppm] :7.82(2H, m, ArH), 7.50(1H, m, ArH), 7.30(1H, m, ArH), 4.11(d, J = 16Hz, 1H PhCH₂N =), 3.40(1H, d, J = 16Hz, PhCH₂N =), 3.06(m, 2H), 2.72(m, 1H), 2.53(m, 1H), 2.28-2.01(m, 2H) ;1.96-1.75(m, 4H) ;1.70-1.41(m, 2H) ;1.17(m, 1H)。

[0293] 实施例 4 :5-(4'- 氰基苄基)-1,5- 二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷的制备

[0294]



[0295] 在 1L 三颈烧瓶内,将 18.19g (0.09mol) 的 4-(溴甲基) 苄腈溶解在 480ml 的乙腈中,再将 12.44g (0.09mol) 的碳酸钾和一刮勺尖的碘化钾加入到该溶液中。所得悬浮液在

室温下在搅拌的同时与缓慢滴加的 11.4g(0.09mol) 的 1,5-二氮杂[4.3.0]壬烷(如在 1.1 下所述制备)混合。将反应混合物搅拌一整夜,然后过滤。用旋转蒸发器通过蒸馏脱除溶剂,获得了粘性褐色油。通过用叔丁基甲醚多次萃取该油,获得了呈无定形橙色固体的纯 5-(4'-氰基苄基)-1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烷。

[0296] $C_{15}H_{19}N_3$ 的元素分析:

[0297] 计算值:C74.65% H7.94% N17.41%

[0298] 实测值:C74.29% H8.00% N16.63%

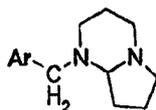
[0299] 1H NMR($CDCl_3$) [pDm]:7.61(d, $J = 10Hz$, 2 ArH, H-C(2') and H-C(6')) ;7.52(d, $J = 10Hz$, 2 ArH, H-C(3') and H-C(5')) ;3.94(d, $J = 15$, 1H PhCH₂N=), 3.17(d, $J = 15$, 1H PhCH₂N=), 3.15-3.05(m, 2H), 2.85-2.75(m, 1H, H-C(6)), 2.5-2.40(m, 1H); 2.35-2.215(m, 1H); 2.15-1.6(m, 7H); 1.5-1.4(m, 1H)。

[0300] 实施例 5 和 6

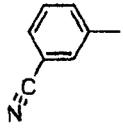
[0301] 以下实施例 5 和 6 使用实施例 4 所述的方法来进行,但使用相应芳烷基溴 R-Br 代替 4-(溴甲基)苄腈。在表 1 中再现了化合物和它们的物理数据。

[0302] 表 1

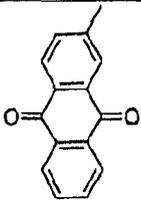
[0303]



[0304]

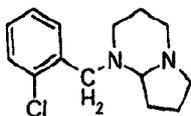
实施例	Ar	名称和分析数据 ¹ H NMR [ppm]/元素分析 [%]
5		5-(3'-硝基苄基)-1, 5-二氮杂双环 [4. 3. 0] 壬烷 橙色固体 ¹ H NMR (CDCl ₃): 7.7 (s, 1 ArH, H-C (2')); 7.63 (d, J=8 Hz, 1 ArH, H-C (4')); 7.52 (d, J=8 Hz, 1 ArH, H-C (6')); 7.40 (t, J=8 Hz, 1ArH, H-C (5')); 3.92 (d, J=15, 1 H PhCH ₂ N=), 3.14 (d, J=15, 1H PhCH ₂ N=), 3.15-3.05 (m, 2H), 2.85-2.75 (m, 1 H, H-C (6)), 2.5-2.45 (m, 1 H); 2.3-2.15 (m, 1 H); 2.1-1.6 (m, 7H); 1.55-1.45 (m, 1H) C ₁₅ H ₁₉ N ₃ 的元素分析: 计算值: C 74.65 H 7.94 N 17.41 实测值: C 74.43 H 7.95 N 17.41
6		5-(萘醌-2-基-甲基)-1, 5-二氮杂 [4. 3. 0]

[0305]

		壬烷 吸湿性橙色固体 ¹ H NMR (d ₆ -DMSO): 8.25-8.05 (m, 4 ArH); 7.95-7.9 (m, 2 ArH); 7.85-7.8 (m, 1 ArH); 3.93 (d, J=15, 1H PhCH ₂ N=), 3.42 (d, J=15, 1 H PhCH ₂ N=), 3.05-2.95 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1 H, H-C (6)), 2.6-2.5 (m, 1H); 2.2-1.9 (m, 4H); 1.75-1.5 (m, 43H); 1.4-1.35 (m, 1H)
--	---	--

[0306] 实施例 7:5-(2'-氯苄基)-1,5-二氮杂双环 [4. 3. 0] 壬烷的制备

[0307]



[0308] 在 250ml 三颈烧瓶中, 将 5g (0.04mol) 的 1,5-二氮杂双环 [4. 3. 0] 壬-5-烯溶解

在 100ml 的四氢呋喃中,再在室温下在搅拌下缓慢添加 6.48g (0.04mol) 的 2-氯苄氯。形成了无色悬浮液,搅拌过夜。然后过滤该悬浮液,洗涤通过过滤分离的盐,再将洗涤过的盐悬浮在 100ml 四氢呋喃中。将 0.76g (0.02mol) 的氢化铝锂分批加入到该悬浮液中。在添加完后,将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将它冷却到 0℃,再先后滴加 0.8g 的水,0.8g 的氢氧化钠 10% 溶液和 2.4g 的水。将所得悬浮液在室温下搅拌 30 分钟,然后过滤。滤饼用四氢呋喃洗涤,干燥合并的有机相,再用旋转蒸发仪浓缩。这样获得了 7.15g 的呈无色油的 5-(2-氯苄基)-1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷。

[0309] $C_{14}H_{19}ClN_2$ 的元素分析:

[0310] 计算值 :C67.05% H7.64% N11.17%

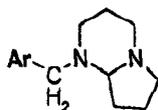
[0311] 实测值 :C66.95% H7.84% N10.90%

[0312] 1H NMR (d_6 -DMSO) [ppm] :7.51 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH(C(3'))), 7.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH(C(4'))), 7.35-7.25 (m, 3H, ArH), 3.79 (1H, d, $J = 15$ Hz, $PhCH_2N =$), 3.27 (1H, d, $J = 15$ Hz, $PhCH_2N =$), 3.0-2.9 (m, 2H), 2.8-2.7 (m, 1H) 2.6-2.5 (m, 1H), 2.2-2.1 (m, 2H); 2.10-1.3 (m, 6H)。

[0313] 实施例 8-13

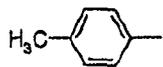
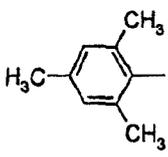
[0314] 以下实施例 8-13 用在实施例 7 中所述的方法来进行,在各种情况下使用相应的芳烷基氯 $Ar-CH_2-Cl$ 代替 2-氯苄基氯。在表 2 中列举了化合物和它们的物理数据。

[0315]

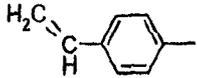
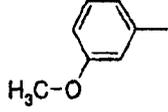


[0316] 表 2

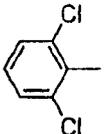
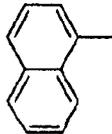
[0317]

实施例	Ar	名称和分析数据 ¹ H NMR [ppm]/元素分析 [%]
8		<p>5-(4'-甲基苄基)-1, 5-二氮杂双环[4.3.0]壬烷 无色晶体, m. p. 44°C ¹H NMR (d₆-DMSO): 7.16 和 7.09 (2 d, 各 2 H, C 上 ArH (2', 3', 5' 和 6')); 3.75 (d, J=15, 1H PhCH₂N=), 2.94 (d, J=15, 1 H PhCH₂N=), 3.0-2.9 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H, H-C (6)), 2.45-2.35 (m, 1H), 2.27 (s, 3H, CH₃-Ar); 2.2-2.15 (m, 1H); 2.05-1.85 (m, 2H), 1.8-1.55 (m, 5H) 和 1.4-1.3 (m, 1 H) C₁₅H₂₂N₂ 的元素分析: 计算值: C 78.21 H 9.63 N 12.16 实测值: C 78.11 H 9.68 N 12.04</p>
9		<p>5-(2', 4', 6'-三甲基苄基)-1, 5-二氮杂双环[4.3.0]壬烷 无色油 ¹H NMR (d₆-DMSO): 6.78 (s, 2 ArH C (3' 和 C (5'))); 3.62 (d, J=10, 1H PhCH₂N=), 3.11 (d, J=10, 1 H PhCH₂N=); 2.95-2.85 (m, 2H), 2.55-2.5 (m, 1H), 2.45-2.35 (m, 1 H, H-C (6)), 2.30 (s, 6H, CH₃-C (2') 和 CH₃-C (6')); 2.2-2.1 (m, 1 H); 2.18 (s, 3H, CH₃-C (4')); 2.05-1.95 (m, 1H) 1.85-1.45 (m, 6H); 1.4-1.3 (m, 1H) C₁₇H₂₆N₂ 的元素分析 计算值: C 79.02 H 10.14 N 10.84 实测值: C 78.25 H 10.26 N 10.47</p>

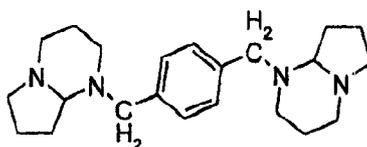
[0318]

实施例	Ar	名称和分析数据 ¹ H NMR [ppm]/元素分析 [%]
10		<p>5-(4'-乙烯基苄基)-1, 5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷 黄色油</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.41 (d, 2 ArH); 7.25 (d, 2 ArH); 6.69 (dxd, J_{trans}=15, J_{cis}=8, 1H, H-C (7')); 6.8 (d, J_{trans}=15, 1H H_{trans}-C (8')); 5.22 (d, J_{cis}=8, 1H, H_{cis}-C (8')); 3.76 (d, J=12, PhCH₂N=), 3.73 (s, 3H, CH₃O); 3.03 (d, J=10, 1H PhCH₂N=); 2.95-2.85 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H), 2.45- 2.35 (m, 1H, H-C (6)); 2.2-2.1 (m, 1H); 2.05-1.50 (m, 7H); 1.4-1.35 (m, 1 H)</p> <p>C₁₆H₂₂N₂ 的元素分析: 计算值: C 79.29 H 9.15 N 11.56 实测值: C 78.61 H 9.42 N 11.22</p>
11		<p>5-(3'-三甲基苄基)-1, 5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷 无色油</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.22 (t, 1 ArH C (5')); 6.86 (s, 1 ArH C (2')); 6.81 和 6.74 (每个 d, 2 ArH C (4') 和 C (6')); 3.76 (d, J=12, PhCH₂N=), 3.73 (s, 3H, CH₃O); 3.0 (d, J=10, 1 H PhCH₂N=); 2.95-2.85 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1H), 2.45- 2.35 (m, 1 H, H-C (6)); 2.2-2.1 (m, 1 H); 2.05-1.45 (m, 7H); 1.4-1.3 (m, 1 H)</p> <p>C₁₅H₂₂N₂O 的元素分析 计算值: C 73.13 H 9.00 N 11.37 实测值: C 72.96 H 9.09 N 10.71</p>

[0319]

实施例	Ar	名称和分析数据 ¹ H NMR [ppm]/元素分析 [%]
12		<p>5-(2', 3'-二氯苄基)-1, 5-二氮杂双环 [4.3.0]壬烷 无色晶体, m. p. 123°C</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.27 (d, J=10, 2 ArH C (3' 和 C5')); 7.12 (t, J=10, 1 ArH C (4')); 3.98 (d, J=15, 1H PhCH₂N=), 3.59 (d, J=15, 1H PhCH₂N=); 3.15-3.05 (m, 2H), 2.8-2.7 (m, 1H, H-C (6)), 2.55-2.5 (m, 1H), 2.3-2.2 (m, 1 H); 2.2-1.65 (m, 7H) 1.5-1.4 (m, 1H)</p> <p>C₁₄H₁₈Cl₂N₂ 的元素分析: 计算值: C 58.96 H 6.36 N 9.82 实测值: C 59.28 H 6.62 N 9.84</p>
13		<p>5-(萘-2-基-甲基)-1, 5-二氮杂双环 [4.3.0]壬烷 黄色晶体, m. p. 72°C</p> <p>¹H NMR (CDCl₃): 8.45 (d, 1 ArH); 7.83 (d, 1 ArH); 7.76 (d, 1 ArH); 7.55-7.45 (m, 3 ArH); 7.38 (m, 3 ArH); 4.43 (d, J=15, PhCH₂N=), 3.41 (d, J=10, 1H PhCH₂N=); 3.2-3.05 (m, 2H), 2.75-2.65 (m, 1 H), 2.50-2.45 (m, 1 H, H-C (6)); 2.3-2.2 (m, 1 H); 2.2-1.7 (m, 7H); 1.4-1.35 (m, 1H)</p> <p>C₁₈H₂₂N₂ 的元素分析: 计算值: C 81.16 H 8.32 N 10.52 实测值: C 80.98 H 8.48 N 10.34</p>

[0320] 实施例 14 :1,4-双(1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬基甲基)苯的制备
[0321]



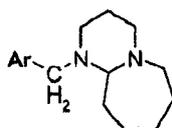
[0322] 该化合物通过实施例 7 所述的方法使用 0.5mol 当量的 1,4-二氯甲基苯作为芳烷基卤来制备。产物作为具有 110°C 的 m. p. 的无色固体获得。

[0323] ^1H NMR(CDCl_3) [ppm] :7.27 (AB 体系的信号, 4 ArH), 3.9 (2H, d, $J = 1\text{Hz}$, $\text{PhCH}_2\text{N} =$), 3.15-3.05 (m, 4H); 3.04 (2H, d, $J = 10\text{Hz}$, $\text{PhCH}_2\text{N} =$), 2.90-2.85 (m, 2H-) 2.4-2.35 (m, 2H, H-C(6) 和 H-C(6'')) ; 2.3-2.2 (m, 2H), 2.15-1.6 (m, 14 H) ; 1.5-1.45 (m, 2H)。

[0324] 实施例 15-17 :1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一烷 -8-基衍生物的制备

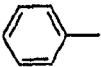
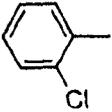
[0325] 在表 3 中所示的化合物通过实施例 7 所述的方法用 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7-烯作为胺代替 1,5-二氮杂 [4.3.0] 壬 -5-烯和使用在表中所列举的芳烷基氯 Ar-CH-Cl 来制备。

[0326]

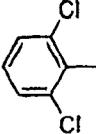


[0327] 表 3 :

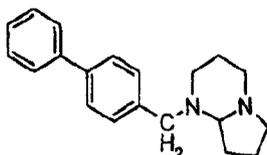
[0328]

实施例	Ar	名称和分析数据 ¹ H NMR [ppm]/元素分析 [%]
15		<p>8-苄基-1, 8-二氮杂双环[5. 4. 0]十一烷 无色油</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.3-7.15 (m, 5 ArH); 3.83 (d, J=15, 1 H PhCH₂N=), 3.3 (d, J=15, 1H PhCH₂N=); 3.3-3.25 (m, 1 H), 3.0-2.9 (m, 1 H), 2.75-2.65 (m, 1H, H-C (7)), 2.65-2.40 (m, 2H); 2.23 (m, 1 H); 1.95-1.85 (m, 1 H); 1.75-1.4 (m, 8 H) 1.35-1.25 (m, 1 H); 1.15-1.05 (m, 1H)</p> <p>C₁₆H₂₄N₂ 的元素分析: 计算值: C 78.64 H 9.90 N 11.46 实测值: C 78.16 H 10.22 N 11.29</p>
16		<p>8-(2'-氯苄基)-1, 8-二氮杂双环[5. 4. 0] 十一烷 无色油</p> <p>¹H NMR (d₆-DMSO): 7.55-7.45 (m, 1 ArH); 7.4-7.35 (m 1 ArH); 7.35-7.15 (m, 2 ArH); 3.9 (d, J=15, 1 H PhCH₂N=), 3.65-3.55 (m, 1H); 3.47 (d, J=15, 1H PhCH₂N=); 3.45-3.35 (m, 1 H), 2.95-2.85 (m, 2H), 2.7-2.65 (m, 1 H, H-C (7)), 2.6-2.40 (m, 2H); 2.23 (m, 1 H); 1.95-1.4 (m, 8 H) 1.3-1.25 (m, 1 H); 1.15-1.05 (m, 1H)</p> <p>C₁₆H₂₃ClN₂ 的元素分析: 计算值: C 68.92 H 8.31 N 10.05 实测值: C 68.56 H 8.61 N 9.65</p>

[0329]

实施例	Ar	名称和分析数据 ¹ H NMR [ppm]/元素分析 [%]
17		8-(2', 6'-二氯苄基)-1, 8-二氮杂双环 [5.4.0]十一烷 淡棕色固体, m. p. 86°C ¹ H NMR (CDCl ₃): 7.26 (d, J=7.5, 2 ArH, H-C (3') 和 H-C (5')); 7.14 (t, J=7.5, 1 ArH, H-C (4')); 4.13 (d, J=15, 1H PhCH ₂ N=), 3.77 (d, J=15, 1H PhCH ₂ N=); 3.45-3.35 (m, 1H); 3.05-2.95 (m, 1H), 2.95-2.85 (m, 1H, H-C (7)), 2.75-2.65 (m, 2H), 2.6-2.40 (m, 2H); 2.15-2.05 (m, 1H); 2.0-1.85 (m, 2H); 1.8-1.65 (m, 2H); 1.65-1.45 (m, 3H) 1.4-1.25 (m, 2H) C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ 的元素分析: 计算值: C 61.35 H 7.08 N 8.94 实测值: C 61.52 H 7.19 N 8.85

[0330] 实施例 18 :4-(二氮杂双环 [4.3.0] 壬基甲基)-1,1'-联苯的制备
[0331]



[0332] 该化合物通过实施例 7 所述的方法,使用 1.0mol 当量的 4-(氯甲基)-1,1'-联苯作为烷基卤化物来制备。该化合物作为黄色油获得。

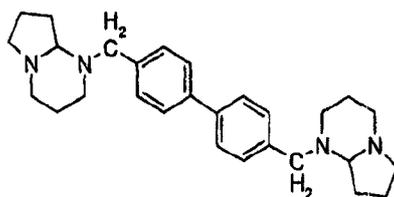
[0333] C₂₀H₂₄N₂ 的元素分析:

[0334] 计算值: C 82.15 H 8.27 N 9.58

[0335] 实测值: C 82.20 H 8.48 N 9.22

[0336] ¹H NMR (CDCl₃) [ppm]: 7.60-7.25 (9H, m, ArH), 3.95 (d, J = 15Hz, 1H ArCH₂N=), 3.10 (1H, d, J = 15Hz, ArCH₂N=), 3.15-3.05 (m, 2H), 2.90-2.85 (m, 1H, H-C(6)), 2.45-2.40 (m, 1H), 2.24 (q, J = 7.5, 1H); 2.15-1.95 (m, 2H), 1.95-1.55 (m, 5H); 1.47 (D with FS, J = 7.5; 1H)。

[0337] 实施例 19 :4,4'-双(二氮杂双环 [4.3.0] 壬基甲基)-1,1'-联苯的制备
[0338]

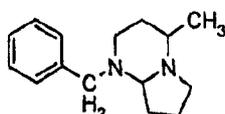


[0339] 该化合物通过实施例 7 所述的方法,使用 0.5mol 当量的 4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯作为烷基卤化物来制备。该固化产物作为黄色油获得,再通过硅胶上层析来纯化(洗脱剂:3:1 丙酮/甲醇)。

[0340] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ [ppm]: 7.55-7.15 (8H, m, ArH), 3.96 (d, $J = 15\text{Hz}$, 2H $\text{ArCH}_2\text{N} =$), 3.10 (2H, d, $J = 15\text{Hz}$, $\text{ArCH}_2\text{N} =$), 3.15-3.05 (m, 4H), 2.90-2.85 (m, 2H), 2.45-2.40 (m, 2H), 2.25 (q, $J = 7.5$, 2H); 2.20-2.00 (m, 4H), 2.00-1.55 (m, 10H); 1.48 (D with FS, $J = 7.5$; 2H)。

[0341] 实施例 20:5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烷的制备

[0342]



[0343] 20.1:3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙腈

[0344] 将 58.8g (1.2mol) 的氰化钠和 22.28g (0.12mol) 氯化苄基三甲基铵溶解在 360ml 的水中。此后滴加 181.03g (1.0mol) 的 2-[1,3]-二氧戊环-2-基-1-溴乙烷,再将反应混合物加热到 90°C。在 6 小时之后,将它冷却,用 400ml 水稀释,再用醚萃取。用硫酸镁干燥,蒸发溶剂,获得了 118.5g 的呈红色油的 3-[1,3]-二氧戊环-2-基丙腈,在没有进一步纯化的情况下在反应的下一步中使用。

[0345] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ [ppm]: 5.03 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H); 4.05-3.85 (m, 4H, 在二氧戊环环上的 H), 2.47 (t, $J = 7.5$, 2H-C(2)); 2.1-2.0 (m, 2H-C(3))。

[0346] IR(膜): 2230 cm^{-1} (腈)。

[0347] 20.2:3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙胺

[0348] 将 50.1g (1.32mol) 的氢化铝锂悬浮在 500ml 的乙醚中。向该悬浮液滴加 111.9g (0.88mol) 的 3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙腈的溶液。随后将该混合物在回流下加热 2.5 小时。在冷却之后,添加 50g 的水,50g 的 10% 氢氧化钠溶液和另外 150g 的水。然后过滤该混合物,滤液用氯化钙干燥,再浓缩。所得橙色油随后在减压下蒸馏(塔顶温度 = 46°C, $p = 0.016$ 毫巴)。这样获得了 68.4g 的 3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙胺。

[0349] $^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$ [ppm]: 4.88 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H); 4.00-3.80 (m, 4H, 在二氧戊环环上的 H), 2.73 (t, $J = 7.5$, 2H-C(2)); 1.75-1.65 (m, 2H); 1.65-1.50; 1.15 (宽信号, 2HN)。

[0350] 20.3:3-(3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙基氨基)丁腈

[0351] 在 200ml 圆底烧瓶内合并 49.85g (0.38mol) 的 3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙胺和 43.34g (0.646mol) 的丁烯腈,再在 100°C 下加热 72 小时。在冷却之后,褐色物质用乙酸乙酯稀释,再用水洗涤。有机相用碳酸钙干燥,再通过硅胶上过滤来纯化(洗脱剂:乙酸乙酯)。蒸发溶剂,获得了 69.8g 的呈红色液体的 3-(3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙基氨基)丁腈,它在没有进一步纯化的情况下在下一步中使用。

[0352] ^1H NMR(CDCl_3) [ppm] :4.88(t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H) ;4.05-3.80(m, 4H, 在二氧戊环环上的 H), 3.02(六重峰, 1H, H-C(3)) ;2.65(t, $J = 7.5$, 2H HC(6) ;5H), 2.44(d, $J = 7.5$;2H) ;1.75-1.5(m, 4H) ;1.25(d, $J = 7.5$, 3H CH_3 -C(3)) ;1.2(宽信号, 1H NH)。

[0353] IR(膜) :2240 cm^{-1} (腈)。

[0354] 20.4 :3-{3-([1,3]-二氧戊环-2-基)丙基氨基}-1-氨基丁烷

[0355] 在 1.5L 碘化烧瓶内, 将 10.7g(0.282mol) 的氯化铝锂悬浮在 620ml 的二乙醚中。然后, 缓慢滴加 55.9g(0.282mol) 的 3-(3-[1,3]-二氧戊环-2-基-丙基氨基)-丁腈在 210ml 二乙醚中的溶液。随后将混合物在 35°C 下加热 3 小时。在冷却到 0°C 之后, 小心地滴加 10.7g 的水, 10.7g 的 10% NaOH 和然后另外 32.1g 的水。用 Hyflo 过滤反应溶液, 以及在减压下浓缩。这样获得了 49.86g 的呈红色液体的 3-(3-([1,3]-二氧戊环-2-基)丙基氨基)-1-氨基丁烷, 它在没有进一步纯化的情况下在下一步中使用。

[0356] ^1H NMR(CDCl_3) [ppm] :4.88(t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H) ;4.05-3.85(m, 4H, 在二氧戊环环上的 H), 2.85-2.55(m, 5H), 1.75-1.4(m, 6H) ;1.45(宽信号, 3H ;2 HN(1), 1 HN(3)) ;1.7(d, $J = 7.5$, 3H CH_3 -C(3))。

[0357] 20.5 :2-甲基-1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷

[0358] 在 500ml 三颈烧瓶内, 将 41.08g(0.2mol) 的 3-{3-([1,3]-二氧戊环-2-基)丙基氨基}-1-氨基丁烷加入到 65g 的 33% 盐酸和 100ml 的水中, 将该混合物强力搅拌 3 小时。然后通过滴加 100ml 的 30% 氢氧化钠溶液来中和, 中和的溶液用 CH_2Cl_2 萃取。有机萃取物用碳酸钠干燥, 再浓缩, 这样获得了 27.54g 的红色液体。在高真空下蒸馏 (塔顶温度 = 34°C, $p = 0.006$ 毫巴), 获得了 15.87g 的呈无色油的 1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷。

[0359] ^1H NMR(CDCl_3) [ppm] :3.23(txd, $J = 7.5/3\text{Hz}$, 1H) ;3.12(dxd, $J = 10/5\text{Hz}$, 1H), 2.88(dxd, $J = 7.5/5\text{Hz}$ 1H), 2.73(txd, $J = 7.5/3\text{Hz}$, 1H) ;2.30-2.20(m, 1H) ;2.10-1.95(m, 2H), 1.70(m, 1H) ;1.65(m, 1H) ;1.55-1.40(m, 2H) ;1.35-1.20(m, 2H) ;1.12(d, $J = 7.5$, 3H CH_3 -C(2))。

[0360] 20.6 :5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷

[0361] 在 250ml 碘化烧瓶内加入在 40ml 甲苯中的 2.53g 的苄氯, 再添加 2.76g(0.02mol) 的碳酸钾。将所得悬浮液与 0.33g(0.002mol) 的碘化钾混合, 然后在搅拌下缓慢滴加 2.8g(0.02mol) 的 2-甲基-1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷在 10ml 甲苯中的溶液。该悬浮液此后在室温下搅拌 20 小时, 然后在回流下加热 2 小时。在冷却之后, 将反应溶液倒入水中, 水相用甲苯反复萃取。合并的有机相用碳酸钾干燥, 再浓缩。这样获得了橙红色油, 根据 ^1H NMR, 除了几种杂质以外, 它含有作为主产物的 5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷。

[0362] 为了进一步纯化, 该油在硅胶上用 3 : 1 丙酮 / 甲醇作为洗脱剂进行层析。将含有纯产物的收集级分浓缩之后获得了 2.36g 的呈浅黄色油的纯 5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬烷。

[0363] ^1H NMR(CDCl_3) [ppm] :7.35-7.15(5H, m, ArH), 3.94(d, $J = 15\text{Hz}$, 1H $\text{PhCH}_2\text{N} =$), 3.28(m, 1H) ;3.04(d, $J = 15\text{Hz}$, 1H, $\text{PhCH}_2\text{N} =$), 2.85-2.75(m, 1H, H-C(6)), 2.50-2.4(m, 1H) ;2.20-2.00(m, 3H) ;1.95-1.45(m, 6H), 1.12(d, $J = 7.53\text{Hz}$, CH_3 -C(2))。

[0364] 该结构通过质谱 ($\text{MH}^+ = 231$) 得到证实。

[0365] 实施例 21 :双组分透明涂料的固化

[0366] 21.1 :以异佛尔酮二异氰酸酯和丙烯酸 4- 羟丁酯为基础的聚氨酯丙烯酸酯的制备

[0367] 该反应在氮气氛下进行,其中所用所有工业化学品在没有进一步纯化的情况下使用。

[0368] 将 1566.8g(13.78mol 的 NCO) 的异佛尔酮二异氰酸酯,2.3g 的二月桂酸二丁基锡,2.3g 的 2,5- 二叔丁基对甲酚和 802.8g 的乙酸丁酯加入到装有冷凝器和滴加用装置的三颈烧瓶内。用干燥氮气在反应混合物中鼓泡,然后将温度缓慢升高到 60℃。添加 1987g(13.78mol) 的丙烯酸 4- 羟丁酯,再将反应溶液缓慢加温到 80℃。温度保持在 80℃,滴加装置用乙酸丁酯(86.6g) 冲洗。通过滴定剩余量的异氰酸酯来监控反应,当异氰酸酯含量少于 0.2% (基于固体) 时,反应结束。获得了具有以下物理性能的反应产物:

[0369] 丙烯酸 4- 羟丁酯的剩余量 :< 0.002%,基于固体 (HPLC 分析),

[0370] 颜色 :<<加德纳色标 1,

[0371] 粘度 :43cPas (20℃),

[0372] 固体 :79.3% (140℃,1 小时),

[0373] GPC 数据 (聚苯乙烯标准)Mn778, Mw796, d = 1.02。

[0374] 21.2 :丙二酸酯聚酯的制备

[0375] 该反应在氮气氛下进行,其中所用所有工业化学品在没有进一步纯化的情况下使用。

[0376] 在装有搅拌器和冷凝器的反应容器内,在回流下小心加热 1045g 的 1,5- 戊二醇,1377.4g 的丙二酸二乙酯和 242.1g 的二甲苯。反应混合物的最高温度是 196℃,在冷凝器顶部的温度保持在 79℃。这样,蒸馏出 862g 的乙醇,对应于 97.7% 的转化率。然后在 200℃ 的温度下在减压下除掉二甲苯。所得聚合物具有 98.6% 的固体,2710mPas 的粘度和 0.3mg KOH/g 的酸值 (基于固体)。Mn 是 1838, Mw 是 3186,以及色值是 175 (根据 APHA 标准) (American Public Health Association ;“雾度” 色值 ;ISO6271)。

[0377] 21.3 :光可聚合配制料的制备

[0378] 将如 21.1 和 21.2 中所述制备的两种树脂组分以 1 : 2.125 的重量比混合。然后,加入 0.5 份的 Byk306 (Byk Chemie) (10% 丙烯酸丁酯溶液)。还将在表 4 中列举的 0.5% 增感剂二苯甲酮,“BP” (Fluka) 或 2- 异丙基噻吨酮和 4- 异丙基噻吨酮的混合物,“ITX” (™ QUANTACURE ITX, Rahn AG) 和 2.5% 的引发剂加入到配制料中。

[0379] 反应性测试用干燥时间测量装置 (购自 Byk Gardner 的 Byk-Rekorder) 进行。针在平面玻璃板上以恒定速率拉引。使用具有 75 μ m 的缝隙高度的刮刀将含有光引发剂的配制料施涂于该玻璃板上。在测量过程中,测量装置使用距离 1m 的两个日光灯 (Original Hanau 40W001660) 进行曝光。第 1 阶段反映了各组分还没有互相反应的时间。随后,配制料开始凝胶化和固化。在表 4 的结果中用第 3 阶段表示的时间下,配制料的固化结束。达到各阶段所用的时间越短,配制料的反应性越高。测量时间在表 4 的标题为“第 1 阶段”和“第 3 阶段”的栏中列出。

[0380] 为了测试硬度和泛黄,使用具有 100 μ m 的缝隙高度的刮刀将配制料施涂于涂白色底漆的刨花板上。固化用 6TL40W/03 (Philips) 灯进行 24 小时。这之后测量 Konig 摆测

硬度 (DIN 53157) 和 CILAB 黄色值 b^* (DIN 6174)。所测得的摆测硬度在表 4 的“PH”栏中列举,黄色值在标题“ b^* ”的栏中提供。

[0381] 表 4

实施例的化合物	增感剂	第 1 阶段 [h]	第 3 阶段 [h]	PH[sec]	b^*
1	BP	2	4.5	49	3.9
2	BP	1	3.25	15	10.7
11	BP	2	5	27	3.9
13	BP	3	6.5	35	4.6
17	BP	3	6	32	4.2
4	ITX	0.25	0.5	57	7.4
5	ITX	0.5	0.75	45	6.9
7	ITX	0.5	0.75	48	6.7
9	ITX	0.25	0.5	43	7.1
10	ITX	1.75	2	50	6.4
14	ITX	0.5	0.75	48	7.4

[0382] BP = 二苯甲酮 ;ITX = 异丙基噻吨酮

[0383] 实施例 22 :双组分透明涂料的贮存稳定性的测定

[0384] 测定如在实施例 21 中所述的具有 2.5% 实施例 1 的光敏潜胺和 0.5% 二苯甲酮的双组分透明涂料的贮存稳定性。为此,将样品在黑暗中在室温下贮存 2 个月的时间。所测定的参数是粘度 (泊)。如果粘度在观测期内没有显著增高,该配制料被认为是贮存稳定的。在观测期内,所测得的样品是贮存稳定的。